

Der Hinweis auf schräg liegende Kristallschichten in linearem Polyäthylen, das im Röntgenkleinwinkelgebiet ein 4-Punktendiagramm zeigt, ist in Übereinstimmung mit dem früher mitgeteilten röntgenographischen Befund (23). Bei einseitig verstreutem Polyäthylenterephthalat (vgl. Abb. 12b) ist die Übereinstimmung aber weniger gut. Ich vermute, daß hierbei die Welligkeit der Lockerbereiche eine Rolle spielt. Zur Veranschaulichung dessen möge der folgende lichtoptische Modellversuch dienen. Obwohl die Struktur im konventionellen Sinn keinerlei Langperiode zeigt, treten im zugehörigen Beugungsbild doch „Langperiodeninterferenzen“ auf. Im Rahmen des Modells Abb. 15, in dem die Kettenenden gegebenenfalls durch Kettenrückfaltungen ersetzt werden können, bedeutet der Übergang von einem 4-Punkt- zu einem 2-Punktendiagramm, daß die Welligkeit der Lockerbereiche oder auch der Kristallschichten bei einer mechanischen Belastung abnimmt. Gleichzeitig muß bei einer Belastung die Dichte in Lockerbereichen entsprechend Abb. 15 sinken, da die Welligkeit dieser Lockerbereiche gerade auf dem Bestreben des Materials beruht, eine möglichst hohe Dichte zu erreichen. Der experimentell beobachtbare Übergang vom 4-Punkt- zum 2-Punktendiagramm bei gleichzeitigem Intensitätsanstieg ist mit Abb. 15 voll verträglich.

Prinzipiell anders liegen die Verhältnisse bei Lockerbereichen entsprechend Abb. 16. Bei einer mechanischen Belastung stellen sie sich zwar auch in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund quer zur Kettenrichtung ein, während die Dichte im Lockerbereich aber steigt und nicht wie bei Abb. 15 sinkt [vgl. hierzu (17)]. Die bisherigen röntgenographischen Untersuchungen, die allerdings noch nicht mit der notwendigen Sorgfalt durchgeführt worden sind, zeigen in diesem Fall keinen Anstieg der Streukraft.

K. Ueberreiter (Berlin-Dahlem):

Wir haben Polyester vernetzt und dabei gefunden, daß der Kristallisationsmechanismus sich am Gelpunkt zu ändern beginnt, indem beispielsweise die sonst beschleunigte Keimbildung von dort ab stark verzögert wird, so daß schließlich der normale Kristallisationsmechanismus durch Wachstumskeimbildung unmöglich wird. Die Kristallisation ist dann nur Primärbildung

ohne weiteres Wachstum. Wenn die Vernetzung nur noch kristalline Bezirke von geringerer als kritischer Größe gestaltet, hört die Kristallisation völlig auf.

A. Keller (Bristol, England):

I want to make a remark about polyethylene which has been crosslinked by irradiation. We find that crystallization certainly can take place even when irradiated by doses which are far beyond the gel point. However, crystallization proceeds more slowly.

K. Ueberreiter (Berlin-Dahlem):

Yes, but in this system you have crystallized materials which you radiate. So you actually fix the crystalline order. You can melt it of course and you recrystallize in the same way. But the material I mentioned has never been crystallized before.

K. A. Wolf (Heidelberg):

Most crosslinked polyesters with a close network but with large meshes you can crystallize. Often the crystallisation occurs slowly with retardation and you must wait for a day or for hours or also for weeks.

K. Ueberreiter (Berlin-Dahlem):

But it occurs only if you have a swollen system.

K. A. Wolf (Heidelberg):

No, by reason of the interaction between solvent and material you have no crystallinity in a completely swollen system. But an addition of a small portion of solvent can accelerate the crystallisation process.

D. Heinze (Ludwigshafen):

Wir haben Polyäthylen in der Schmelze vernetzt und dabei festgestellt, daß auch noch weit oberhalb des Gelpunktes Kristallisation auftritt. Der Gelpunkt liegt bei diesem Produkt etwa bei einer Dosis von 2 Mrad, die Kristallisation wird erst völlig unterbunden bei etwa 800–1000 Mrad, das entspricht bei linearem Polyäthylen etwa 30 Vernetzungen pro 1000 C-Atomen, bei verzweigtem Polyäthylen, in denen die Verzweigungen ja schon eine gewisse Kristallisationshemmung ausüben, etwa 20 Vernetzungen pro 1000 C-Atomen.

4.

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

Zusammenhänge zwischen der Kolloidstruktur kristalliner Hochpolymerer und ihrem Schmelz- und Rekristallisationsverhalten

Von E. W. Fischer

Mit 34 Abbildungen in 52 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen

(Eingegangen an 8. Juli 1967)

1. Charakteristische Erscheinungen beim Schmelzen von Hochpolymeren. Definitionen

Beim Erhitzen kristalliner Hochpolymerer wird im allgemeinen beobachtet, daß der Kristallisationsgrad α mit steigender Temperatur kontinuierlich abnimmt. Diesen Vorgang bezeichnet man als *partielles Schmelzen*. Er findet in einem Temperaturbereich statt,

dessen Ausdehnung und Lage sowohl von der chemischen Struktur der Makromoleküle als auch von der thermischen Vorgeschichte des Materials abhängt, vgl. Abb. 1. Das obere Ende des Schmelzbereiches wird als *Schmelzpunkt* bezeichnet.

Unterbricht man das Aufheizen bei einer Temperatur innerhalb des Schmelzbereiches, so findet man in den meisten Fällen, daß der

Kristallisationsgrad im Laufe der Zeit wieder ansteigt. Diesen Vorgang nennen wir *Rekristallisation*. Wegen der Überlagerung des partiellen Schmelzens und der Rekristallisationsvorgänge beobachtet man in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanter Temperatur zunächst eine Abnahme und nach längeren Zeiten eine Zunahme des Kristallisationsgrades. Als Beispiel ist in Abb. 2 die isotherme Änderung des spezifischen Volumens von Niederdruckpolyäthylen wiedergegeben.

Die am Beispiel der Abb. 1 und 2 dargestellten Vorgänge sind charakteristisch für das Verhalten der Hochpolymeren im

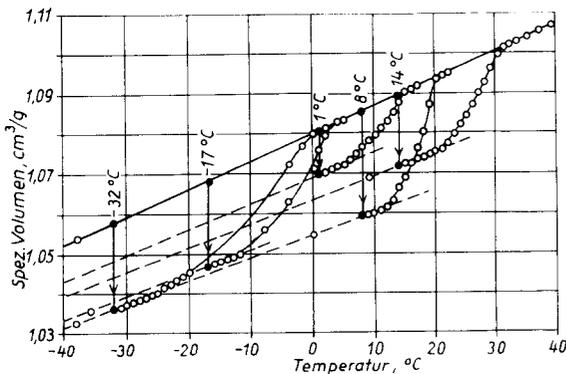


Abb. 1. Schmelzkurven von natürlichem Kautschuk, der bei den angegebenen Temperaturen kristallisiert worden war. Schmelzpunkt und Breite des Schmelzbereiches hängen von der Kristallisationstemperatur ab. [Nach Wood und Bekkedahl (4)]

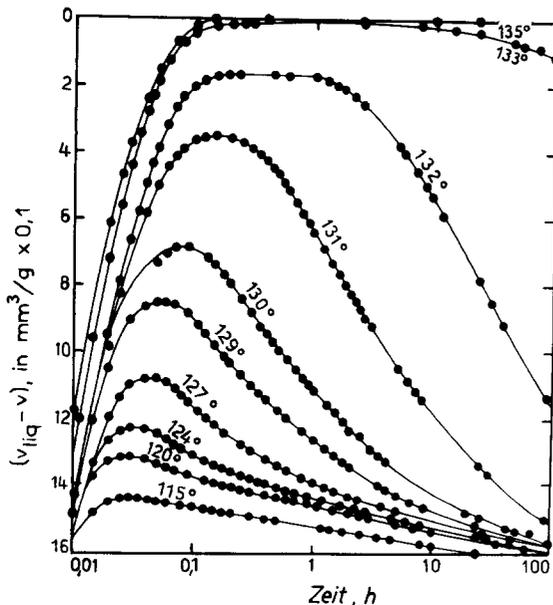


Abb. 2. Zeitabhängigkeit des spezifischen Volumens einer schmelzkristallisierten Polyäthylenprobe (Marlex 50), die bei verschiedenen Temperaturen getempert wurde. [Nach Kovacs u. Mitarb. (5)]

Schmelzbereich (1, 2, 3). Sie lassen erkennen, daß sich die kristallinen Hochpolymeren im allgemeinen nicht in einem Zustand befinden, der dem thermodynamischen Gleichgewicht dieser Systeme entspricht. So zeigt der Einfluß der Kristallisationsbedingungen auf das Schmelzverhalten, daß der Zustand der Polymeren vor dem Schmelzen von den Vorgängen beim Kristallisieren und von der Kinetik des Kristallisationsprozesses abhängt, vgl. Abb. 1. Beim Tempern, vgl. Abb. 2, gehen die Polymeren in einen thermodynamisch günstigeren Zustand über.

Diese für Polymere typischen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht treten sowohl bei Kettenmolekülen mit einheitlicher chemischer Struktur als auch in copolymeren Systemen auf. Für Homopolymere soll nach Flory (6, 7) bei genügend hohem Polymerisationsgrad nur eine einzige Temperatur existieren, bei der Kristall und Schmelze miteinander im Gleichgewicht stehen. Unterhalb dieses Gleichgewichtsschmelzpunktes ist nur das vollständig kristallisierte Polymere im thermodynamisch günstigsten Zustand. In der weitaus überwiegenden Mehrheit der Fälle lassen die Messungen jedoch erkennen, daß man von diesem durch die Florysche Theorie vorausgesagten Gleichgewichtszustand weit entfernt ist. Gleichgewichtsbetrachtungen sind daher nur von sehr begrenztem Wert für das Verständnis der Schmelz- und Rekristallisationsprozesse realer polymerer Systeme.

Ähnliches gilt auch für den Fall der Copolymeren. Hier ist zwar auch im thermodynamischen Gleichgewicht eine Abhängigkeit des Kristallisationsgrades α von der Temperatur zu erwarten (8), Rekristallisationsvorgänge sollten jedoch nicht auftreten. Das partielle Schmelzen wird bei den Copolymeren nach Flory (8) durch die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Konzentration an kristallisationsfähigen Sequenzen verschiedener Länge verursacht. Außerdem spielt auch die Kristallitgrößenverteilung eine Rolle, die durch die Verteilung der Länge dieser Sequenzen hervorgerufen wird. Es treten jedoch auch hier beträchtliche Abweichungen der beobachteten Kristallinitäten von den berechneten Gleichgewichtswerten auf.

Die Abhängigkeit des Schmelzverhaltens von den Kristallisationsbedingungen und die Abweichungen des Zustandes der polymeren Systeme vom thermodynamischen Gleichgewicht sind unmittelbare Folgen des Kettencharakters der kristallisierenden Einheiten

und der dadurch verursachten Besonderheiten des Kristallisationsvorganges. Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß man zu einem besseren Verständnis dieser Vorgänge gelangen kann, wenn man die morphologische Struktur der kristallinen Polymeren berücksichtigt. Insbesondere sind Größe, Gestalt und gegenseitige Anordnung der Kristallite von ausschlaggebender Bedeutung. Wir fassen diese Merkmale unter den Begriffen *Mikrostruktur* (9) oder *Kolloidstruktur* (10) zusammen, da die Abmessungen der Kristallite in den meisten Fällen im Bereich kolloidaler Dimensionen liegen. Dazu zählen wir ferner noch den strukturellen Zusammenhang der Kristallite mit den fehlgeordneten Bereichen zwischen den Kristalliten und die Struktur der Fehlstellen in den Kristalliten. Geeignete Methoden zur Untersuchung der in dieser Weise definierten Mikrostruktur sind vor allem die Elektronenmikroskopie und die Röntgenkleinwinkelstreuung.

Der Zusammenhang zwischen Kolloidstruktur und dem Schmelz- und Rekristallisationsverhalten wird im folgenden diskutiert werden. Andere Einflüsse, wie z. B. die chemische Uneinheitlichkeit oder die Molekulargewichtsverteilung, werden nur am Rande erwähnt werden. Ferner beschränken wir uns im wesentlichen auf gut kristallisierende Polymere, da nur in diesen Fällen genügend viele Kenntnisse über die Kolloidstruktur vorhanden sind¹⁾.

Im ersten Abschnitt diskutieren wir die Abhängigkeit des Schmelzpunktes T_m von der Kristallitgröße ζ und von den Kristallisationsbedingungen. Dabei lassen wir zunächst den Vorgang des partiellen Schmelzens außer acht, betrachten jedoch kurz den Einfluß des Molekulargewichtes und der chemischen Uneinheitlichkeit auf den Schmelzpunkt. Der zweite Abschnitt befaßt sich mit den Änderungen der Kolloidstruktur im Verlauf der Rekristallisation. Die dabei zu beobachtende Zunahme des Kristallisationsgrades kommt im allgemeinen durch Überlagerung verschiedenartiger Vorgänge zustande. Falls bei der Tempertemperatur bereits ein Teil der Kristallite aufgeschmolzen war, kann das geschmolzene Material im Laufe der Zeit wieder kristallisieren. Diesen Vorgang bezeichnen wir als eine *zweiphasige Neukristallisation*. Daneben gibt es auch eine Reihe von *einphasigen Rekristallisationsvorgängen*. Unter diesem Begriff fassen wir

¹⁾ Die Ergebnisse der morphologischen Untersuchungen bis 1963 sind von P. H. Geil (11) zusammengefaßt worden.

alle Vorgänge zusammen, bei denen sich die Kolloidstruktur ohne die Bildung einer homogenen, zusammenhängenden Schmelzphase ändert. Beispiele für Rekristallisationsprozesse sind das Ausheilen von Defektstellen und die Verbesserung der Kettenordnung in den Kristalliten, Orientierungsänderungen beim Tempern verstreckter Polymerer, Gitterumwandlungen, das isotherme Dickenwachstum der Kristalle und die Rückfaltung der gestreckten Ketten beim Tempern. In allen diesen Fällen müssen die Kettenmoleküle zwar unmittelbar während des Rekristallisationsprozesses eine Beweglichkeit besitzen, die derjenigen in der Schmelze nahe kommt oder entspricht, es bildet sich jedoch keine zusammenhängende Schmelzphase aus, die eine gewisse Zeit lang stabil ist. Die Geschwindigkeit des „Schmelzens“ und der Neukristallisation sind also derart, daß die beiden Vorgänge nicht voneinander getrennt werden können. Von den erwähnten Rekristallisationsprozessen werden vor allem das Dickenwachstum und die Kettenrückfaltung behandelt werden.

Der darauf folgende Abschnitt befaßt sich mit dem Zusammenhang zwischen Kolloidstruktur und partiellem Schmelzen. Es wird gezeigt, daß hierbei neben der Wirkung der Kristallitgrößenverteilung, der Molekulargewichtsverteilung und der chemischen Uneinheitlichkeit auch noch ein zusätzlicher Effekt eine wesentliche Rolle spielt, den wir als *Grenzflächenschmelzen* bezeichnen. Darunter verstehen wir das Anwachsen der Dicke der fehlgeordneten Grenzschichten zwischen den Kristalliten mit steigender Temperatur. Das Grenzflächenschmelzen läßt sich experimentell mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung nachweisen. Zur Deutung dieser Erscheinung wird davon ausgegangen, daß die Konformationsentropie der Kettensequenzen in den fehlgeordneten Grenzschichten nicht linear von der Länge dieser Sequenzen abhängt. Die Folgerungen dieser theoretischen Überlegungen werden kurz beschrieben.

2. Der Einfluß der Kolloidstruktur auf den Schmelzpunkt der Polymeren

2.1. Kristallitgröße und Schmelzpunkt

a) Beobachtungen an Einkristallen

Infolge des Einflusses der Grenzflächenenergie schmelzen kleinere Kristalle bei tieferen Temperaturen auf als größere. Für einen lamellenförmigen Kristall mit der Dicke ζ , dessen seitliche Abmessungen so

groß sind, daß man die Energie der lateralen Grenzflächen vernachlässigen kann, erhält man (12–16)

$$T_{\zeta} = T_m^0 \left(1 - \frac{2 \sigma_e}{\Delta H \zeta \rho_c} \right). \quad [1]$$

Hier bedeuten T_m^0 den Gleichgewichtschmelzpunkt des unendlich großen Kristalls, σ_e die spezifische Grenzflächenenergie, ΔH die spezifische Schmelzenthalpie und ρ_c die Dichte des Kristalliten.

Die Anwendung der Gl. [1] auf das Schmelzverhalten der Polymeren bringt eine Reihe von Schwierigkeiten mit sich: Erstens können Überhitzungserscheinungen auftreten, die einen höheren Schmelzpunkt T_m^0 vortäuschen (17–20), zweitens können während der Messung des Schmelzpunktes Rekristallisationsvorgänge stattfinden, die ein Anwachsen der ursprünglichen Kristallitgröße zur Folge haben, s. Abschn. 3, und drittens sind schließlich die in Gl. [1] auftretenden Größen in vielen Fällen schwierig zu bestimmen. Dies gilt vor allem für die Dicke ζ der Kristallite. Sie muß bekannt sein, um aus einer Auftragung des Schmelzpunktes T_{ζ} gegen $1/\zeta$ die meistens unbekanntenen Größen T_m^0 und σ_e berechnen zu können.

Die Schwierigkeit, die Kristallitgröße zu bestimmen, fällt weniger ins Gewicht, wenn man das Schmelzverhalten der aus Lösung kristallisierten sogenannten Einkristalle untersucht. Die Dicke der plättchenförmigen Kristalle kann man elektronenmikroskopisch oder mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung (11) oder auch mittels interferenzmikroskopischer Methoden (21, 22) ausmessen. Außerdem kann man bei den Einkristallen den zeitlichen Verlauf der Schmelz- und Rekristallisationsprozesse licht- oder elektronenmikroskopisch beobachten.

Als Beispiel ist in Abb. 3 der Schmelzpunkt von Polyäthylen-Einkristallen, die bei verschiedenen Temperaturen kristallisiert bzw. getempert worden waren, in Abhängigkeit von dem reziproken Wert der röntgenographisch gemessenen Langperiode dargestellt. Während für die Proben mit großer Langperiode näherungsweise der in Gl. [1] formulierte Zusammenhang gefunden wird, weichen die Meßpunkte für die Kristalle mit kleinerer Dicke erheblich von der theoretischen Geraden ab. Diese Abweichungen werden durch die Änderungen der Kristalldicke, die während der Messung des Schmelzpunktes stattfinden, verursacht, vgl. dazu auch die Messungen von *Peterlin* und *Meinel* (31).

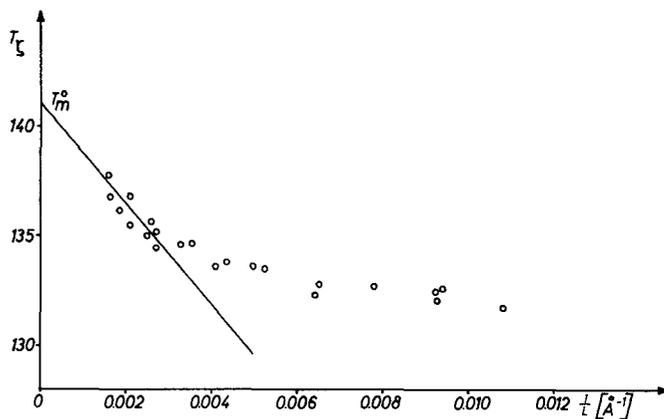


Abb. 3. Zusammenhang zwischen dem Schmelzpunkt T_{ζ} , gemessen mittels DTA, und dem reziproken Wert der röntgenographischen Langperiode L von verschiedenen getemperten Polyäthylen-Einkristallen (23).

Aus theoretischen Gründen ist der Wert der Grenzflächenenergie σ_e und damit auch der Schmelzpunkt T_{ζ} der unveränderten Polyäthylen-Einkristalle von besonderem Interesse. Man hat daher vielfach versucht, die während der Messung stattfindenden Rekristallisationsvorgänge zu verhindern. Häufig gelingt dies bereits durch eine Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeiten. *Wunderlich* u. Mitarb. (24) fanden z. B. mit dem Interferenzmikroskop bei Aufheizgeschwindigkeiten von 20 °C/min und darüber einen Schmelzpunkt von 123 °C für Kristalle, die bei 90 °C aus Xylol kristallisiert worden waren. Bei Kristallisation aus Tetrachloräthylen bei 81 °C ergab sich ein Wert von 118,5 °C. Eigene Messungen (22) bestätigten den Befund dieser Autoren. Je nach Kristallisationsbedingungen lagen die Werte der Schmelzpunkte für Polyäthylen-Wachstumsspiralen zwischen 119 und 124 °C.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Wachstumsspiralen, die nur aus wenigen Lamellen bestanden und sich daher interferenzmikroskopisch schwer untersuchen ließen, lieferten ähnliche Ergebnisse (22). Als Beispiel ist in Abb. 4a die elektronenmikroskopische Aufnahme eines Polyäthylenkristalls wiedergegeben, der bei 124,7 °C getempert und anschließend zur elektronenmikroskopischen Beobachtung abgeschreckt worden war. Die in dieser Abbildung auftretenden dünnen Lamellen erhält man auch bei der Kristallisation des Polyäthylens aus der Schmelze, so daß man annehmen muß, daß der Kristall bei der Tempertemperatur von etwa 125 °C bereits geschmolzen war. Die im Lichtmikroskop zu beobachtenden Formänderungen der Wachstumsspiralen, die zur Bestimmung des Schmelzpunktes dienen, werden also nicht durch einen Umkristallisationsprozeß hervorgerufen, wie man zunächst vermuten könnte. Voraussetzung für die Entstehung solcher Strukturen, von denen die Abb. 4a ein Beispiel gibt, ist eine genügend hohe Aufheizgeschwindigkeit. Anderenfalls kann auch die bekannte löcherige Struktur beobachtet werden,

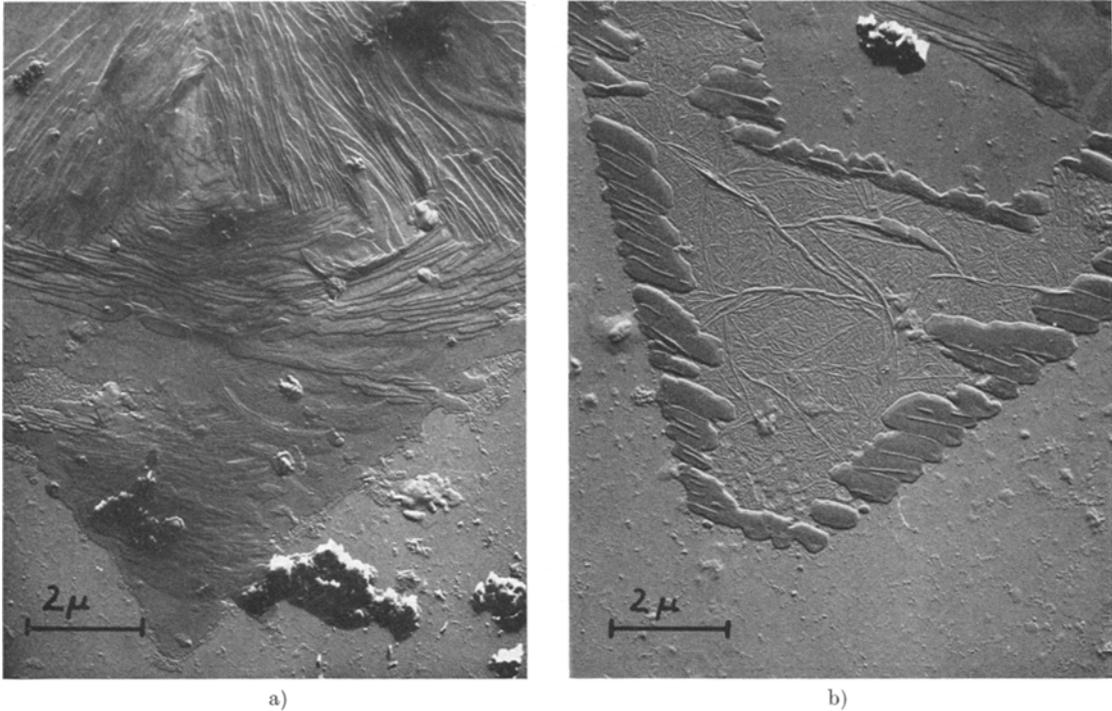


Abb. 4a und b. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Polyäthylen-Kristallen, die bei ca. 125 °C 6 min lang getempert und anschließend abgeschreckt worden waren (22)

die mit dem Dickenwachstum der Kristalle in Verbindung gebracht wurde (25, 26). Besonders anzumerken ist, daß sich nicht alle Lamellen ein und desselben Präparates beim Tempern in der gleichen Weise verhalten. Selbst innerhalb einer Lamelle können beträchtliche Unterschiede gefunden werden. So zeigt z. B. die Abb. 4b einen Kristall, dessen Rand sich verdickt hat, während die Mitte unverändert geblieben ist. Dazwischen sieht man eine fibrilläre Struktur, die darauf hindeutet, daß das Polyäthylen an dieser Stelle völlig geschmolzen war.

Um den wahren Schmelzpunkt der Kristalle messen zu können, kann man auch versuchen, das Dickenwachstum der Kristalle durch andere Maßnahmen zu verhindern.

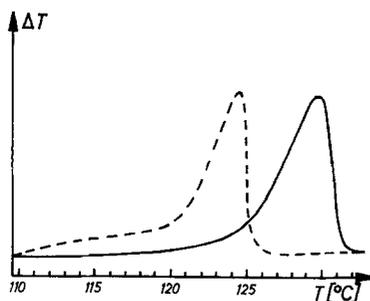


Abb. 5. DTA-Kurven von Polyäthylen-Einkristallen, die bei 70 °C hergestellt worden sind. Die ausgezogene Kurve gibt das Verhalten der unbehandelten Kristalle wieder, die gestrichelte Kurve ergab sich nach Bestrahlung mit 26 Mrad. [Nach Bair, Huseby und Salovey (28)]

Hierzu bietet sich die Bestrahlung mit schnellen Elektronen an, durch die die Kettenmoleküle in den amorphen Grenzschichten der Kristalle miteinander vernetzt werden. Die Versuche ergaben, daß schon durch Bestrahlung mit relativ niedrigen Dosen weitgehende Änderungen des Schmelzverhaltens erreicht werden können (27-29). Als Beispiel zeigt die Abb. 5 DTA-Kurven von bestrahlten und unbestrahlten Einkristallen. Der Schmelzpunkt der bestrahlten Probe stimmt etwa mit den lichtoptisch gefundenen Werten überein. Ähnliche Untersuchungen liegen auch an Polybuten-Einkristallen vor (30).

Wie eben schon ausgeführt wurde, erfaßt man im DTA-Versuch bei niedrigen Aufheizgeschwindigkeiten (2° oder 10°/min) im allgemeinen nur das Schmelzen der bereits umkristallisierten Proben. Interessanterweise erhält man jedoch bei manchen Polyäthylen-Einkristallen auch endotherme Maxima, die in der Nähe der lichtoptisch gemessenen Schmelzpunkte (120-125 °C) liegen (27, 32), vgl. Abb. 6a (33). Dies trifft vor allem für Kristalle zu, die bei relativ hohen Temperaturen aus Fraktionen hergestellt worden sind. Offensichtlich geht bei solchen Proben das Dickenwachstum nur sehr langsam vonstatten oder es setzt erst bei höheren

Temperaturen ein. Daher gelingt es im DTA-Versuch, die Kristalle ohne vorhergehende Strukturänderungen aufzuschmelzen. Tempert man solche Kristalle bei 128 °C, also kurz oberhalb der Temperatur des ersten Schmelzmaximums, so verschwindet dieses nahezu vollständig, vgl. Abb. 6a.

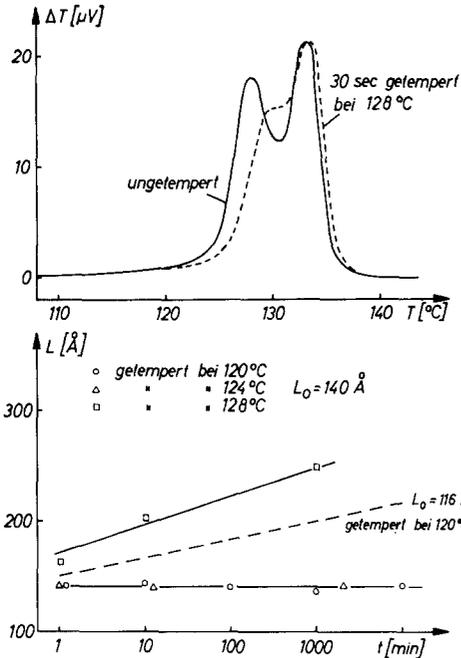


Abb. 6a. DTA-Kurven von Einkristallen aus fraktioniertem Polyäthylen ($M_n \approx 40000$), kristallisiert bei 90 °C aus Xylol. Durch das Tempern bei 128 °C verschwindet das bei niedrigeren Temperaturen gelegene Maximum (33)

Abb. 6b. Zeitabhängigkeit der Langperiode der gleichen Einkristalle. Beim Tempern bis zu 124 °C ändert sich die Langperiode dieser Kristalle nicht

In bezug auf das bei höheren Temperaturen (ca. 132 °C) liegende zweite Maximum erhebt sich die Frage, ob es durch das Aufschmelzen solcher Kristalle entsteht, die sich aus dem vorher geschmolzenen Material neu gebildet haben. Die bisherigen Versuche lassen vermuten, daß dies nicht der Fall ist (33). Es mag sein, daß Inhomogenitäten innerhalb der Kristalle, wie sie sich z. B. in Abb. 4 ausdrücken, hierbei eine Rolle spielen. Im Zusammenhang mit dem in nächsten Abschnitt zu besprechenden Dickenwachstum der Kristalle muß darauf hingewiesen werden, daß die Kristalle, deren DTA-Kurven bei der verwendeten Aufheizgeschwindigkeit zwei Maxima aufweisen, ein ungewöhnliches Verhalten der Langperiode zeigen. Während das Langperiodenwachstum normalerweise bei Temperaturen zwischen 100 und 110 °C einsetzt,

wurde hier beobachtet, daß selbst bei 124 °C noch keine Änderung der Langperiode erfolgte, vgl. Abb. 6b. Man ist also nicht berechtigt, daß Auftreten zweier Maxima mit dem Langperiodenwachstum in Verbindung zu bringen, wie es von *Mandelkern* und *Allou* (32) getan wurde.

Bei Polyoxymethylen-Einkristallen beobachtet man ebenfalls zwei endotherme Maxima (34, 35). Das bei niedrigeren Temperaturen liegende Maximum soll durch das Schmelzen der ursprünglichen Kristalle verursacht sein. Auch in diesem Falle bleibt die Langperiode beim Tempern bis zu Temperaturen von etwa 175 °C konstant.

Wir wenden uns nun wieder dem durch Gl. [1] beschriebenen Zusammenhang zwischen Kristallitgröße ζ und Schmelzpunkt T_s zu. Eliminiert man in der oben beschriebenen Weise alle Rekristallisationseffekte, so läßt sich Gl. [1] auch auf das Schmelzen der Einkristalle aus Polymeren anwenden. Verschiedene Autoren (23, 24, 29, 36) finden dann in ziemlich guter Übereinstimmung für die spezifische Grenzflächenenergie σ_e der Polyäthylen-Einkristalle Werte zwischen 70 bis 80 erg/cm². Dabei wird für die Berechnung von σ_e in Gl. [1] ein Wert der Schmelzwärme von 70 cal/g eingesetzt. Diese Größe wurde von mehreren Autoren in sehr guter Übereinstimmung durch Extrapolation zum Kristallisationsgrad $\alpha = 1$ erhalten (36–39). Für Polyoxymethylenkristalle erhält man für die Grenzflächenenergie einen Wert von 37 erg/cm² (34).

Mit Hilfe der Gl. [1] läßt sich bei genügend hoher Verdünnung auch die Temperatur $T_{s,L}$ berechnen, bei der ein Kristall der Dicke ζ in Lösung geht. Dann ist für T_m^0 der Wert der Lösungstemperatur T_L^0 für einen unendlich großen Kristall einzusetzen. Ferner bedeutet dann ΔH die spezifische Lösungswärme, die jedoch von der spezifischen Schmelzwärme nur geringfügig abweicht. Aus Lösungsversuchen an Polyäthylen-Einkristallen wurden Werte für die Grenzflächenenergie σ_e ermittelt, die mit den im vorherigen Absatz zitierten Werten übereinstimmen (22, 39), während nach *Blackadder* und *Schleinitz* (40) σ_e kleiner als 20 erg/cm² sein soll. Es ist jedoch anzunehmen, daß die bei der Berechnung von σ_e zugrundegelegten Lösungstemperaturen $T_{s,L}$ mit zu niedriger Aufheizrate gemessen wurden, so daß Rekristallisation stattfand. Als Folge davon wird auch ein zu niedriger Gleichgewichtslösungspunkt T_L^0 für einen unendlich großen Kristall gefunden.

b) Messungen an schmelzkristallisierten Polymeren

Wie bereits erwähnt wurde, ist die Anwendung der Gl. [1] auf schmelzkristallisierte Polymere mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Sie werden vor allem dadurch verursacht, daß sich die Kristallitdicken ζ

nur schwer und ungenau bestimmen lassen. Prinzipiell kann man zwar die mittlere Kristalldicke mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung messen, indem man von einem Modell ausgeht, das aus übereinander geschichteten lamellaren Kristalliten der Dicke ζ mit dazwischenliegenden amorphen Schichten besteht (9). Die mittlere Kristallitdicke ergibt sich dann aus

$$\zeta = \alpha_v L = \alpha \frac{\rho}{\rho_c} L, \quad [2]$$

wobei α_v den Volumen-Kristallisationsgrad und L den mittleren Schwerpunktabstand der Kristallite, die sogenannte Langperiode, bedeuten, vgl. dazu auch Gl. [13]. Als Folge der großen Schwankungen in den Abständen zwischen den Kristalliten treten jedoch in den Röntgenkleinwinkelstreuendiagrammen häufig nur sehr schwach ausgebildete Intensitätsmaxima auf. Wird aus ihrer Lage mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung die Langperiode L ermittelt, so können hier Fehler bis zu 30% auftreten. Bei Aufnahmen mit einer Spaltkamera ist weiterhin die „Verschmierung“ zu berücksichtigen, die durch die Überlagerung der von den einzelnen Punkten der Probe gestreuten Intensitäten verursacht wird. Sie kann bei der Bestimmung der Langperiode Fehler bis zu 20% hervorrufen. Alle diese Gründe führen zu einer erheblichen Unsicherheit bei der Bestimmung der Kristallitgröße. Daher ist auch die Zuordnung der röntgenographisch bestimmten Größen zu den elektronenmikroskopisch beobachteten Strukturen nur in wenigen Fällen möglich (41), im Gegensatz zu den Beobachtungen an den Einkristallen, bei denen die elektronen-

mikroskopisch gemessene Dicke der Lamellen im allgemeinen sehr gut mit der röntgenographisch gefundenen Langperiode übereinstimmt.

Eine zusätzliche Schwierigkeit entsteht dadurch, daß in den Röntgenkleinwinkelstreu曲ven häufig zwei verschiedene Maxima auftreten, die nicht als erste und zweite Ordnung ein und derselben Periode gedeutet werden können, wenn man die Lage der Maxima mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung auswertet. Dieser Befund kann einmal durch eine unsymmetrische Verteilungsfunktion der Kristallitabstände bzw. der Kristallitdicken verursacht werden (42), andererseits aber auch dadurch, daß mehrere, morphologisch unterschiedliche Strukturen vorliegen. Das letztere wurde von Anderson (43) auf Grund seiner elektronenmikroskopischen Untersuchungen angenommen.

Brown und Eby (44) haben versuchsweise beide Maxima, die in den Kleinwinkelstreuendiagrammen von verschiedenen kristallisierten Polyäthylenproben auftraten, mit Hilfe der Gl. [1] ausgewertet. Dabei ergab sich für beide Langperioden ein linearer Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt und Reziprokwert der Langperiode. Die Grenzflächenenergien, die aus dieser Auftragung berechnet werden konnten, betrugen 144 bzw. 56 erg/cm² für die größere bzw. kleinere Langperiode. Ähnliche Messungen wurden von Fujiwara und Yoshida (45) durchgeführt. Sie fanden einen Wert der Grenzflächenenergie von 127 erg/cm².

Ein wichtiger Beitrag zur Klärung dieses Problems wurde von Illers und Hendus (46)

Tab. 1. Zum Vergleich der aus Röntgenmessungen und aus Abbauprobieren ermittelten Kristallitgrößen [Nach Illers und Hendus (46)]

Probe Nr. *)	Kristallisationsbedingungen	Kristallinität vor dem Abbau	Röntgenperiode L_1 vor dem Abbau (Å)	Molgewicht nach dem Abbau \bar{M}_w	Kristallitgröße (Å) in Kettenrichtung	
					$L_1 \cdot \alpha$	aus \bar{M}_w
1	schnell aus der Schmelze abgekühlt	0,44	165	$6,5 \cdot 10^3$	72	69
3	schnell aus der Schmelze abgekühlt	0,68	256	$1,8 \cdot 10^3$	174	163
4	Probe 3, 10 min bei 125 °C getempert	0,80	310	$2,6 \cdot 10^3$	248	236
5	Probe 3, 2 Tage bei 130 °C getempert	0,86	417	$3,4 \cdot 10^3$	359	309
6	Probe 3, 14 Tage bei 130 °C getempert	0,89	492	$4,5 \cdot 10^3$	438	409
7	bei 200 °C u. 3350 atm kristallisiert	$\sim 0,85$ u. $\sim 1,00$	410 und $\sim 10^3 - 10^4$ (**)	$4 \cdot 10^3$ und $1,5 \cdot 10^4$	350 u. $\sim 10^3 - 10^4$	363 u. 1360

*) Probe 1: Hochdruckpolyäthylen Lupolen @ 1810 H, Proben 3—7: Niederdruckpolyäthylen Lupolen @ 6011 H.

**) Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt.

geliefert, die versucht haben, die Kristallitdicke durch Abbau der amorphen Bereiche mit Salpetersäure zu bestimmen. Bei der Behandlung von Polyäthylen mit konz. HNO_3 werden bevorzugt die Kettenstücke in den nichtkristallisierten Bereichen zerstört (47), und die Versuche an Einkristallen haben ergeben, daß ein enger Zusammenhang zwischen Kristallitdicke und dem Molekulargewicht nach dem Salpetersäureabbau besteht (48, 49). In Tab. 1 sind einige der von *Illers* und *Hendus* (46) gefundenen Werte zusammengestellt. Die Kristallitdicke wurde einmal aus der röntgenographisch bestimmten Langperiode und aus den kalorimetrisch gemessenen Kristallisationsgraden nach Gl. [2] berechnet, zum anderen wurde sie aus den osmometrisch und gelchromatographisch gemessenen Molekulargewichten nach dem Abbau bestimmt. Zwischen diesen beiden Werten ergibt sich eine gute Übereinstimmung, wenn man für die Langperiode das bei kleineren Winkeln liegende Maximum der Röntgenstreuurve zugrunde legt.

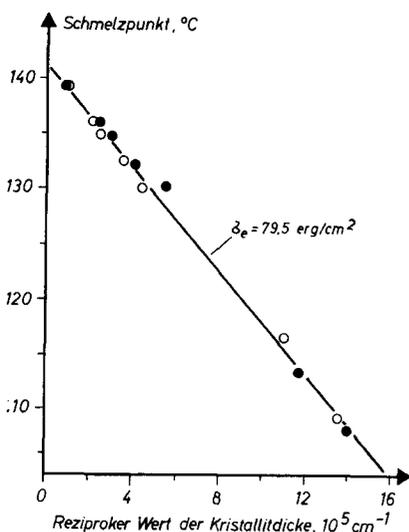


Abb. 7. Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt T_m und dem reziproken Wert der Kristallitdicke ξ für schmelzkristallisiertes Polyäthylen. Der Schmelzpunkt wurde mit der DSC-Methode bestimmt. Die Kristallitdicke ξ wurde aus der röntgenographisch ermittelten Langperiode L_1 und aus dem Kristallisationsgrad α berechnet. ● gemessen an unbehandelten Proben, ○ gemessen nach dem Abbau der Proben in konz. HNO_3 . [Nach *Illers* u. *Hendus* (29)]

Mit den auf diese Weise ermittelten Kristallitdicken läßt sich der in Gl. [1] formulierte Zusammenhang mit dem Schmelzpunkt T_m quantitativ überprüfen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 7 dargestellt. Es ergibt sich eine Grenzflächenenergie von ca. 80 erg/cm^2 , die

gut mit den bereits zitierten Werten übereinstimmt, die an Einkristallen gemessen wurden.

In manchen Fällen lassen sich den verschiedenen Maxima im Kleinwinkeldiagramm auch unterschiedliche Maxima in den Schmelzkurven zuordnen. Eigene Untersuchungen (33) zeigten z. B., daß die in den DTA-Thermogrammen von getemperten schmelzkristallisierten Proben auftretenden zwei Maxima durch das Schmelzen von verschiedenen Kristallitsorten hervorgerufen werden, die sich durch zwei verschiedene Langperioden charakterisieren lassen.

Erwähnt sei schließlich noch der Fall der verstreckten Polymeren. Hier sind die Zusammenhänge zwischen der Kolloidstruktur und dem Schmelzverhalten wesentlich komplizierter als bei den Einkristallen und beim schmelzkristallisierten Material, so daß man keinen einfachen Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt und Kristallitgröße finden kann. *Peterlin* und *Meinel* (50) stellten fest, daß der Schmelzpunkt mit zunehmendem Verstreckgrad etwa linear ansteigt. Die zugehörige Langperiode ändert sich jedoch nicht in demselben Verhältnis, sondern nimmt nur geringfügig zu. Eigene Untersuchungen (51) ließen erkennen, daß der Schmelzpunkt durch das Tempern der Proben nur geringfügig zunahm, obwohl die Langperiode um den Faktor Zwei anwuchs. Zur Deutung dieses Verhaltens wurde angenommen, daß der beim Aufschmelzen ablaufende makroskopische Schrumpfprozeß mit einer Zerstörung des kristallin-amorphen Gefüges verbunden ist.

c) Kristalle aus gestreckten Ketten

Von besonderem Interesse für das Verständnis des Zusammenhanges zwischen Kolloidstruktur und Schmelzverhalten sind die Untersuchungen an den sogenannten "extended chain"-Kristallen, bei denen die Dicke der Kristalle in Kettenrichtung in derselben Größenordnung wie die Länge der Moleküle liegt. Bei relativ niedermolekularem Polyäthylen bis zu Molekulargewichten von etwa 12000 kann man solche Kristalle unter Atmosphärendruck durch Kristallisation über genügend lange Zeiten bei hinreichend hohen Temperaturen herstellen (43, 52). Höhermolekulares Polyäthylen läßt sich dagegen nur durch Anwendung hoher Drucke während der Kristallisation in diese Form überführen (53, 54). Die Messungen der physikalischen Eigenschaften dieser aus gestreckten Ketten aufgebauten Kristalle sind von besonderer Bedeutung, da diese Proben nahezu vollständig kristallisiert sind und infolgedessen zur experimentellen Bestim-

mung der Röntgendichte, des Gleichgewichtsschmelzpunktes und der spezifischen Schmelzenthalpie der kristallinen Phase herangezogen werden können (55). Zu beachten ist allerdings, daß bei der Bestimmung des Schmelzpunktes Überhitzungserscheinungen auftreten können, auf die bereits hingewiesen wurde.

In Tab. 2 sind einige von *Wunderlich* u. Mitarb. (17-19, 56) angegebenen Werte des Schmelzpunktes von Kristallen aus gestreckten Ketten aufgeführt. Die Autoren nehmen an, daß die ersten drei Werte dicht am Gleichgewichtsschmelzpunkt T_m^0 dieser Polymeren für unendlich lange Ketten liegen, während der Wert für Polycaprolactam wegen des niedrigen Molekulargewichtes etwas zu tief liegen kann.

Tab. 2. Schmelzpunkte der „extended chain“-Kristalle verschiedener Polymerer.
(Nach *Wunderlich* u. Mitarb.)

Polymer:	Schmelzpunkt in °C:
Polyäthylen	141,4
Polytetrafluoräthylen	327,0
Polyoxymethylen	182,5
Polycaprolactam	228

Es ist jedoch noch nicht geklärt, inwieweit die in Tab. 2 angegebenen Werte mit den Gleichgewichtsschmelzpunkten dieser Polymeren übereinstimmen. Für das Polyäthylen liefert eine Extrapolationsformel von *Flory* und *Vrij* (59), auf die wir später noch eingehen werden, einen Gleichgewichtsschmelzpunkt von 145,5 °C, vgl. Abb. 9. Daher wurde angezweifelt, ob die unter hohen Drucken kristallisierten Proben tatsächlich aus Kristallen mit gestreckten Ketten bestehen (57, 58). Ähnliche Schwierigkeiten ergeben sich in bezug auf den Schmelzpunkt des Polyoxymethylens. Von *Carter* und *Baer* (34) wurde ein Wert 210 ± 10 °C angegeben, der durch Extrapolation aus der Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Kristalldicke gewonnen wurde. *Jaffé* und *Wunderlich* (19) erhalten dagegen durch Extrapolation zur Aufheizrate Null einen Wert von 182 °C. Sie nehmen an, daß höhere Schmelzpunkte, die bei größeren Aufheizgeschwindigkeiten gemessen wurden, durch Überhitzungserscheinungen vorgetäuscht werden. Eigene Untersuchungen (60) an strahlungspolymerisiertem Polytrioxan haben jedoch gezeigt, daß sich beim Tempern unterhalb des Schmelzpunktes aus den „extended chain“-Kristallen lamellenförmige

Kristalle bilden, die einen Schmelzpunkt von 187 °C besitzen. Bei niedrigen Aufheizgeschwindigkeiten tritt diese Umkristallisation ganz sicher auf, so daß die von *Jaffé* und *Wunderlich* vorgenommene Extrapolation nicht zulässig ist.

Wie *Wunderlich* u. Mitarb. (61) vermuten, lassen sich Kristalle mit gestreckten Ketten auch dadurch erzeugen, daß man Polymerisation und Kristallisation gleichzeitig ablaufen läßt. Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung solcher Kristalle besteht in der Methode der „Rührkristallisation“, wie sie von *Pennings* und *Kiel* (62) durchgeführt wurde. Die erhaltenen fibrillären Kristalle zeigen ebenfalls Überhitzungserscheinungen (63, 64) und einen höheren Schmelzpunkt als das mit der normalen Methode aus verdünnter Lösung kristallisierte Material.

2.2. Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt und Kristallisationstemperatur

Wegen der oben beschriebenen Schwierigkeiten, die Kristallitdicke ζ in massiven, aus der Schmelze kristallisierten Polymeren zu bestimmen, hat man sich häufig darauf beschränkt, den Zusammenhang zwischen der Schmelz- und der Kristallisationstemperatur zu untersuchen. Die schon lange bekannte Erscheinung, daß der Schmelzpunkt mit zunehmender Kristallisationstemperatur ansteigt, vgl. Abb. 1, läßt sich nämlich darauf zurückführen, daß die Kristallitgröße von der Kristallisationstemperatur abhängt. *Hoffman* und *Weeks* (65) haben diese Zusammenhänge näher untersucht. Sie gehen dabei von einer von *Lauritzen* und *Hoffmann* (66) entwickelten Theorie aus, nach der die Dicke ζ der lamellaren Kristallite näherungsweise durch die Größe ζ^* des kritischen Keimes gegeben ist:

$$\zeta \approx \zeta^* = \frac{4 \sigma_e}{\Delta G_v} = \frac{4 \sigma_e T_m^0}{\Delta H \rho_c (T_m^0 - T_c)} \quad [3]$$

Hierbei bedeuten T_c die Kristallisationstemperatur und ΔG_v die Differenz der freien Enthalpien zwischen Kristall und Schmelze bei dieser Temperatur. Setzt man die kritische Keimgröße ζ^* in Gl. [1] ein, so erhält man

$$T_{\zeta^*} = \frac{1}{2} (T_m^0 + T_c) \quad [4]$$

Man sollte also erwarten, daß der beobachtete Schmelzpunkt T_m der Kristallite in der Mitte des Intervalls zwischen Gleichgewichtsschmelzpunkt T_m^0 und Kristallisationstemperatur T_c liegt. In den meisten Fällen ist der Gleichgewichtsschmelzpunkt T_m^0 jedoch nicht bekannt. Dann kann die Gl. [4] dazu verwendet werden, T_m^0 durch Extrapolation der

gemessenen Daten zu bestimmen. Nähert sich nämlich die Kristallisationstemperatur T_c dem Gleichgewichtsschmelzpunkt T_m^0 an, so gilt nach Gl. [3] $T_m \approx T_c \approx T_m^0$, vgl. Abb. 8.

Der auf Grund dieser Überlegungen zu erwartende Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt T_m und Kristallisationstemperatur T_c wurde experimentell bestätigt. Dabei muß man jedoch noch berücksichtigen, daß die für das obere Ende des Schmelzbereiches maßgebliche Kristalldicke ζ um einen Faktor β von den kritischen Keimlängen ζ^* verschieden sein kann. An Stelle der Gl. [4] erhält man dann die Beziehung

$$T_{m,\zeta} = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) + \frac{T_c}{2\beta}. \quad [5]$$

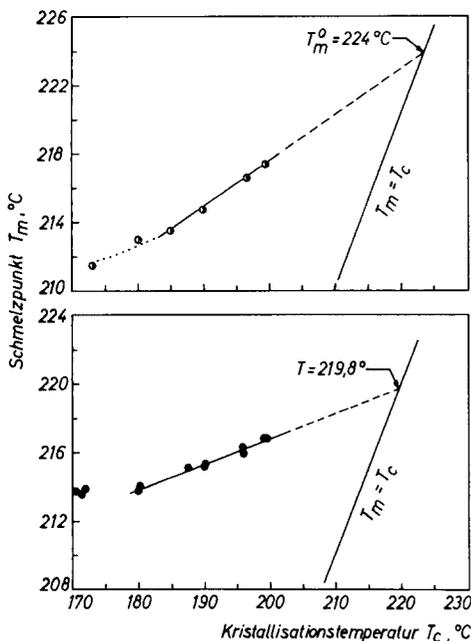


Abb. 8. Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes T_m von der Kristallisationstemperatur T_c für Polytrifluorchloräthylen. Die obere Kurve wurde bei schnellem Aufheizen gefunden, die untere Kurve gibt die Schmelzpunkte bei kleinerer Aufheizgeschwindigkeit wieder [Nach Hoffman und Weeks (65)]

Als Beispiel zeigt Abb. 8 eine Auftragung der beobachteten Schmelzpunkte gegen die Kristallisationstemperatur für Polytrifluorchloräthylen (65). Der Gleichgewichtsschmelzpunkt konnte mit der beschriebenen Extrapolationsmethode zu $T_m^0 = 224^\circ\text{C}$ bestimmt werden, wobei der höchste gemessene Schmelzpunkt bei 218°C lag. Auch hier wirken sich die während des Meßvorganges stattfindenden Rekristallisationseffekte störend aus. Bei langsamem Aufheizen erhält

man zu hohe Schmelzpunkte, so daß sich die Neigung der Geraden in Abb. 8 ändert und einen zu niedrigen Gleichgewichtsschmelzpunkt ergibt.

Das beschriebene Extrapolationsverfahren wurde in den letzten Jahren auf verschiedene Polymere angewendet. So erhielten Krigbaum und Nematsu (67) für Polypropylen einen Gleichgewichtsschmelzpunkt von 186°C . In einer weiteren Arbeit untersuchten Krigbaum u. Mitarb. (68) die Abhängigkeit des Gleichgewichtsschmelzpunktes von Kristallisations- und Verstreckbedingungen am Polychloropren. Dannusso und Gianotti (69) bestimmten den Gleichgewichtsschmelzpunkt von Polypropylen, Polybuten-1 und Polypenten-1. Beim Polypropylen erhielten sie einen etwa 20°C höheren Schmelzpunkt als Krigbaum und Nematsu (67). Solche Diskrepanzen zeigen deutlich die Unsicherheiten dieser Extrapolationsmethode, die dadurch verursacht werden, daß nur ein relativ enger Temperaturbereich für die Kristallisationsversuche zur Verfügung steht. Martin und Müller (70) bestimmten beim Polyäthylen ohne Extrapolation den Gleichgewichtsschmelzpunkt T_m^0 aus Gl. [4] und erhielten für schmelzkristallisiertes Material einen Wert zwischen 146 und 148°C . Für Polyäthylen, das vorher aus der Lösung kristallisiert und anschließend aufgeschmolzen worden war, ergab sich nach der Kristallisation aus der Schmelze ein Wert von nur 140°C . Mit Hilfe der Extrapolationsmethode bestimmten Carter und Baer (34) für Polyoxymethylen, wie bereits erwähnt, einen Gleichgewichtsschmelzpunkt von $210 \pm 10^\circ\text{C}$.

2.3. Einfluß des Molekulargewichtes und der chemischen Uneinheitlichkeit

a) Die Abhängigkeit des Gleichgewichtsschmelzpunktes vom Molekulargewicht

Das Schmelzverhalten der Polymeren hängt im starken Maße vom Molekulargewicht und von der Molekulargewichtsverteilung ab. Einmal wird durch das Molekulargewicht, wie später noch gezeigt werden wird, die bei der Kristallisation entstehende Kolloidstruktur beeinflusst, zum anderen hängt der in Gl. [1] auftretende Schmelzpunkt T_m^0 des unendlich großen Kristalls von der Kettenlänge ab. Diese Abhängigkeit soll zunächst diskutiert werden, da sie von entscheidender Bedeutung für die Anwendung der Gl. [1] und für die Diskussion der dort auftretenden Grenzflächenenergie σ_e ist.

Die experimentelle Bestimmung der Molekulargewichtsabhängigkeit des Schmelzpunktes T_m^0 wird dadurch erschwert, daß sich bei den entsprechenden Messungen der durch Gl. [1] beschriebene Kristallitgrößeneffekt störend auswirkt. Im Falle des Polyäthylens kann diese Schwierigkeit dadurch umgangen werden, daß man die Werte der Schmelzpunkte für n -Paraffine zwischen C_{44} und C_{100} auf den Schmelzpunkt sehr langer

Ketten extrapoliert. Nach *Broadhurst* (71) erhält man damit einen Grenzwert der Schmelztemperatur von $T_m^\infty = 141,1^\circ\text{C}$. Dabei wird angenommen, daß sowohl die Schmelzenthalpie als auch die Schmelzentropie linear mit der Zahl x der Kettenglieder anwachsen. *Flory* und *Vrij* (59) haben darauf hingewiesen, daß dies für die Schmelzentropie nicht zutreffen kann, sondern daß ein zusätzlicher Term $(R \ln x)/x$ berücksichtigt werden muß. Er rührt davon her, daß die paarweise Anordnung der Endgruppen der Ketten durch das Schmelzen zerstört wird. Bei Berücksichtigung der dadurch entstehenden zusätzlichen Mischungsentropie erhält man durch Extrapolation aus den Paraffinwerten für den Schmelzpunkt eines unendlich großen Kristalls aus unendlich langen Ketten einen Wert $T_m^\infty = 145,5^\circ\text{C}$, vgl. Abb. 9.

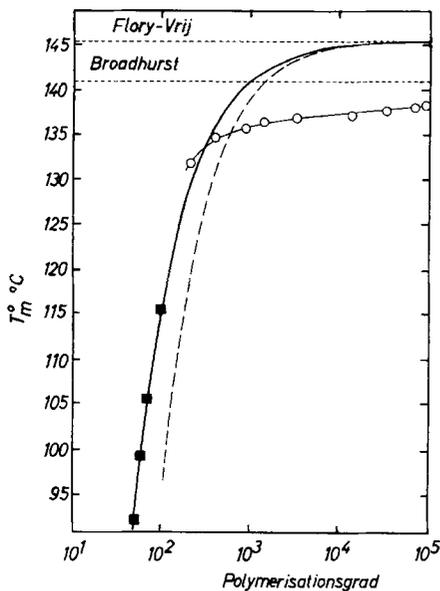


Abb. 9. Die Abhängigkeit des Gleichgewichtsschmelzpunktes T_m^0 von Polymerisationsgrad x für Polyäthylen. Die ausgezogene Kurve gibt den von *Flory* und *Vrij* für das Modell eines Molekülkristalls berechneten Zusammenhang wieder. Die gestrichelte Kurve gilt für einen Büschelkristall mit $\sigma_e = 170 \text{ erg/cm}^2$. ■ Meßdaten für n -Paraffine, ○ Schmelzpunkte von optimal kristallisierten Polyäthylen-Fractionen. [Nach *Mandelkern* (72)]

Die Extrapolationsformel von *Flory* und *Vrij* (59) ist in Abb. 9 durch die ausgezogene Kurve wiedergegeben. Sie wurde unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Ketten wie bei den Paraffinen vollständig kristallisiert sind und daß alle Endgruppen in regelmäßigen Schichten im Kristallgitter angeordnet sind. Nimmt man statt dessen an,

daß nicht die ganze Kette der Länge x kristallisiert ist, sondern nur eine von der Temperatur abhängige Sequenz der Länge ζ_e , so läßt sich der Schmelzpunkt solcher Büschelkristalle durch die Gleichung

$$\frac{1}{T_{\zeta_e}} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_m} \cdot \frac{1}{x} + \frac{1}{x - \zeta_e + 1} \quad [6]$$

beschreiben (59, 72), mit $\Delta H_m =$ Schmelzenthalpie pro Mol Grundeinheiten. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Länge ζ_e der kristallisierten Sequenzen gegeben durch:

$$2\sigma_e = RT_{\zeta_e} \left[\frac{\zeta_e}{x - \zeta_e + 1} + \ln \left(\frac{x - \zeta_e + 1}{x} \right) \right] \quad [7]$$

Für eine Grenzflächenenergie von $\sigma_e = 170 \text{ erg/cm}^2$ ist die Molekulargewichtsabhängigkeit des Schmelzpunktes nach Gl. [6] in der Abb. 9 als gestrichelte Kurve dargestellt. Das in Form gestreckter Ketten vollständig kristallisierte Polyäthylen ist bis zu Polymerisationsgraden von 10^4 thermodynamisch stabiler als der Büschelkristall. Die Extrapolation zu sehr langen Ketten führt jedoch in beiden Modellen zum gleichen Schmelzpunkt.

Ist die Kristallitgröße ζ verschieden von der Gleichgewichtsgröße ζ_e , so läßt sich der Zusammenhang zwischen Kristallitgröße, Kettenlänge und Schmelzpunkt durch die Gleichung

$$\frac{1}{T_\zeta} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_m} \left[\frac{2\sigma_e}{\zeta RT_\zeta} - \frac{1}{\zeta} \ln \left(\frac{x - \zeta + 1}{x} \right) \right] \quad [8]$$

beschreiben (6, 59, 72). Die aus der Abb. 9 ersichtlichen Abweichungen zwischen den gemessenen Schmelzpunkten der Polyäthylenfraktionen und den Extrapolationsformeln werden dadurch verursacht, daß die Kristallite nicht ihre Gleichgewichtslänge einnehmen. Da jedoch bereits bei relativ kleinen Molekulargewichten beträchtliche Diskrepanzen auftreten, muß man aus diesen Messungen folgern, daß Gleichgewichtsbetrachtungen für homopolymere Systeme nur von sehr begrenztem Wert sind. Um die großen Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten Schmelzpunkten zu erklären, muß man nach *Mandelkern* (72) sehr hohe Grenzflächenenergien einführen; sie liegen zwischen 170 und 350 erg/cm^2 und nehmen mit steigendem Molekulargewicht zu. Legt man dagegen den von *Broadhurst* ermittelten Grenzwert des Gleichgewichtsschmelzpunktes $T_m =$

414,3 °K zugrunde, so lassen sich die von *Mandelkern* gefundenen Schmelztemperaturen mit einer Grenzflächenenergie von $\sigma_e = 70 \text{ erg/cm}^2$ erklären, wie sie auch bei den Einkristallen gefunden wurden (58). Bisher ist noch nicht geklärt, ob das von *Flory* und *Vrij* bei der Extrapolation zugrunde gelegte Modell falsch ist oder ob andere Gründe für eine starke Schmelzpunktdepression maßgebend sind. Die Beobachtungen an druckkristallisierten Polyäthylenproben, von denen man annimmt, daß sie aus gestreckten Ketten bestehen, sprechen dafür, daß der Grenzwert des Schmelzpunktes niedriger liegt als der von *Flory* und *Vrij* extrapolierte Wert (58).

In einer neueren Arbeit wurde von *Kilian* (73) gezeigt, daß sich bei Polyäthylenfraktionen die Abweichungen der gemessenen Schmelzpunkte von den theoretischen, in Abb. 9 dargestellten Gleichgewichtswerten durch Einführung einer zusätzlichen, inneren Variablen beschreiben läßt. Diese Größe soll die Dicke der unkristallisierten Grenzschicht an den Deckflächen der Kristalle angeben und läßt sich aus dem Kristallisationsgrad bei niedrigen Temperaturen berechnen.

Es wird manchmal versucht, die Abhängigkeit des Gleichgewichtsschmelzpunktes von der Kettenlänge x durch eine der Gl. [1] analoge Beziehung

$$T_{m,x} = T_{m,\infty} \left(1 - \frac{2\sigma'}{\Delta H \rho_c x} \right) \quad [9]$$

auszudrücken. Abgesehen davon, daß hier die Mischungsentropie ($R \ln x$)/ x nicht berücksichtigt wurde, muß man bei der Anwendung dieser Gleichung auf den Schmelzpunkt großer Paraffinkristalle beachten, daß σ' nicht die Grenzflächenenergie des Kristalls gegen Schmelze darstellt, sondern die Grenzflächenenergie zwischen zwei in Kettenrichtung aufeinanderfolgenden CH_2 -Gruppen. Der dann errechnete Wert von $\sigma' = 130 \text{ erg/cm}^2$ ist deswegen nicht unvernünftig hoch, wie von *Kawai* (74) behauptet wird. Die Grenzflächenenergie σ'_e der Paraffinkristalle gegen Schmelze ist jedoch wesentlich kleiner als σ' (75).

b) Abhängigkeit der Kolloidstruktur vom Molekulargewicht

Das Molekulargewicht wirkt sich nicht nur auf den Gleichgewichtsschmelzpunkt T_m^0 aus, sondern beeinflusst auch die bei der Kristallisation entstehende Kolloidstruktur. Es wurde bereits erwähnt, daß man im Falle des Polyäthylens bei Kristallisation unter Atmosphärendruck nur ungefähr bis zu Molekulargewichten von 12000 Kristalle mit gestreckten Ketten erhält (43). In Abb. 10a ist die von *Mandelkern* u. Mitarb. (52) elektronenmikroskopisch gemessene Abhängigkeit der Kristallitdicke vom Polymerisationsgrad dar-

gestellt. Dabei wurden die Proben unter möglichst optimalen Bedingungen kristallisiert. Schon bei relativ kleinen Kettenlängen stellt sich eine konstante Kristallitdicke ein und nicht mehr die mit Hilfe der *Flory*'schen Theorie berechnete Gleichgewichtsdicke ζ_e . Dieses Verhalten langer Polyäthylenmoleküle ist auf Grund der Untersuchungen an Oligomeren zu erwarten (76–79). Als Beispiel ist in der Abb. 10b die Abhängigkeit der röntgenographisch gemessenen Langperioden vom Polymerisationsgrad für lineare Oligourethane dargestellt (77).

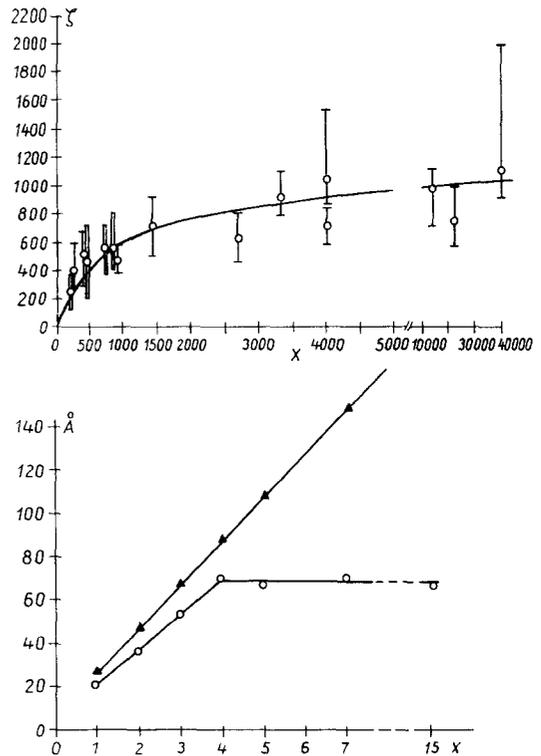


Abb. 10. Zur Abhängigkeit der Kristallitgröße ζ vom Polymerisationsgrad x . a) für Polyäthylenfraktion [nach *Mandelkern* u. Mitarb. (52)]; b) für Oligomere des Polyurethans [nach *Kern* et al. (77)]. \blacktriangle aus der Strukturformel berechnete Kettenlänge, \circ röntgenographisch gemessene Langperiode

Von besonderem Interesse für den Zusammenhang zwischen Kolloidstruktur und Molekulargewicht sind die von *Skoulios* u. Mitarb. (80) durchgeführten Untersuchungen an Fraktionen des Polyäthylenoxyds. Diese Autoren fanden, daß die Langperiode nicht immer kontinuierlich mit steigender Kristallisationstemperatur anwächst, wie man es im allgemeinen beobachtet. Bei niedrigen Molekulargewichten nimmt sie vielmehr stufenweise zu. Man kann diese Erscheinung

darauf zurückführen, daß die Kettenenden nicht in die Kristallite eingebaut werden. Daher haben die Molekülketten die Tendenz, sich entweder ein-, zwei- oder mehrmal zu falten, so daß sich diskrete Werte der Langperiode einstellen.

Eigene röntgenographische Untersuchungen an Polyäthylenoxyden mit relativ niedrigen Molekulargewichten bestätigen in einigen Fällen das stufenweise Anwachsen der Langperiode mit steigender Kristallisationstemperatur (81). Ferner zeigten Messungen der Absolutintensität der Röntgenkleinwinkelstreuung, mit deren Hilfe das mittlere Schwankungsquadrat der Elektronendichte in diesen Präparaten bestimmt werden kann, daß sich die Struktur der Grenzschichten zwischen den lamellaren Kristalliten grundlegend ändert, wenn man die Kristallisationstemperatur erniedrigt und damit von gestreckten Ketten zu einmal gefalteten Ketten übergeht. Die bisherigen Versuche, die im Kleinwinkeldiagramm auftretenden Langperioden den elektronenmikroskopisch beobachtbaren Strukturen zuzuordnen, führten allerdings nicht zu befriedigenden Ergebnissen, wenn sich auch in qualitativer Hinsicht eine Abhängigkeit der Kolloidstruktur vom Molekulargewicht nachweisen ließ. Als Beispiel zeigen die Abb. 11 a–c die elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Bruchflächen dreier Polyäthylenoxyde mit mittleren Molekulargewichten von 30 000, 6000 und 2000. Bei einem mittleren Molekulargewicht von 30 000 treten Strukturen auf, die an die von *Anderson* (43) beschriebenen Typ II-Lamellen des Polyäthylens erinnern. Ihre Querdimensionen liegen bei 370–440 Å und stimmen damit etwa mit der röntgenographischen Langperiode überein, die an dieser Probe gemessen wurde. In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Proben mit $\bar{M} = 6000$ findet man neben einigen dünneren Lamellen bevorzugt Lamellen mit einer Stufenhöhe von ca. 150 Å, die bei einer Kettenlänge von ca. 380 Å gerade einer 2,5fachen Faltung entsprechen würden. Bei einem Molekulargewicht von 2000, s. Abb. 1c, treten Lamellen mit ca. 100 Å Stufenhöhe auf, so daß man bei einer mittleren Kettenlänge von ca. 130 Å annehmen kann, daß hier gestreckte Ketten vorliegen. Weitere Messungen, vor allem des Molekulargewichtes und der Molekulargewichtsverteilungen, werden zeigen, inwieweit sich eine quantitative Zuordnung zwischen Molekulargewicht und Kolloidstruktur herstellen läßt.

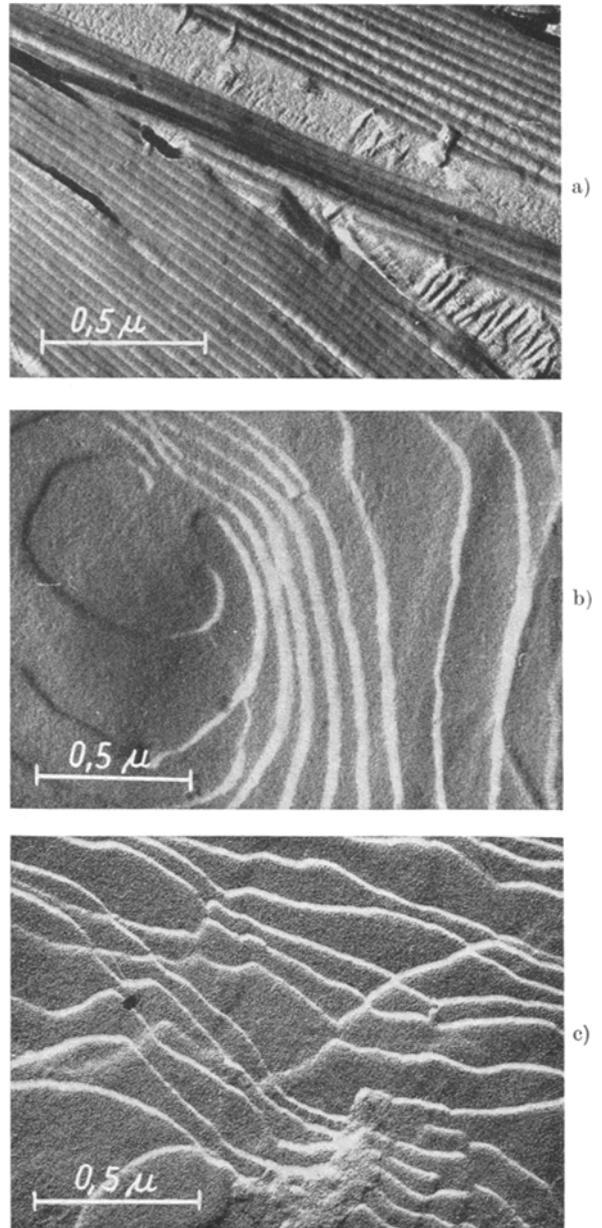


Abb. 11. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen von Polyäthylenoxyd mit verschiedenem mittleren Molekulargewicht (81). a) PEO 30000, 15 h bei 56 °C aus der Schmelze kristallisiert. Dicke der Lamellen 370–440 Å, Röntgenkleinwinkelperiode 360 Å; b) PEO 6000, zwei Monate bei 56 °C aus der Schmelze kristallisiert. Stufenhöhe der Lamellen bevorzugt ca. 150 Å, daneben auch kleinere Werte. Röntgenkleinwinkelperiode 230 Å; c) PEO 2000, 24 h bei 40 °C aus der Schmelze kristallisiert. Stufenhöhe der Lamellen etwa 100 Å. Röntgenkleinwinkelperiode 140 Å

c) Kolloidstruktur und Schmelzverhalten in copolymeren Systemen

Obwohl sehr viele Untersuchungen über das Schmelzverhalten der Copolymeren

durchgeführt worden sind, wurde der Zusammenhang zwischen der Kolloidstruktur dieser Systeme und dem Schmelzprozeß bisher experimentell nur wenig erforscht. Bei der theoretischen Deutung der Schmelzkurven geht man von der Annahme aus (8), daß sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und daß die Copolymer-Einheiten *B* im allgemeinen vom Gitter ausgeschlossen seien. Im Gleichgewicht soll dann die Kristallitgrößenverteilung durch die statistische Verteilung der Länge der kristallisationsfähigen *A*-Sequenzen festgelegt sein. Bei Temperaturerhöhung schmelzen die kleineren Kristallite bei tieferen Temperaturen auf als die großen, so daß ein breiter Schmelzbereich zu erwarten ist. Außerdem hängt der Schmelzpunkt auch noch vom chemischen Potential der Schmelze, d. h. von der Konzentration der *A*-Sequenzen ab. Nach *Flory* (8) ist der Gleichgewichtsschmelzpunkt T_m der größten Kristallite des Copolymeren gegeben durch

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \frac{R}{\Delta H \cdot M} \ln p, \quad [10]$$

wobei p die Wahrscheinlichkeit angibt, daß auf eine *A*-Einheit wiederum eine *A*-Einheit folgt. Bei statistischen Copolymeren kann für p näherungsweise der Molenbruch X_A der kristallisierbaren Einheiten eingesetzt werden. T_m^0 ist der Gleichgewichtsschmelzpunkt eines unendlich großen Kristalls aus *A*-Einheiten, $\Delta H \cdot M$ bedeutet die Schmelzenthalpie pro Mol *A*-Einheiten.

Stellt sich die Gleichgewichtsgröße nicht ein, so erhält man den Schmelzpunkt eines Kristalls der Dicke ζ nach *Wunderlich* (82) durch Kombination der Gl. [10] mit der Gl. [1]:

$$\Delta H \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right) = \frac{2 \sigma_e}{\alpha \rho_c \zeta T_m} - \frac{R}{M} \ln p. \quad [11]$$

Bisher ist noch nicht versucht worden, diese Gleichung durch ähnliche Untersuchungen nachzuprüfen, wie sie bei Homopolymeren durchgeführt worden sind und oben beschrieben worden waren.

Beim Vergleich der experimentell beobachteten Daten mit den Folgerungen aus der *Floryschen* Theorie, treten beträchtliche Abweichungen auf (83). Sie werden teilweise durch ungerechtfertigte Näherungen der Theorie verursacht (84–86), vor allem lassen sie sich aber darauf zurückführen, daß sich der thermodynamische Gleichgewichtszustand bei der Kristallisation infolge von

kinetischen Hemmungen nicht einstellen kann (87). Außerdem ist die Frage noch ungeklärt, inwieweit die nichtkristallisationsfähigen *B*-Einheiten eine feste Lösung in den Kristalliten der *A*-Einheiten bilden können. Falls die *B*-Einheiten in die Kristallite eingebaut werden, versagt naturgemäß die *Florysche* Theorie. Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Konzentration an *B*-Einheiten und von der Kristallitdicke wurde für diesen Fall von *Eby* (88) berechnet und an einem Copolymeren aus Tetrafluoräthylen und Hexafluorpropylen experimentell untersucht (89, 90). Bei Äthylen-Copolymeren wurde von *Flory* u. Mitarb. (83) gefunden, daß CH_3 -Seitengruppen in das Polyäthylengitter eingebaut werden, längere Gruppen dagegen nicht. Bei Kristallisation unter hohen Drucken können auch solche Copolymereneinheiten eine feste Lösung bilden, die bei Kristallisation unter normalen Bedingungen nicht eingebaut werden (91).

Die Abweichungen der beobachteten Daten von berechneten Gleichgewichtswerten des Kristallisationsgrades lassen sich, wie *Kilian* in einer Reihe von Arbeiten (92–94) gezeigt hat, durch einen integralen Parameter ζ_k erfassen. Er gibt die Länge der kürzesten kristallisierbaren *A*-Sequenz an. Außerdem sollen im Mittel in jeder *A*-Folge unabhängig von deren Länge ζ_k -Einheiten nicht kristallisieren. Diese Größe kann daher als die Dicke der amorphen Grenzschicht an den Deckflächen der Kristallite gedeutet werden. Die Kristallisation dieser Grenzschichten soll aus nicht näher erläuterten Gründen gehemmt sein. Mit diesem Modell und auf der Grundlage der etwas abgeänderten *Floryschen* Theorie gelingt es, die Abhängigkeit des Kristallisationsgrades von der Temperatur und von der Konzentration X_A der *A*-Einheiten in quantitativer Übereinstimmung mit dem Experiment wiederzugeben.

Auch die Merkmale der Kolloidstruktur, wie z. B. mittlere Kristallitgröße und ihr mittleres Schwankungsquadrat sowie die Langperiode, können mit Hilfe dieser Theorie berechnet werden (94). Bisher fehlen jedoch noch systematische elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen über die Abhängigkeit der Kolloidstruktur von der Zusammensetzung des Copolymeren und von der Temperatur. Vorläufige Versuche (95) an Copolymeren des Äthylens haben gezeigt, daß die bei der Kristallisation aus der Schmelze entstehende morphologische Struktur nicht mit der erwarteten Struktur übereinstimmt.

3. Die Änderungen der Kolloidstruktur bei Rekristallisationsvorgängen

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, kann die beim Tempern im Schmelzbereich zu beobachtende Zunahme des Kristallisationsgrades α sowohl durch eine zweiphasige Neukristallisation als auch durch verschiedene Rekristallisationsvorgänge verursacht werden. Der erste Prozeß unterscheidet sich nicht wesentlich von der isothermen Kristallisation aus der Schmelze, er geht um so schneller vonstatten, je niedriger die Temperatur, d. h. je größer die Unterkühlung ist. Wegen des Vorhandenseins vieler Keime läuft jedoch die zweiphasige Neukristallisation bei gleicher Unterkühlung schneller ab als die isotherme Kristallisation aus der Schmelze (96). Außerdem können andere *Avrami*-Exponenten auftreten (96). Die Änderungen der Kolloidstruktur bei dieser Art der Neukristallisation sind noch nicht ausführlich untersucht worden. Lichtmikroskopische Beobachtungen zeigten z. B. beim Polyäthylen, daß die Textur der Sphärolithe durch die Neukristallisation weitgehend geändert wird. In Sphärolithen mit typischer Ringstruktur sind nach der zweiphasigen Neukristallisation nur noch kleine doppelbrechende Körner zu erkennen (96).

Der Begriff der Rekristallisation ist in Anlehnung an die Metallphysik eingeführt worden. Auch dort beobachtet man beim Tempern Vorgänge, die die freie Energie der Systeme erniedrigen, ohne daß sich bei der Umwandlung des Gefüges eine Schmelzphase ausgebildet hat. Dazu zählt man u. a. Korn-grenzenverschiebungen, das Wachsen von großen Kristalliten auf Kosten der kleinen, den Abbau von Gitterfehlern und die Änderung der Kristallitorientierung, d. h. die Entstehung einer Rekristallisationstextur. Bei Hochpolymeren kann man ebenfalls eine Reihe solcher Rekristallisationsvorgänge beobachten, von denen einige in der Einleitung aufgezählt worden sind. Im folgenden befassen wir uns vor allem mit dem Dickenwachstum der Kristalle, das vom phänomenologischen Standpunkt her zu diesen Prozessen zu zählen ist, obwohl die Möglichkeit besteht, daß es sich um eine zweiphasige Neukristallisation handeln könnte. Diese Frage ist noch ungeklärt, und wir werden sie im folgenden ausführlicher diskutieren. Am Ende dieses Abschnittes gehen wir noch auf einige Beobachtungen ein, die das Verhalten der „extended chain“-Kristalle beim Tem-

pern in der Nähe des Schmelzpunktes betreffen.

3.1. Das isotherme Dickenwachstum der Kristallite beim Tempern

a) Experimentelle Beobachtungen an Einkristallen

Beim Tempern der teilkristallinen Polymeren findet ein Wachstum der Kristallite in Kettenrichtung statt, das besonders eingehend für Polyäthylen untersucht worden ist, aber auch an anderen Polymeren beobachtet wurde. Für die Untersuchungen dieses Vorganges eignen sich besonders die aus verdünnten Lösungen hergestellten Kristalle, da sie im Röntgenkleinwinkeldiagramm einen scharfen Langperiodenreflex liefern, dessen Zeit- und Temperaturabhängigkeit gut gemessen werden kann. Die an diesen Kristallen gewonnenen Ergebnisse sind deswegen von besonderem Interesse, weil sie sich in bezug auf das Schmelz- und Rekristallisationsverhalten nicht wesentlich von den Kristalliten im massiven, aus der Schmelze kristallisierten Polymeren unterscheiden (9, 26). So beobachtet man z. B. im Dilatometer, daß das spezifische Volumen bei konstanter Temperatur zunächst wegen des partiellen Schmelzens zunimmt und bei längeren Zeiten infolge des Rekristallisationsvorganges wieder abfällt (97, 97a). In Abb. 12 sind diese Messungen wiedergegeben, die Kurven stimmen sehr gut mit den in Abb. 2 dargestellten Änderungen des spezifischen Volumens einer massiven, aus der Schmelze kristallisierten Polyäthylenprobe überein (5). Deswegen kann man die Einkristalle als ein Modell für die Kristallite des massiven Polymeren betrachten und aus ihrem Verhalten Schlüsse auf allgemeine Gesetzmäßigkeiten beim Schmelzen und Rekristallisieren linearer Kettenmoleküle ziehen.

Die Änderungen der Langperiode beim Tempern von Polyäthylen-Einkristallen wurde erstmals von *Keller* und *O'Connor* (98) beobachtet, eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit der Langperiode von der Tempertemperatur wurde von *Statton* und *Geil* (25) vorgelegt. *Hirai* et al. (99) und *Fischer* und *Schmidt* (9) untersuchten die Zeitabhängigkeit dieses Prozesses. Weitere Messungen am Polyäthylen wurden von *Statton* (100), *Keller* u. Mitarb. (101, 102), *Takayanagi* et al. (103) und von *Peterlin* und *Meinel* (31) durchgeführt.

Bei allen Untersuchungen wurde in qualitativer Übereinstimmung festgestellt, daß die Langperiode zunächst bei kurzen Temperzeiten sehr schnell anwächst, während bei längeren Zeiten nur noch sehr langsame

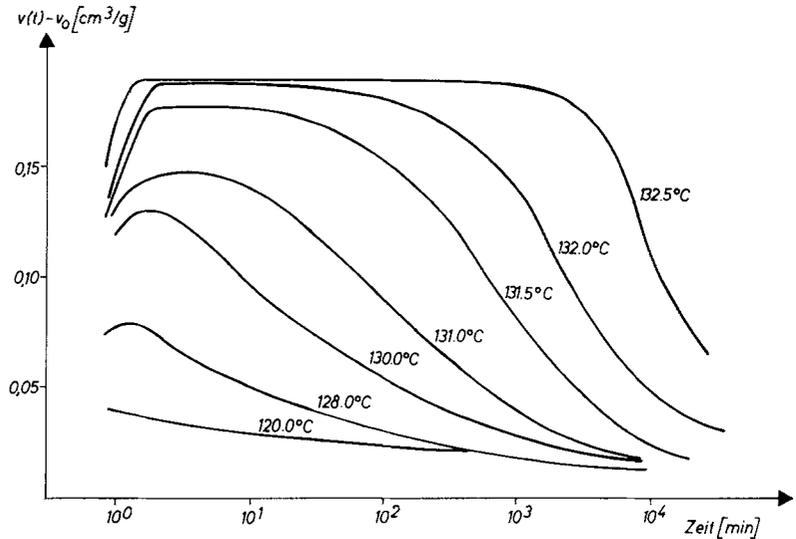


Abb. 12. Zeitabhängigkeit des spezifischen Volumens von Polyäthylen-Einkristallen, die bei 80 °C aus Xylol hergestellt worden waren und bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden (97)

Änderungen zu beobachten sind. Fischer und Schmidt (9) konnten zeigen, daß bei unfraktioniertem Polyäthylen die Langperiode L in guter Näherung mit dem Logarithmus der Zeit t zunimmt:

$$L = L_0 + B(T) \log \left(\frac{t}{t_0} + 1 \right), \quad [12]$$

wobei die Proportionalitätskonstante $B(T)$ stark von der Temperatur abhängt. Neuere Messungen (22) zeigten, daß die durch Gl. [12] beschriebene Gesetzmäßigkeit auch für sehr kleine Temperzeiten zutrifft. Dabei wurde durch Verwendung sehr kleiner Probenmengen und durch Tempern in Woodmetall sichergestellt, daß die Proben mit hoher Geschwindigkeit aufgeheizt wurden. Die von Statton (100) beschriebenen Abweichungen bei kurzen Temperzeiten wurden nicht gefunden.

In Abb. 13 sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt. Bis zu einer Temperatur von 125 °C stimmen die Werte der Langperiode ziemlich gut mit denen der in Luft getemperten Proben (9) überein. Bei höheren Temperaturen erreicht die Langperiode jedoch sehr schnell einen Wert von etwa 250 Å und wächst dann erst bei längeren Temperzeiten wieder proportional zum Logarithmus der Temperzeit an. Diese Erscheinung läßt sich darauf zurückführen, daß die Einkristalle bei Temperaturen oberhalb von 125 °C schmelzen, wie in Abschn. 2.1. bei der Diskussion des Zusammenhanges zwischen Schmelzpunkt und Kristallitgröße gezeigt worden war. Aus der Schmelze bilden sich neue Kristalle, deren Dicke dann wiederum im Laufe der Zeit zunimmt. Voraussetzung für das Aufschmelzen der Einkristalle ist eine sehr hohe Aufheizgeschwindigkeit. Erreichen

die Kristalle die Tempertemperatur zu langsam, so setzt vorher das Dickenwachstum ein und die in ihrer Dicke angewachsenen Kristalle schmelzen bei der Tempertemperatur nicht mehr auf. Hierin ist die Ursache für die in Abb. 13 festzustellende Streuung der Meßpunkte bei 126,5 °C zu sehen. Einige der Proben sind aus nicht kontrollierbaren Gründen nicht schnell genug aufgeheizt worden. Auch beim Tempern an Luft ist die Aufheizgeschwindigkeit zu gering, um ein Schmelzen der Kristalle herbeizuführen, vgl. dazu die gestrichelt gezeichnete Gerade bei 128 °C. Im Hinblick auf die später zu disku-

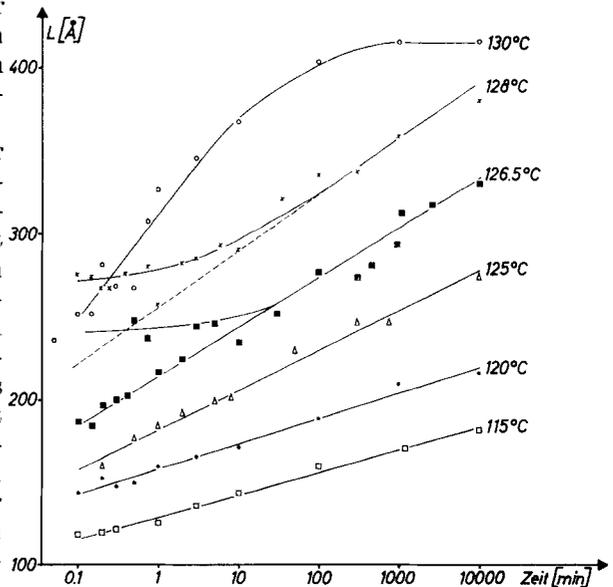


Abb. 13. Abhängigkeit der röntgenographisch gemessenen Langperiode von der Temperzeit beim Tempern von Polyäthylen-Einkristallen in Wood-Metall (Ausgangslänge 116 Å) (22). (Die Punkte \times bei 128 °C wurden durch Tempern an Luft erhalten)

tierende Frage, ob es sich beim Dickenwachstum um eine zweiphasige Neukristallisation oder um einen Diffusionsprozeß handelt, sei hier darauf hingewiesen, daß auch die bei höheren Temperaturen, z. B. bei 130 °C, aus der Schmelze neu entstandenen Kristalle ein Anwachsen der Langperiode mit längeren Temperzeiten zeigen. Diese Beobachtung ist nicht zu verstehen, wenn man annimmt, daß das gesamte Dickenwachstum auf eine zweiphasige Neukristallisation zurückzuführen ist.

In Abb. 13 ist ferner zu erkennen, daß sich bei einer Temperaturn von 130 °C ein Endwert der Langperiode von etwa 400 Å einstellt. Ein ähnliches Verhalten wurde beim Tempern von Einkristallen aus fraktioniertem Polyäthylen auch bei anderen Temperaturen beobachtet. *Takayanagi et al.* (103) fanden bei Fraktionen mit Molekulargewichten von 52000 und 520000, daß sich sehr schnell eine neue Langperiode einstellt, die sich bei längeren Temperzeiten nicht mehr ändert. Die Endwerte der Langperioden der Kristalle aus Fraktionen mit höherem Molekulargewicht lagen tiefer als bei niedrigerem Molekulargewicht. Eigene Untersuchungen (104) an 5 Fraktionen mit Molekulargewichten zwischen 2500 und 125000 ergaben beim Tempern bei 122 °C ebenfalls einen Endwert der Langperiode, ohne daß sich jedoch eine klare Abhängigkeit vom Molekulargewicht erkennen ließ. In Abb. 14 sind einige Messungen an fraktioniertem Polyäthylen dargestellt. Nach 160 Std. langem Tempern bei 122 °C liegen alle Langperiodenwerte etwa bei 180 Å. Der Endwert der Langperiode hängt von der Temperatur ab.

Aus dem Vergleich der Abb. 13 und 14 geht hervor, daß große Unterschiede im zeitlichen Verlauf des Langperioden-Wachstums auftreten können, je nachdem, ob es sich um fraktioniertes oder unfraktioniertes Polyäthylen handelt, vgl. dazu auch Abb. 6b. Diese Unterschiede sind bisher bei der Deutung der Ergebnisse noch nicht berücksichtigt worden. Außerdem hat auch die Ausgangsperiode der Einkristalle einen Einfluß auf den Verlauf des Dickenwachstums (31, 104). Daneben spielt ganz sicher der Verzweigungsgrad der verschiedenen verwendeten Polyäthylensorten eine große Rolle, insbesondere in bezug auf die Temperaturabhängigkeit des Prozesses. Zur Klärung dieser Fragen liegt noch nicht genügend Versuchsmaterial vor.

Das Wachstum der Kristalle beim Tempern wurde nicht nur am Polyäthylen, sondern auch bei einer Reihe anderer Polymerer beobachtet. So konnten *Hirai et al.* (105) für Polyoxymethylen und Polyäthylenterephthalat ein ähnlich starkes Ansteigen der Langperiode mit der Temperatur wie beim Polyäthylen feststellen. Den höheren Schmelzpunkten dieser Polymeren entsprechend, beginnt der Wachstumsprozeß erst bei 140 bzw. 200 °C. Beim Polyoxymethylen stimmt der Verlauf des Wachstumsvorganges zwischen 161 °C und 172 °C befriedigend mit dem logarithmischen Zeitgesetz überein. Für Polyäthylenoxyd ist die Temperaturabhängigkeit der Langperiode von *Keller u. Mitarb.* (101, 79) untersucht worden. *Gumargaliewa et al.* (106) geben Werte für das Dickenwachstum bei Einkristallen aus verschiedenen Polyestern an.

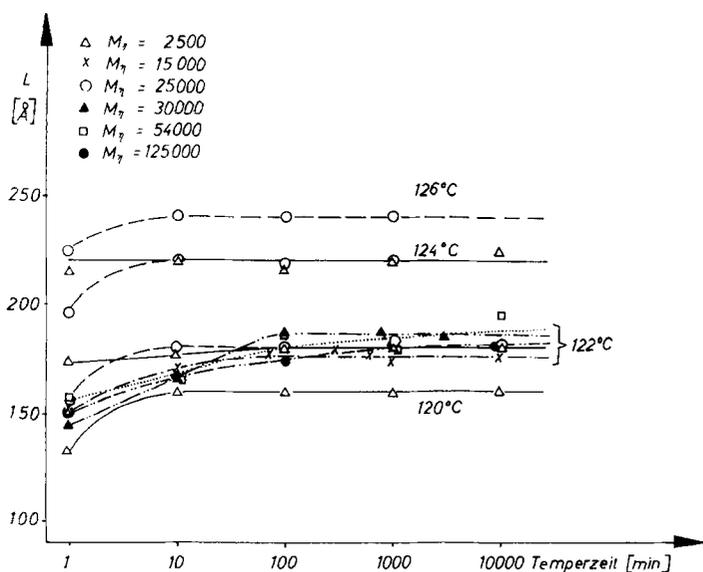


Abb. 14. Abhängigkeit der Langperiode von der Temperzeit für Einkristalle aus Polyäthylen-Fractionen (Ausgangsperioden ca. 110 Å) (104)

Noch komplizierter liegen die Verhältnisse bei Polymeren, die zusätzlich beim Tempern eine Gitterumwandlung erfahren. Solche Beobachtungen wurden von *Tatsumi* (107) an 1,4-Transpolybutadien angestellt. Die Langperiode der Kristalle mit einer ursprünglichen Dicke von etwa 70 Å nimmt bereits ab Raumtemperatur allmählich zu, vergrößert sich bei der Umwandlungstemperatur von 56 °C plötzlich auf fast den doppelten Wert und wächst schließlich kurz unterhalb des Schmelzpunktes wiederum sehr schnell an.

b) Beobachtungen an schmelzkristallisierten Polymeren

Das Dickenwachstum der Kristallite wurde nicht nur bei den Einkristallen, sondern auch beim Tempern der massiven, aus der Schmelze kristallisierten Polymeren beobachtet (9, 108–115). Beim Niederdruckpolyäthylen fanden *Fischer* und *Schmidt* (9) einen zum Logarithmus der Zeit proportionalen Anstieg der Langperiode, wobei die Neigungen der logarithmischen Geraden mit denjenigen übereinstimmten, die beim Tempern der Polyäthylen-Einkristalle gefunden wurden. Die damit verbundenen Änderungen der Kolloidstruktur konnten auch elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden (11). In neuerer Zeit wurde von *Spegt* und *Skoulios* (113) die Änderung der Langperiode beim Tempern von Polyäthylenoxyd gemessen. Sie fanden, daß die Langperiode stufenweise mit der Zeit zunimmt, so daß hier ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei der oben beschriebenen isothermen Kristallisation dieser Polymeren aus der Schmelze (80).

Von besonderem Interesse für den Mechanismus des Dickenwachstums ist die Beobachtung, daß dieser Prozeß auch während der isothermen Kristallisation aus der Schmelze stattfinden kann. *Weeks* (114) untersuchte beim Polyäthylen die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Kristallisationszeit. Wendet man die in Gl. [1] beschriebene Beziehung zwischen Schmelzpunkt und Kristallitdicke ζ auf seine Ergebnisse an, so stellt sich heraus, daß die Kristallitdicke linear mit dem Logarithmus der Kristallisationszeit zunimmt. Zum gleichen Ergebnis kamen *Hoffman* und *Weeks* (115) mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelmessungen, die während der isothermen Kristallisation aus der Schmelze durchgeführt wurden. Hierbei kann auch die Änderung der Kristallitdicke bei kurzen Kristallisationszeiten gemessen werden. Bis zu etwa 1000 min. nimmt die Langperiode auch hier mit dem Logarithmus der

Zeit zu, die Gerade verläuft jedoch steiler als bei längeren Zeiten und ihre Neigung hängt nicht von der Kristallisationstemperatur ab.

Infolge des Dickenwachstums der Kristallite nimmt der Kristallisationsgrad α der Proben beim Tempern zu. Je größer die Kristallite sind, einen um so kleineren Anteil nehmen die fehlgeordneten Grenzschichten zwischen den Kristalliten ein. Der während der Neukristallisation zu beobachtende Abfall des spezifischen Volumens, vgl. Abb. 2 und 12, kann daher auf das Dickenwachstum der Kristallite zurückgeführt werden (9, 26), sofern es sich nicht um eine zweiphasige Neukristallisation handelt. Legt man ein einfaches Modell zugrunde, bei dem lamellare Kristallite mit der Dicke $(L - d)$ voneinander durch eine Grenzschicht mit der Dicke d und der Dichte $\rho_c - \Delta\rho$ voneinander getrennt sind, so ergibt sich für die Zeitabhängigkeit des spezifischen Volumens (26):

$$v(t) = \frac{v_c [L_0 + B \cdot \log(t/t_0 + 1)]}{L_0 - d(\Delta\rho)v_c + B \cdot \log(t/t_0 + 1)}. \quad [13]$$

Hierbei bedeutet $v_c = 1/\rho_c$ das spezifische Volumen der Kristallite. Die übrigen Größen sind aus der Gl. [12] entnommen. Mit Hilfe dieser Beziehung läßt sich der in Abb. 12 dargestellte Abfall des spezifischen Volumens quantitativ beschreiben (26).

Einen zusätzlichen Beweis für den hier dargestellten Zusammenhang zwischen Neukristallisation und Dickenwachstum liefern die Messungen des Verlaufs der Rekrystallisation bei bestrahlten Polyäthylen-Einkristallen (97). Durch Bestrahlung kann man, wie bereits ausgeführt wurde, die Ketten in den fehlgeordneten Bereichen miteinander vernetzen und dadurch das Dickenwachstum hemmen. Bei solchen Proben wird die beim Tempern im Dilatometer beobachtete Abnahme des spezifischen Volumens, die durch Gl. [13] beschrieben wird, nicht mehr festgestellt.

Den Zusammenhang zwischen spezifischem Volumen und Langperiode kann man auch zur Erklärung der sogenannten Nachkristallisation oder Sekundärkristallisation heranziehen (9, 97a). Bei isothermer Kristallisation aus der Schmelze beobachtet man bekanntlich bei vielen Polymeren, daß im Anschluß an die Hauptkristallisation, deren zeitlicher Verlauf durch die *Avrami*-Gleichung beschrieben werden kann, der Kristallisationsgrad über lange Zeiten zunimmt. In vielen Fällen wurde gefunden, daß diese Zunahme proportional zum Logarithmus der Zeit vonstatten geht. Es ist daher zu vermuten, daß diese Erscheinung durch das Dickenwachstum der Kristallite verursacht wird. *Peterlin* (116–118) hat gezeigt, daß man den Verlauf der Sekundärkristallisation auf

dieser Grundlage deuten kann, wenn man dabei berücksichtigt, daß die Kristallite zu verschiedenen Zeiten zu wachsen beginnen und daß sich dadurch eine Dickenverteilung der Kristallite einstellt.

Diese Deutung der Sekundärkristallisation stützt sich vorerst auf Messungen an Polyäthylen, und es ist fraglich, in wie weit diese Ergebnisse auch auf andere Polymere übertragen werden können. Beim Polyäthylenterephthalat wurde z. B. beobachtet, daß die Langperiode während der Nachkristallisation deutlich abnimmt (119). Die Ursache dieses Effektes ist noch nicht völlig geklärt, möglicherweise kann er auch dadurch verursacht werden, daß die Schwankungsbreite der Kristallite während der Nachkristallisation abnimmt (10).

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Ursache für die Entstehung der schon mehrfach erwähnten Kristalle mit gestreckten Ketten auf das hier diskutierte Dickenwachstum zurückgeführt werden kann (120). Die Geschwindigkeit des Wachstums nimmt nämlich mit steigender Temperatur sehr schnell zu (9, 26) und hat wahrscheinlich bei den hohen Kristallisationstemperaturen, die bei der Kristallisation unter Druck angewandt werden, einen so hohen Wert, daß die ursprünglich gefalteten Kristallite noch während der Kristallisationszeit sich in Kristalle mit gestreckten Ketten umwandeln können. Neuere morphologische Untersuchungen an den unter Druck kristallisierten Proben, die von *Wunderlich* u. Mitarb. durchgeführt wurden (121) bestätigen diese Vermutung.

3.2. Zum Mechanismus des Dickenwachstums

Als Ursache des beobachteten Anwachsens der Langperiode wurde mehrfach angenommen (32, 187), daß ein Teil der Kristallite schmilzt und daß das geschmolzene Material mit einer höheren Langperiode, die durch die jeweilige Tempertemperatur bestimmt ist, neukristallisiert. Die gemessene Langperiode soll dann durch den Mittelwert zwischen den Perioden der neukristallisierten Kristalle und denen der ungeschmolzen gebliebenen Kristalle gegeben sein (187). Diese Auffassung wird damit begründet, daß der Kristallisationsgrad der Proben während des Temperns zunächst abfällt und dann wieder ansteigt, wie von *Fischer* und *Schmidt* (9) mit Hilfe von Dichte-, Röntgenweitwinkel- und Doppelbrechungsmessungen gezeigt worden war, vgl. dazu auch Abb. 12. Dabei wird jedoch übersehen, daß der Abfall des Kristallisationsgrades bei kurzen Zeiten nicht nur durch das Schmelzen ganzer Kristallite hervorgerufen wird, sondern auch dadurch,

daß sich die Dicke der fehlgeordneten Grenzschichten vergrößert. Diesen Effekt des „Grenzflächenschmelzens“ werden wir im Abschn. 4 ausführlich behandeln. Man kann ihn experimentell durch Messungen der Intensität des Kleinwinkelreflexes nachweisen. Grenzflächenschmelzen und Dickenwachstum überlagern sich in der Weise, daß zunächst der erste Prozeß überwiegt und dadurch einen Abfall des Kristallisationsgrades verursacht. Bei längeren Zeiten dagegen wirkt sich das Dickenwachstum dahingehend aus, daß der Betrag an Grenzflächen pro Volumeneinheit herabgesetzt und damit der Kristallisationsgrad erhöht wird.

Gegen die Auffassung, daß das Dickenwachstum durch eine zweiphasige Neukristallisation vorgetäuscht werde, sprechen noch eine Reihe anderer Ergebnisse. Wie bereits an Hand der Abb. 13 erläutert wurde, findet man auch bei denjenigen Kristallen, die während des Temperns aus der Schmelze neu kristallisiert sind, bei längeren Temperzeiten ein weiteres Anwachsen der Langperiode (22). Auch bei der isothermen Kristallisation aus der Schmelze beobachtet man ein Dickenwachstum der Kristallite, das sich sowohl röntgenographisch als auch mit Hilfe der Schmelzpunktmessung nachweisen läßt (114, 115). Daraus ist ersichtlich, daß auch Kristalle, die sich bei einer bestimmten Temperatur gebildet haben, während des Temperns bei derselben Temperatur rekristallisieren d. h. sich vergrößern und damit in einen thermodynamisch günstigeren Zustand übergehen. Aus diesem Grunde ergibt sich eine Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Kristallisationszeit.

Auch die DTA-Messungen des Schmelzverhaltens der Polyäthylen-Einkristalle sprechen gegen die Deutung des Langperiodenwachstums als zweiphasige Neukristallisation. Wäre dies der Fall, so müßten nämlich Thermogramme mit einem Doppelpeak gefunden werden, wobei sich im Laufe der Zeit das Flächenverhältnis der beiden Peaks ändert. Statt dessen wird in den Thermogrammen, vgl. Abb. 15a und b, nur ein Schmelzpunkt beobachtet, der sich mit zunehmender Temperzeit zu höheren Temperaturen verschiebt²⁾. Darüber hinaus nimmt auch noch die Schärfe des Schmelzpeaks zu, d. h. die Kristalldicke wird im Gegensatz zu der von *Kawai* (187) vertretenen Auffassung immer einheitlicher.

²⁾ Der in der Abb. 15 gerade erkennbare Vorpeak hat andere Ursachen, er entsteht erst durch das Abkühlen der Probe (23).

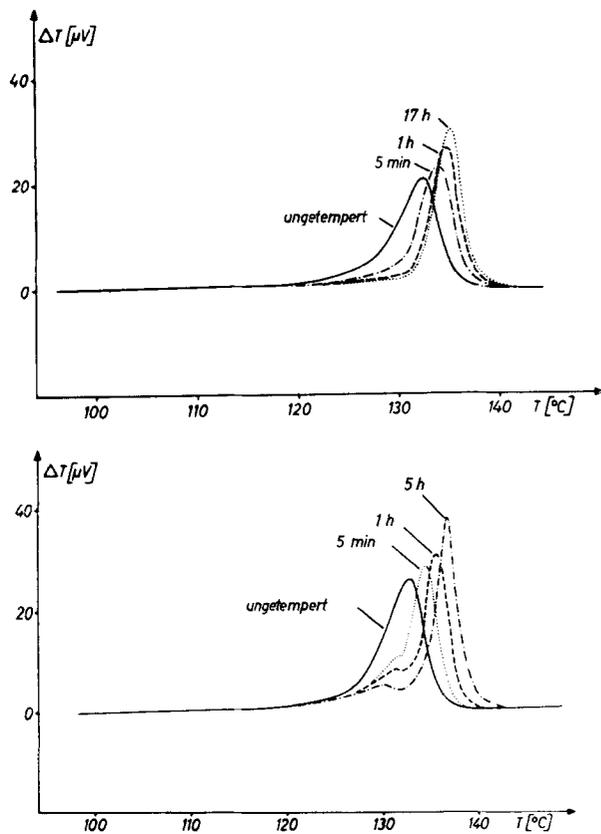


Abb. 15. DTA-Kurven von Polyäthylen-Einkristallen, die bei zwei Temperaturen verschieden lange getempert worden sind (23). a) getempert bei 129 °C; b) getempert bei 131 °C

Auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials ist man daher zu der Annahme berechtigt, daß das Dickenwachstum nicht über eine Neukristallisation aus der Schmelze abläuft, sondern daß ein besonderer Mechanismus wirksam wird. Dabei können die Moleküle durchaus zeitweilig eine Beweglichkeit besitzen, die derjenigen in der Schmelze gleichkommt. Um die Kinetik des Dickenwachstums zu erklären, sind verschiedene Mechanismen vorgeschlagen worden. Sie stützen sich auf die durch Gl. [12] beschriebene Abhängigkeit der Langperiode von der Temperatur. Aus dieser Zeitabhängigkeit folgt, daß die Geschwindigkeit des Dickenwachstums bei konstanter Temperatur exponentiell mit der Langperiode abnimmt:

$$\frac{\partial L}{\partial t} = A \cdot e^{-bL}; b = \frac{1}{B}. \quad [14]$$

Peterlin (122) deutete die Größe b unter Einbeziehung einer früheren Theorie von Hirai (99) durch den Ansatz der Form

$$b = \left(\frac{E_m}{d_0} + \frac{2 d_0 \sigma^2}{\sigma_e} \right) / kT. \quad [15]$$

Das erste Glied in der Klammer liefert im Exponenten der e -Funktion einen Term $\frac{E_m L}{d_0} / kT$. Zu seiner Begründung wird angenommen, daß beim Wachstum des Kristalls um d_0 die zu einem Kettenstück der Länge L gehörenden Einheiten einen kollektiven Platzwechsel ausführen und dabei L/d_0 Potentialschwellen im Gitter gleichzeitig zu überwinden haben. E_m ist die Aktivierungsenergie, die aufgebracht werden muß, damit eine Methylengruppe von einer Gleichgewichtslage in die nächste gelangen kann. Mit zunehmender Temperatur werden die Potentialberge zwischen den Gleichgewichtslagen kleiner – sie „verschmieren“. Dadurch verringert sich die Aktivierungsenergie E_m , und das Wachstum wird erleichtert. Einen ähnlichen Ausdruck wie Gl. [15], jedoch mit einer anderen Bedeutung der Aktivierungsenergie E_m , gibt Hoffman (123, 124) an. Er unterscheidet beim Dickenwachstum zwei Stadien. Im ersten Stadium werden aus der Lamellenoberfläche heraushängende Kettenenden in den Kristall hineingezogen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Keimbildung auf der Oberfläche, und die Aktivierungsenergie ist $E_m = 0$. Diese Art des Wachstums kommt zum Abschluß, wenn der größte Teil der Endgruppen fest in der Oberfläche sitzt. Bis zu diesem Zeitpunkt verläuft das Wachstum nahezu temperaturunabhängig. Im zweiten Stadium werden die Endgruppen der Ketten in das Kristallinnere hineingezogen und lassen hinter sich Hohlräume entstehen. Die dazu nötige Aktivierungsenergie $E_m \cdot L/d_0$ ist wie im Peterlin'schen Ansatz temperaturabhängig. Die Unterscheidung des ersten Stadiums mit nahezu temperaturunabhängigem Anwachsen der Langperiode vom zweiten Stadium wird durch Messungen an schmelzkristallisiertem Polyäthylen (124) nahegelegt.

Der zweite Term $\frac{2 d_0 \sigma^2 L}{\sigma_e kT}$ im Exponenten der Gl. [14] berücksichtigt die Keimbildung auf der Oberfläche der Einkristalle. σ_e und σ sind die Grenzflächenenergien der Deck- bzw. Seitenflächen der Kristalle. Ursprünglich sollte nach Hirai et al. (99) das Langperiodenwachstum allein durch dieses Glied erklärt werden. Da es jedoch nur wenig von der Temperatur abhängt, kann man damit nicht die starke Temperaturabhängigkeit der Größe b in Gl. [14] erklären.

In einer weiteren Arbeit berücksichtigte Peterlin (120) neben der Aktivierungsenergie zusätzlich den Materietransport entlang der

Molekülketten. Mit der Annahme, daß der Transportvorgang durch Diffusion ohne bevorzugte Richtung erfolgt, ergibt sich im vorexponentiellen Faktor ein Glied proportional zu L^3 . Die Gl. [14] lautet dann

$$\frac{\partial L}{\partial t} = aL^3 e^{-bL}, \quad [16]$$

wobei der Faktor a von der Kettenlänge abhängt. Der angegebene Verlauf $a \sim M^{-3}$ konnte experimentell allerdings nicht beobachtet werden. Die Integration der Gl. [16] führt auf eine Beziehung zwischen der Langperiode und der Temperzeit in der Form

$$f(L) = \frac{1}{2} \left[Ei(bL) - \frac{ebL}{bL} - \frac{ebL}{(bL^2)} \right] = \frac{a}{b^2} t + \text{const.}, \quad [17]$$

worin $Ei(bL)$ das Exponentialintegral bezeichnet. In einer Auftragung der Langperiode über dem Logarithmus der Temperzeit gemäß Gl. [17] unterscheidet sich die erhaltene Kurve kaum von einer Geraden mit der Steigung $1/b = B$.

Bis hierher wurde nur die Kinetik des Wachstumsvorgangs betrachtet. Berücksichtigt man noch die thermodynamisch treibende Kraft in der Form

$$\frac{\partial L}{\partial t} = \text{const.} \frac{\partial G}{\partial L}, \quad [18]$$

wobei unter G die freie Enthalpie des Gesamtsystems zu verstehen ist, so bringt dies einen zusätzlichen Faktor L^{-2} ein, da die freie Energie des Systems proportional zu $1/L$ ist (22). Zusammen mit Gl. [16] ergibt sich dann

$$\frac{\partial L}{\partial t} = \text{const.} L e^{-bL}. \quad [19]$$

Daraus erhält man durch Integration für den Zusammenhang zwischen Langperiode und Zeit:

$$Ei(bL) = c_1 t + c_2. \quad [20]$$

Auch hier weicht die in einem $L - \log t$ -Diagramm erhaltene Kurve kaum von einer Geraden ab. Die drei Gl. [12], [17] und [20] sind gleich gut geeignet, die Meßergebnisse zu beschreiben. Deswegen ist es bisher noch nicht möglich, zwischen diesen Ansätzen auf Grund experimenteller Beobachtung zu entscheiden.

3.3. Änderungen der Kolloidstruktur verstreckter Polymerer beim Tempern

a) Ergebnisse der röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen

Die bei den Einkristallen und bei den isotropen, aus der Schmelze kristallisierten

Polymeren während des Temprens im Schmelzbereich stattfindenden Änderungen der Kolloidstruktur lassen sich auch an den verstreckten Polymeren beobachten. Hier sind die Untersuchungen vor allem aus zwei Gründen von besonderem Interesse: Erstens befinden sich die während der Verstreckung umkristallisierten Polymeren in einem Zustand, der extrem weit vom Zustand des thermodynamisch stabilen Gleichgewichts entfernt ist. Daher lassen sich die Prozesse, die beim Tempern den Zustand in Richtung auf das Gleichgewicht verschieben, besonders gut verfolgen, wie z. B. die Änderung der Struktur der fehlgeordneten Bereiche, die später diskutiert werden wird. Zweitens liegen bei den verstreckten Polymeren besonders günstige Bedingungen zur Anwendung der beiden hauptsächlich Methoden zur Untersuchung der Kolloidstruktur vor. Die Röntgenkleinwinkelstreuung liefert in den meisten Fällen gut ausgebildete Meridianreflexe, so daß man die Langperiode mit größerer Sicherheit bestimmen kann als im Falle des isotropen Materials. Auch die elektronenmikroskopischen Untersuchungen lassen sich infolge der Orientierung der Kristallite leichter durchführen. Die Zuordnung der morphologischen Struktur zu den aus der Röntgenkleinwinkelstreuung gewonnenen Daten bereitet in vielen Fällen keine Schwierigkeiten (125).

Es ist schon lange bekannt, daß die röntgenographisch gemessene Langperiode beim Tempern der verstreckten Polymeren anwächst (126). Neuere Untersuchungen an verschiedenen Polymeren haben dies bestätigt (9, 127-133). *Fischer* und *Schmidt* (9) zeigten, daß in bezug auf die Zeitabhängigkeit dieses Prozesses ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei den Einkristallen, d. h. die Langperiode nimmt näherungsweise mit dem Logarithmus der Zeit zu. Da die Langperiode beim Tempern um ein Mehrfaches der Ausgangsperiode anwachsen kann, muß bei diesem Rekrystallisationsvorgang eine völlige Umordnung des Gefüges stattgefunden haben. Im Hinblick auf den Mechanismus dieses Prozesses ist es wichtig festzustellen, daß beim Polyäthylen die Geschwindigkeit des Langperiodenwachstums um so kleiner ist, je höher der Verstreckgrad der Probe war (9), und daß die Langperiode langsamer wächst, wenn die Probe unter Spannung steht (134). Wenn es sich hier um ein Aufschmelzen und Neukristallisieren handeln würde, wäre ein gegenteiliges Verhalten zu erwarten. Dagegen könnte der im vorher-

gehenden Abschnitt diskutierte Diffusionsprozeß durch die an der Probe in Kettenrichtung wirkenden Kräfte gehemmt werden.

Das Anwachsen der Langperiode ist stets mit zwei anderen Effekten verknüpft. Erstens nimmt die Intensität des Meridianreflexes beim Tempern stark zu; die damit verknüpften Änderungen der Kolloidstruktur werden wir später noch besprechen. Zweitens ändert sich auch die im Elektronenmikroskop sichtbare morphologische Struktur der Polymeren. Während auf den Oberflächen oder Bruchflächen einer ungetemperten Polyäthylenprobe nur eine ganz schwach ausgebildete Querstruktur auftritt, findet man in den Oberflächenabdrücken von getemperten Folien eine stark ausgeprägte Lamellenstruktur (135–139). Die Lamellen sind im Mittel senkrecht zur Faserrichtung angeordnet und besitzen einen mittleren Abstand, der mit der röntgenographisch gefundenen Langperiode übereinstimmt (136, 137). Gleichzeitig verschwindet beim Tempern die vorher vorhandene Fibrillenstruktur und im Zusammenhang damit die intensive Kleinwinkelstreuung auf dem Äquator, s. Abb. 17. In Abb. 16 sind Beispiele für die Änderung der Struktur beim Tempern wiedergegeben. Stereoabbildungen zeigten, daß die in Abb. 16b zu erkennenden, quer zur Verstreckrichtung liegenden Kristallite zu Lamellenbündeln zusammengefaßt sind, die um eine zur Faserachse senkrechte Richtung in ähnlicher Weise tordiert sind, wie es bei sphärolithisch kristallisiertem Polyäthylen

entlang des Radius eines Ringsphärolithen beobachtet wird (136, 137, 138). Die durch die Torsion der Lamellenbündel entstehenden Überperioden treten bei eingespannten Proben seltener auf (136, 139). Abb. 16c gibt die Oberfläche einer anderen getemperten Polyäthylenprobe wieder, die sich bei der Röntgenkleinwinkelstreuung durch ein Vierpunktdiagramm auszeichnet. Dieser Effekt wird offenbar durch die fischgrätenartige Anordnung der lamellaren Kristallite verursacht. Da bei der Röntgenkleinwinkelstreuung die gesamte Probe erfaßt wird, geht aus dieser Übereinstimmung hervor, daß es sich bei den lamellenförmigen Kristalliten an der Oberfläche nicht nur um Epitaxieeffekte handelt, wie von *Anderson* (135) vermutet worden ist.

Ganz ähnliche Änderungen der morphologischen Struktur werden auch beim Tempern dünner, im Elektronenmikroskop durchstrahlbarer Fibrillen oder Filme beobachtet. An den durch Verstrecken von Einkristallen entstandenen dünnen Polyäthylenfibrillen hat *Geil* (140) die Entstehung der Querstruktur erstmals nachgewiesen. *Fischer* und *Goddard* (136) beobachteten, daß der Abstand dieser Querstrukturen in ähnlicher Weise von der Tempertemperatur abhängt wie die röntgenographisch gemessene Langperiode. Ähnliche Untersuchungen wurden auch von *Peterlin* u. Mitarb. (139, 141–143) durchgeführt, die auch die Ausbildung einer Lamellenstruktur beim Tempern von Polyoxymethylenfibrillen beobachteten.

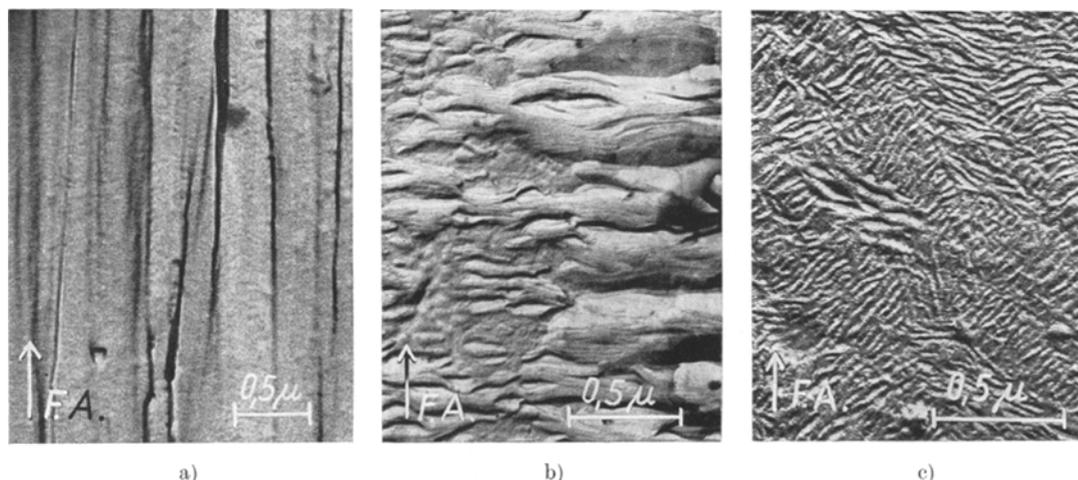


Abb. 16. Elektronenmikroskopische Abbildungen der ionengeätzten Oberflächen einer verstreckten Polyäthylenprobe (136). (F.A. = Verstreckrichtung). a) bei 70 °C verstreckt, ungetempert; b) bei 70 °C verstreckt, 1 h lang bei 125 °C getempert; c) kaltverstreckt, 1 h getempert bei 125 °C. Oberflächenabdruck von der Schmalseite der bandförmigen Probe (bei Einstrahlung in dieser Richtung erhält man ein Vierpunktdiagramm)

b) Die Änderungen der Eigenschaften der fehlgeordneten Bereiche

Die beschriebene Ausbildung von lamellenförmigen Kristalliten ist mit einer tiefgehenden Änderung der Struktur der fehlgeordneten Bereiche in den verstreckten Polymeren verknüpft. Die nach dem Verstreckprozeß stark verspannten Kettensequenzen nehmen beim Tempern eine thermodynamisch günstigere Konformation ein, und der Zustand der fehlgeordneten Bereiche nähert sich dem einer unterkühlten Schmelze. Dieser Vorgang, der auch für die Deutung des partiellen Schmelzens, vgl. Abschn. 4, von großer Bedeutung ist, äußert sich in allen Eigenschaften der verstreckten Proben. Hier interessieren vor allem die Änderungen der Kleinwinkelintensität, des Wärmeinhalts der Probe und die Änderungen der Kernresonanzspektren.

Im Röntgenkleinwinkeldiagramm verstreckter Hochpolymerer beobachtet man beim Tempern nicht nur die beschriebene Verschiebung des Meridianreflexes zu kleineren Winkeln, sondern auch eine erhebliche Zunahme der Intensität dieses Reflexes (126, 133-136, 144). Als Beispiel zeigt Abb. 17 Kleinwinkeldiagramme von verstreckten Polyäthylenproben, die bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden. Man beobachtet, daß der bei der ungetemperten Probe wenig intensive Meridianreflex durch das Tempern an Intensität zunimmt, während die Äquatorstreuung nahezu verschwindet. Mit steigender Tempertemperatur wächst die Intensität des Meridianreflexes weiter an. Der in Abb. 17d zu erkennende Reflex rührt, wie vergleichende DTA-Messungen zeigten, hauptsächlich von Kristalliten her, die während des Abkühlens neu kristallisiert sind. Der Reflex der ungeschmolzenen Kristalle liegt bereits bei so kleinen Winkeln, daß er in dieser Aufnahme nicht mehr zu erkennen ist.

Der Anstieg der Intensität des Meridianreflexes kann auf eine Erhöhung der Elek-

tronendichtedifferenz zwischen den kristallinen und den fehlgeordneten Bereichen zurückgeführt werden. *Dismore* und *Statton* (144), die beim Tempern von 6,6-Nylon einen Intensitätszuwachs bis zum vierzigfachen der Ausgangsintensität fanden, schlossen aus ihren Messungen, daß die Elektronendichtedifferenz ungefähr um das sechsfache zugenommen haben sollte. Dabei ist allerdings zu beachten, daß von diesen Autoren die Intensität $I(0, 0, b_3)$ auf dem Meridian des Kleinwinkeldiagramms gemessen wurde. *Bonart* (10) hat jedoch gezeigt, daß diese Intensität nicht von der sogenannten Längsstruktur $\rho_L(x_3)$ entlang der Faserachse x_3 abhängt, sondern daß sie mit der Projektion,

$$\rho_p(x_3) = \iint \rho(x_1, x_2, x_3) dx_1 dx_2 \quad [21]$$

der Struktur auf die Faserachse verknüpft ist. Eine Verbesserung der lateralen Ordnung der Defektstellen in Schichten quer zur Faserachse kann also ebenfalls eine Intensitätserhöhung hervorrufen, ohne daß sich die Elektronendichteschwankungen entlang der Faserachse erhöht haben. Um die Längsstruktur $\rho_L(x_3)$, die den Wechsel von kristallinen und amorphen Bereichen in Faserichtung beschreibt, zu ermitteln, muß man die projizierte Intensität:

$$J_p(b_3) = \iint J(b_1, b_2, b_3) db_1 db_2 \quad [22]$$

betrachten.

Trotz dieses Einwandes scheint die von *Dismore* und *Statton* (144) aus ihren Messungen gefolgerte Erhöhung der Elektronendichtedifferenz zuzutreffen. Eigene Messungen am Polyäthylen (145), bei denen die Unterschiede zwischen ρ_p und ρ_L berücksichtigt wurden, haben nämlich ergeben, daß die Dichtedifferenz zwischen den kristallinen und den amorphen Bereichen beim Tempern um das fünffache anwächst. Dies folgte auch aus Untersuchungen der Abhängigkeit der Röntgenkleinwinkelintensität von der Konzentration an Jod, das in die fehlgeordneten Bereiche eingelagert wurde (145).

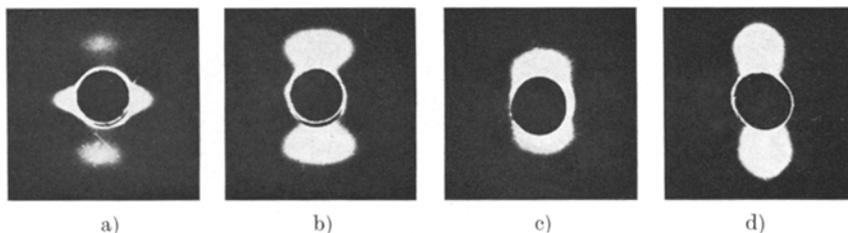


Abb. 17. Röntgenkleinwinkelstreuendiagramme von verstrecktem Polyäthylen (33). a) verstreckt bei 70 °C, ungetempert; b) 1 h getempert bei 110 °C; c) 1 h getempert bei 130 °C; d) 1 h getempert bei 134 °C

Der absolute Wert der Elektronendichteschwankungen entlang der Faserachse läßt sich aus Absolutmessungen der Röntgenkleinwinkelintensität ermitteln (146). Für eine bei 125 °C getemperte Probe fanden wir einen Wert von $\Delta\rho = 0,13 \text{ g/cm}^3$ (145). Dieser Wert stimmt gut mit der Dichtedifferenz überein, die man aus der bekannten Dichte des Idealkristalls und aus der auf Raumtemperatur extrapolierten Dichte der Schmelze berechnen kann. Einen ähnlichen Wert erhält man auch für die Dichtedifferenz $\Delta\rho$ zwischen den Dichten der Grenzschichten und dem Inneren der Polyäthylen-Einkristalle (148). Man kann daraus den Schluß ziehen, daß die Packung der Ketten in den fehlgeordneten Bereichen einer getemperten, verstreckten Probe dieselbe ist wie die der Ketten in den amorphen Bereichen der isotropen, aus der Schmelze kristallisierten Polymeren.

Weitere Aufschlüsse über die Änderungen der Struktur der fehlgeordneten Bereiche beim Tempern bringen kalorimetrische Messungen. Von *Peterlin* und *Meinel* (50, 149) wurde gezeigt, daß die mit Hilfe der DTA gemessene Schmelzwärme bei verstreckten Polyäthylenproben größer ist als diejenige, die auf Grund der Dichtewerte dieser Proben zu erwarten wäre. Sie führten diese Diskrepanz darauf zurück, daß die Enthalpie der fehlgeordneten Bereiche H_{def} in den verstreckten Proben geringer ist als die Enthalpie H_{am} der unterkühlten Schmelze. Die Differenz $H_{\text{am}} - H_{\text{def}}$ nimmt mit zunehmendem Verstreckverhältnis zu (149). Beim Tempern einer zehnfach verstreckten Probe bei 118 °C fanden *Peterlin* und *Meinel* (50) einen Abfall dieser Differenz um etwa 10 cal/g. Eigene Messungen über den gesamten Temperaturbereich zeigten, daß $H_{\text{am}} - H_{\text{def}}$ zwischen 110 und 130 °C nahezu konstant bleibt und erst bei Temperaturen in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes auf 0 abfällt (51), vgl. Abb. 18. Die Änderungen von $H_{\text{amorph}} - H_{\text{def}}$ in der Nähe von 110° lassen sich wahrscheinlich darauf zurückführen, daß beim Tempern fibrilläre Hohlräume verschwinden, die bei Dichtemessungen eine zu niedrige Kristallinität der ungetemperten Probe vortäuschen. Dafür sprechen vor allem das Verschwinden der Äquatorialstreuung im Röntgenkleinwinkeldiagramm (10, 51) und der Befund, daß die Dichte beim Tempern stark ansteigt, während die Schmelzenthalpie nahezu unverändert bleibt (50, 51).

Trotz der Unsicherheiten, die im Falle verstreckter Proben bei der Kristallinitäts-

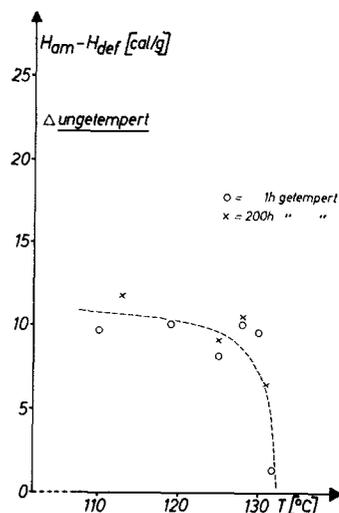


Abb. 18. Differenz zwischen der Enthalpie H_{am} der unterkühlten Schmelze und der Enthalpie H_{def} der fehlgeordneten Bereiche in verstrecktem Polyäthylen in Abhängigkeit von der Temperntemperatur (51)

bestimmung mit Hilfe von Dichtemessungen vorhanden sind, scheinen die Verspannungen der Kettenstücke in den fehlgeordneten Bereichen eine wesentliche Rolle zu spielen. Die in Abb. 18 dargestellte Änderung der Differenz $H_{\text{am}} - H_{\text{def}}$ kann man darauf zurückführen, daß die Kettenverspannungen, die beim Verstreckprozeß entstanden sind, durch das Tempern abgebaut werden.

In diesem Zusammenhang sind auch Messungen des Quellvermögens der verstreckten Proben interessant. Eine ungetemperte, verstreckte Polyäthylenprobe nimmt viel weniger Quellmittel auf als eine getemperte (150, 136) oder als ein schmelzkristallisiertes, isotropes Material. So nimmt z. B. ein bei 127 °C getempertes und ca. 15fach verstrecktes Polyäthylen die fünffache Menge an Tetrachloräthylen auf wie eine ungetemperte Probe (136). Ähnliche Resultate erhält man bei der Quellung in Joddampf (145).

Beim Tempern des verstreckten Polymeren ändern sich nicht nur die Dichte und die Enthalpie der fehlgeordneten Bereiche, sondern auch die Beweglichkeit der in diesen Bereichen angeordneten Kettensequenzen. Kernresonanzmessungen an verstreckten Polymeren zeigten daher, daß beim Tempern im Breitlinienspektrum zusätzlich zur breiten Komponente eine schmale Komponente auftritt, die durch Protonen mit erhöhter Beweglichkeit hervorgerufen wird. Erstmals wurde dieser Effekt von *Hyndmann* und *Origlio* (151) an verstrecktem Polyäthylen beobachtet. Eingehende Untersuchungen der Änderungen des Kernresonanzspektrums wurden von *Peterlin* und *Olf* an Polyäthylen (150, 152, 153) und an Polyoxymethylen (152) durchgeführt. Auch Untersuchungen

von *McMahon* (154) an 6,6-Nylon zeigen das Auftreten einer schmalen Komponente bei höheren Temperaturen. Ebenso lassen die Ergebnisse von *Dismore* und *Statton* (144) eine starke Zunahme des beweglichen Anteils beim Tempern erkennen.

c) Ein Modell für die Änderungen der Kolloidstruktur beim Tempern

Die oben beschriebenen Ergebnisse legen zunächst die Vermutung nahe, daß der Anteil an amorphem Material durch das Tempern zugenommen habe. Damit könnte man die Zunahme des beweglichen Anteils im Kernresonanzspektrum und die Zunahme des Quellvermögens und der Kleinwinkelintensität erklären. DTA- und Dichtemessungen zeigen jedoch (9, 51), daß dies nicht der Fall ist, sondern daß im Gegenteil ein geringfügiges Anwachsen des Kristallisationsgrades beobachtet wird. Man muß daraus schließen, daß die Änderungen der oben erwähnten Eigenschaften nicht auf einer Zunahme des amorphen Massenanteils beruhen, sondern durch eine Änderung der Struktur der fehlgeordneten Bereiche verursacht werden. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde das in Abb. 19 dargestellte Modell für die Struktur verstreckter Hochpolymerer vorgeschlagen (136). Ähnliche Vorstellungen entwickelten auch *Peterlin* u. Mitarb. (50, 149, 150), *Beresford* und *Bevan* (133) sowie *Dismore* und *Statton* (144) in ihren Modellen zur Faserstruktur. Die ungetemperte Probe ist dadurch gekennzeichnet, daß die Fehlstellen, die durch Kettenfaltungen und durch querliegende nichtkristallisierte Kettensequenzen hervorgerufen werden, nahezu homogen in Faserrichtung verteilt sind, so daß die ungetemperte Faser annähernd als eine einheitlich kristalline Matrix geringen Ordnungsgrades angesehen werden kann. Die Fehlstellenkonzentration in Faserrichtung ist jedoch nicht völlig statistisch, so daß die auf die Faserachse projizierte Elektronendichteverteilung schwache periodische Maxima aufweist, die für die beobachteten Röntgenkleinwinkelreflexe verantwortlich sind. Beim Tempern wird die Kettenbeweglichkeit so weit erhöht, daß das System in einen Zustand niedrigerer freier Energie übergehen kann. Dabei steigt zunächst die Langperiode und die Kristallitdicke an, da durch diesen Prozeß der Anteil an fehlgeordneten Bereichen pro Volumeneinheit verringert wird. Weiterhin verbessert sich die Ordnung der Ketten innerhalb der Kristallite, indem sich die Fehlstellen in Schichten quer zur Faserachse

anordnen. In diesen Schichten löst sich die Verspannung der nichtkristallisierten Kettensequenzen, so daß man insgesamt durch das Tempern sowohl perfektere Kristalle als auch eine flüssigkeitsähnlichere Struktur der fehlgeordneten Bereiche erhält. Das Lösen der Verspannungen in den fehlgeordneten Bereichen ist mit einer Verlängerung dieser Kettenstücke verknüpft. Wir werden diesen Prozeß des Grenzflächenschmelzens in Abschn. 4 näher besprechen.

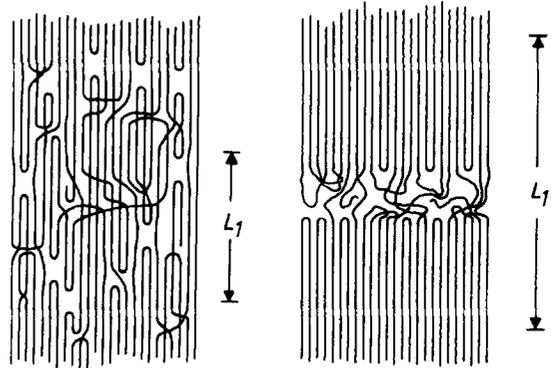


Abb. 19. Schematische Darstellung der Strukturen von ungetemperten (a) und getemperten (b) verstreckten Polymeren. Beim Tempern wächst die Langperiode an, gleichzeitig ordnen sich die Fehlstellen in Schichten senkrecht zur Faserachse (136)

Mit diesem Modell kann man alle oben beschriebenen Beobachtungen qualitativ erklären, nämlich das Anwachsen der Langperiode, die Ausbildung einer Querstruktur, die Intensitätszunahme der Röntgenkleinwinkelstreuung, die Zunahme des beweglichen Anteils im Kernresonanzspektrum und die Zunahme des Quellvermögens. Die an den Schmelzwärmen zu beobachtende geringfügige Zunahme des Kristallisationsgrades läßt sich auf das Anwachsen der Kristallitdicke zurückführen.

Mehrfach ist auch vermutet worden, daß sich die Molekülketten, die in der ungetemperten Probe gestreckt sind, beim Tempern zurückfalten sollen (144, 155, 156). Diese Tendenz soll um so ausgeprägter sein, je höher die Temperatur ist (144). Auf Grund der bisherigen Beobachtungen läßt sich diese Frage nicht klar entscheiden. Eigene elektronenmikroskopische Beobachtungen (136) sowie die Ergebnisse von *Geil* (156) lassen es jedoch wahrscheinlich erscheinen, daß vor allem bei höheren Tempertemperaturen solche Vorgänge stattfinden können. Die im nächsten Abschnitt beschriebenen Untersuchungen an "extended chain"-Kristallen liefern eine zusätzliche Stütze für die An-

nahme, daß auch im Falle verstreckter Polymerer eine Rückfaltung beim Tempern eintritt. Zur Lösung dieses wichtigen Problems müssen weitere Untersuchungen ange stellt werden.

3.4. Rückfaltung der Ketten beim Tempern

Wie bereits angedeutet wurde, haben neuere Untersuchungen an den sogenannten "extended chain"-Kristallen gezeigt, daß die gestreckten Ketten in diesen Kristallen beim Tempern in eine gefaltete Form übergehen können. Die Ergebnisse solcher Untersuchungen sind nicht nur von Interesse im Hinblick auf die Frage nach der Stabilität der extended chain-Kristalle und der Struktur der verstreckten Polymeren, sondern auch in bezug auf die Ursache der Kettenfaltung bei der Kristallisation aus der Schmelze und aus Lösungen. Von Wunderlich u. Mitarb. (157, 158) wurde elektronenmikroskopisch festgestellt, daß sich auf der Oberfläche von Polyäthylenkristallen, die unter hohen Drucken kristallisiert worden waren, beim Tempern Lamellen quer zur Kettenrichtung ausbilden. Diese Erscheinung wurde als das Wachstum von Kristallen mit gefalteten Ketten auf der Oberfläche der "extended chain"-Kristalle gedeutet, es setzt bereits bei Temperaturen von 40 °C unterhalb des Schmelzpunktes ein.

Ähnliche Vorgänge wurden von uns beim Tempern an strahlungspolymerisiertem Trioxan beobachtet (60). Es wird allgemein angenommen, daß das auf diese Weise hergestellte Polyoxymethylen ebenfalls aus Kristallen mit gestreckten Ketten besteht. Tempert man die nadelförmigen Kristalle, die in der elektronenmikroskopischen Abbildung zunächst nur eine ausgeprägte fibrilläre Längsstruktur erkennen lassen, so findet man bereits nach sehr kurzen Temperzeiten eine deutliche Querstruktur, vgl. Abb. 20 a. Sie ist ganz ähnlich aufgebaut wie die Querstruktur einer getemperten verstreckten Polyoxymethylenprobe und um so ausgeprägter, je höher die Tempertemperatur und je länger die Temperzeit war. Erste Anzeichen der Lamellenbildung sind bereits bei einer Temperatur von 150 °C zu erkennen. Im Gegensatz zu den erwähnten Beobachtungen an Polyäthylenkristallen läßt sich die Rückfaltung der Ketten am Polytrioxan auch röntgenographisch nachweisen. Beim Tempern ab Temperaturen von 180 °C tritt eine intensive Langperiode von ca. 200 Å auf, die vorher nicht vorhanden war.

Wie man aus den elektronenmikroskopischen Abbildungen erkennen kann, setzt die Bildung der Lamellen mit gefalteten Ketten schon bei sehr kurzen Temperzeiten ein. Daher ist es nicht verwunderlich, daß man im DTA-Diagramm bei langsamen Aufheiz-

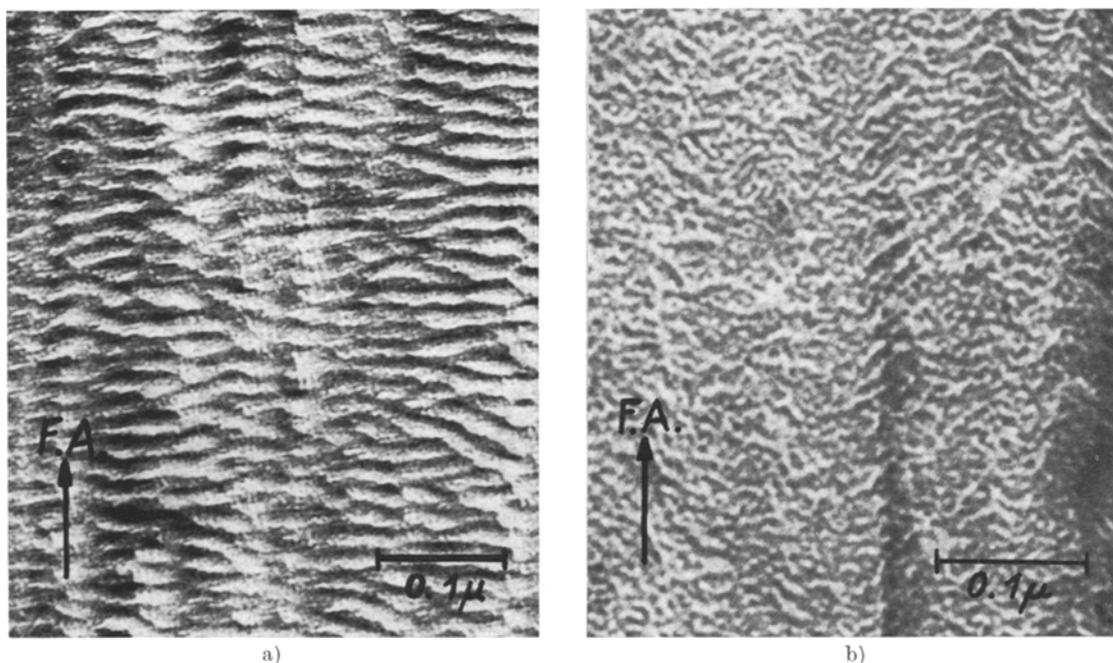


Abb. 20. Elektronenmikroskopische Abbildungen der Oberflächen von strahlungspolymerisiertem Trioxan (60) (F. A. = Faserachse); a) 3 sec lang bei 185 °C getempert; b) 3 sec lang bei 180 °C getempert

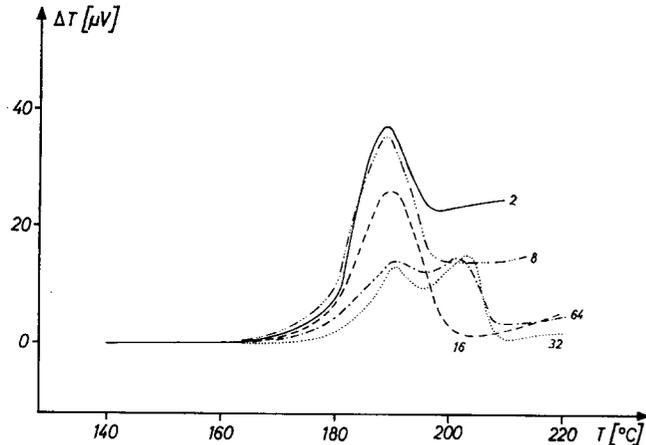


Abb. 21. DTA-Schmelzkurven von strahlungs-polymerisiertem Trioxan. Die Zahlen geben die Aufheizgeschwindigkeit in $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ an. Bei 32 und $64^{\circ}\text{C}/\text{min}$ treten zwei Maxima bei Temperaturen von ca. 190°C und 202°C auf (60).

geschwindigkeiten nur dasjenige endotherme Maximum beobachten kann, das den Kristallen mit zurückgefalteten Ketten zuzuordnen ist. Es liegt bei etwa 190°C , vgl. Abb. 21. Bei Messungen mit höheren Aufheizgeschwindigkeiten dagegen tritt in den DTA-Kurven ein zweites, bei höheren Temperaturen gelegenes Maximum auf, daß durch das Schmelzen der ursprünglichen extended chain-Kristalle verursacht wird. Dieses Maximum liegt bei ca. 202°C in Übereinstimmung mit dem aus anderen Messungen (34) ermittelten Gleichgewichtsschmelzpunkt des Polyoxymethylens. Wunderlich (19) gibt für diesen Schmelzpunkt einen Wert von $182,5^{\circ}\text{C}$ an, der durch Extrapolation zur Aufheizgeschwindigkeit Null gefunden wurde. Bei seinen Messungen an Polyoxymethylen-Kristallen, die durch Sublimation von Trioxan hergestellt worden waren, hat er beobachtet, daß sich das endotherme Maximum mit steigender Aufheizgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen verschiebt, und hat daraus geschlossen, daß höhere Schmelzpunkte durch Überhitzungserscheinungen verursacht werden. In unserem Fall dagegen treten bei höheren Aufheizgeschwindigkeiten zwei deutlich voneinander getrennte Maxima auf, von denen das bei höheren Temperaturen gelegene durch das Schmelzen der unveränderten "extended chain"-Kristalle hervorgerufen wird. Daher besteht hier kein Grund zur Annahme, daß der Schmelzpunkt von 202°C durch Überhitzungserscheinungen verursacht wird.

Die Ursachen für die Rückfaltung der Ketten beim Tempern sind noch nicht geklärt. Von Wunderlich u. Mitarb. (157, 158) wird angenommen, daß die laterale Grenzflächenenergie eine Erniedrigung des Schmelzpunktes der bündelförmigen extended chain-Kristalle bewirkt und daß das geschmolzene Material in Form von Lamellen neu kristalli-

siert. Andere Möglichkeiten werden wir in einer späteren Arbeit diskutieren (60). Es ist zu vermuten, daß die Gründe für die Rückfaltung auch dafür verantwortlich sind, daß bei normalen Kristallisationstemperaturen keine Kristalle mit gestreckten Ketten entstehen können. Daher ist die Klärung dieser Frage von besonderem Interesse.

4. Kolloidstruktur und partielles Schmelzen

4.1. Zur Deutung des partiellen Schmelzens

Der Verlauf des partiellen Schmelzens, d. h. der kontinuierlichen Abnahme des Kristallisationsgrades mit steigender Temperatur ist für viele Polymere eingehend untersucht worden (1-3). Im Zusammenhang mit der hier diskutierten Frage, in welcher Weise sich die Kolloidstruktur auf das partielle Schmelzen auswirkt, beschränken wir uns darauf, von den Ergebnissen dieser Untersuchungen drei charakteristische Merkmale des partiellen Schmelzens anzuführen:

1. Die Breite und die Temperaturlage des Schmelzbereiches hängen von der Kristallisationstemperatur ab. Der Schmelzbereich ist um so ausgedehnter, je tiefer die Kristallisationstemperatur war, vgl. Abb. 1.

2. Unter bestimmten Bedingungen, die später noch näher spezifiziert werden, geht die Änderung des Kristallisationsgrades beim Erhitzen und Abkühlen reversibel vor sich, d. h. man erhält in bezug auf das partielle Schmelzen und auf die Kristallisation beim Abkühlen eine Art Gleichgewichtskurve (2, 97, 173), vgl. Abb. 23, 24.

3. Bei der isothermen Kristallisation aus der Schmelze beobachtet man im allgemeinen, daß die Probe auch nach sehr langen Kristallisationszeiten partiell geschmolzen bleibt, wenn man sie auf der Kristallisationstemperatur T_c hält. Kühlt man sie danach

langsam ab, so nimmt der Kristallisationsgrad α zu (161, 173), vgl. Abb. 30.

Die ersten beiden Merkmale stehen scheinbar im Widerspruch zueinander. Einerseits sieht man nämlich aus der Abhängigkeit der Breite des Schmelzbereiches von der Kristallisationstemperatur, daß es sich beim partiellen Schmelzen nicht um einen Gleichgewichtseffekt handeln kann. Andererseits scheint die Reversibilität des Schmelzvorganges darauf hinzuweisen, daß sich das System dann in einem thermodynamisch günstigeren Zustand befindet, wenn ein Teil des Materials geschmolzen ist. Wegen dieses Widerspruchs wurde die Frage, ob es sich beim partiellen Schmelzen um das Einstellen eines thermodynamischen Gleichgewichtes handelt oder nicht, verschieden beantwortet, je nachdem, welches der beiden Merkmale im Vordergrund des Interesses stand.

Flory (6, 7) hat gezeigt, daß Homopolymere bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes im thermodynamischen Gleichgewicht nahezu vollständig kristallisiert sein sollten. Zwar ergibt sich auch aus seiner Theorie, daß das Schmelzen eines makromolekularen Stoffes nicht nur bei einer Temperatur, sondern über einen gewissen Temperaturbereich hinweg stattfinden sollte. Die Rechnung ergibt jedoch, daß dieser Schmelzbereich immer enger werden sollte, je größer das Molekulargewicht des Polymeren ist. Bereits bei Polymerisationsgraden von etwa 1000 ist der Effekt völlig zu vernachlässigen, und ein scharfer Schmelzpunkt ist zu erwarten. Für unendlich lange Ketten wird ein scharfer Schmelzpunkt vorausgesagt. Im Gegensatz dazu haben die Untersuchungen an vielen Polymeren ergeben, daß im allgemeinen ein breiter Schmelzbereich auftritt, der zudem noch im Widerspruch zur Theorie um so breiter ist, je höher das Molekulargewicht des Polymeren ist (161). Nur unter speziellen Kristallisationsbedingungen gelingt es, ein Polymeres mit einem annähernd scharfen Schmelzpunkt zu erreichen. Die in allen anderen Fällen zu beobachtenden Abweichungen von der *Flory*schen Theorie werden darauf zurückgeführt, daß beim Kristallisieren der Makromoleküle der Gleichgewichtszustand infolge von kinetischen Hemmungen nicht erreicht werden kann (147). Zur Deutung des breiten Schmelzbereiches wird dann eine Verteilung der Kristallitgrößen angenommen, die entsprechend Gl. [1] zu einer Verschmierung des Schmelzpunktes führt.

Andere Autoren (162–165) erachten im Gegensatz zu *Flory* vor allen Dingen die Reversibilität des partiellen Schmelzens und der Kristallisation beim Abkühlen für das wesentliche Merkmal und vertreten daher die Auffassung, daß sich das polymere System nur dann in einem Zustand mit niedrigster freier Energie befindet, wenn ein beträchtlicher Teil des Materials im nichtkristallinen Zustand vorliegt. Nach diesen Theorien läßt sich für ein gegebenes Polymeres ein von der Temperatur abhängiger „Gleichgewichtskristallisationsgrad“ $\alpha_{\text{eq}}(T)$ angeben (162 bis 165). Als Ursache für das partielle Schmelzen wird im wesentlichen die Verspannung der nichtkristallisierten Kettenstücke, die verschiedene Kristallite miteinander verbinden, herangezogen. Beim partiellen Schmelzen nimmt der Entropieterm der freien Energie infolge der Erhöhung der Konformationsentropie dieser Kettenstücke stärker zu als der entsprechende Enthalpieterm, so daß mit steigender Temperatur ein immer größerer Anteil der Kettensegmente in die amorphen Bereiche übergeht. Von den Anhängern der *Flory*schen Theorie wird diese Auffassung abgelehnt, da sie sich nicht mit der Beobachtung verträgt, daß man unter geeigneten Bedingungen auch nahezu scharfes Schmelzen erreichen kann, so z. B. *Mandelkern* (3): „Although this argument appears plausible in terms of the properties of a single chain, it is contrary to the observations of the crystallization and melting of bulk polymers“.

Im folgenden wird gezeigt, daß sich beide Auffassungen auf das Schmelzverhalten der Polymeren anwenden lassen, wenn man die Kolloidstruktur dieser Stoffe in Betracht zieht. Unabhängig davon, daß das *absolute Minimum* der freien Energie entsprechend der *Flory*schen Überlegungen erst für ein vollständig kristallisiertes System erreicht wird, folgt nämlich aus den experimentellen Beobachtungen, daß sich bei jeder Temperatur ein *metastabiles Gleichgewicht* zwischen der amorphen Grenzschicht und dem Kern der Kristallite einstellt. Bei einer bestimmten Dicke der Grenzschicht ergibt sich ein *relatives Minimum* der freien Energie. Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, bezeichnen wir die Zunahme der Dicke der fehlgeordneten Grenzschichten mit steigender Temperatur als *Grenzflächenschmelzen*. Die Temperaturabhängigkeit dieses Effektes kann mit Hilfe von Gleichgewichtsbetrachtungen berechnet werden. Die Berechtigung dazu ergibt sich aus der experimentellen Beob-

achtung, daß die irreversiblen Änderungen der Kolloidstruktur in Richtung auf das absolute Minimum der freien Energie langsam vonstatten gehen. Daher kann der zur Beschreibung des Systems zusätzlich einzuführende innere Parameter, nämlich die Kristallitgröße ζ , während der Versuchszeit als konstant betrachtet werden.

Um diese Überlegungen, die wir später noch ausführlicher diskutieren werden, zu veranschaulichen, sind in Abb. 22 die Vorgänge beim Tempern im Schmelzbereich

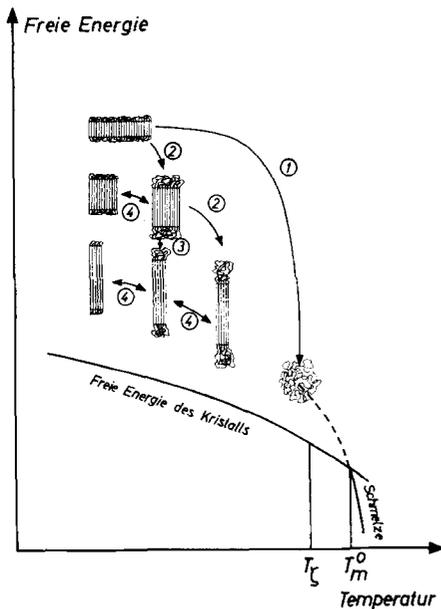


Abb. 22. Schematische Darstellung verschiedener Schmelz- und Rekristallisationsprozesse in teilkristallinen Polymeren außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts. ① Zweiphasiges partielles Schmelzen durch schnelles Aufheizen; ② Irreversibles Dickenwachstum beim Aufheizen; ③ Isothermes Dickenwachstum beim Tempern; ④ Reversibles Grenzflächenschmelzen

schematisch dargestellt worden. Ein kleiner Kristall kann beim schnellen Aufheizen bereits bei einer Temperatur $T_\zeta < T_m^0$ schmelzen (Weg 1), wobei eine unterkühlte Schmelze entsteht, aus der sich gegebenenfalls neue Kristalle bilden können. Beim langsamen Aufheizen dagegen (Weg 2) oder beim isothermen Tempern (Weg 3) nimmt die Dicke der Kristalle in Kettenrichtung zu, wie im vorhergehenden Abschnitt erörtert wurde. Dadurch erniedrigt sich die freie Energie des Systems. Bei Temperaturänderungen verändert sich gleichzeitig die Dicke der fehlgeordneten Grenzschichten an den Deckflächen der Kristalle. Sie nimmt beim Aufheizen bzw. Abkühlen reversibel zu oder ab

(Weg 4). Dieser Prozeß des Grenzflächenschmelzens verursacht eine reversible Abnahme des Kristallisationsgrades, wenn während des Meßvorganges keine merkliche Rekristallisation im Sinne eines Dickenwachstums (Weg 3) stattfindet. Liegt eine breite Kristallitgrößenverteilung vor, so kann das makroskopisch beobachtete partielle Schmelzen durch eine Überlagerung von Grenzflächenschmelzen und Schmelzen ganzer Kristallite hervorgerufen werden.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß der unendlich große Kristall nur bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes thermodynamisch stabil ist. Aus der Theorie der thermodynamischen Stabilität polymerer Kristalle ergibt sich nämlich, daß bei Temperaturen unterhalb einer Grenztemperatur $T_0 < T_m^0$ für endliche Kristalldicken im Bereich einiger hundert Å ein Minimum der freien Energie existiert (166–171).

4.2. Experimentelle Beobachtungen zum Grenzflächenschmelzen

Von besonderem Interesse für die Deutung des partiellen Schmelzens sind die Untersuchungen an Polyäthylen-Einkristallen. Wie bereits an Hand der Abb. 12 erläutert wurde, zeigen die aus verdünnten Lösungen hergestellten Kristalle das gleiche Schmelzverhalten wie das massive, schmelzkristallisierte Material. Die Wirkung der in Abb. 22 schematisch dargestellten Vorgänge kann man bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens der Polyäthylen-Einkristalle beobachten, vgl. Abb. 23. Das spezifische Volumen nimmt kontinuierlich mit steigender Temperatur zu (97), d. h. auch die sogenannten Einkristalle besitzen keinen scharfen Schmelzpunkt. Ferner sieht man aus Abb. 23, daß dem partiellen Schmelzen Rekristallisationsvorgänge überlagert sind. Sie äußern sich darin, daß beim Abkühlen nicht die gleiche Kurve durchlaufen wird wie beim Aufheizen. Dieser irreversible Anteil der Volumenänderung ist auf das Dickenwachstum der Kristalle zurückzuführen. Er wird um so kleiner, je länger die Temperezeit oder je höher die Tempertemperatur war. Bei den bei 130 °C 10 000 Minuten lang getemperten Kristallen kann man die Schmelzkurve reversibel durchlaufen, vgl. Abb. 24a. Die Zunahme des spezifischen Volumens kann man jedoch nicht auf die thermische Ausdehnung zurückführen. Dies zeigt ein Vergleich der gemessenen Werte mit der in Abb. 24a gestrichelt eingezeichneten Kurve, die aus den bekannten Expansionskoeffizienten berechnet wurde (147, 160).

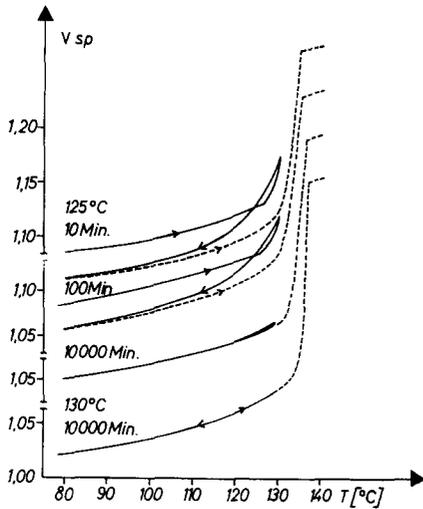


Abb. 23. Spezifisches Volumen von Polyäthylen-Einkristallen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die ursprünglich 120 \AA dicken Kristalle, hergestellt bei $80^{\circ}C$, wurden verschieden lange bei den angegebenen Temperaturen getempert. Die gestrichelten Kurven geben die Schmelzkurven beim zweiten Aufheizen wieder. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug $3-4^{\circ}C/min$ (97)

Die in Abb. 24a dargestellte Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Temperatur wird durch das Grenzflächenschmelzen

verursacht. Einen ersten experimentellen Hinweis dafür lieferten die Untersuchungen des Zusammenhanges zwischen Dichte und Langperiode von getemperten Polyäthylen-Einkristallen. Dabei wurde die einfache Beziehung

$$\rho = \rho_c - \frac{A}{L} \quad [23]$$

gefunden (9), mit ρ_c = Dichte des Ideal-kristalls. Die Größe A hängt nur von der Tempertemperatur, jedoch nicht von der Zeit ab. Ausgehend von dem im Abschn. 3.1. beschriebenen, einfachen Modell eines Lamellenpaketes aus übereinander geschichteten Kristallen mit dazwischenliegenden fehlgeordneten Grenzschichten findet man, daß

$$A = d \cdot \Delta\rho, \quad [24]$$

wobei wiederum d die Dicke der Grenzschicht und $\Delta\rho$ die Dichtedifferenz der Grenzschicht gegenüber dem Kristall bedeuten. In Abb. 25 ist die Temperaturabhängigkeit des Grenzschicht-Dichtedefektes A für Polyäthylen-Einkristalle, die bei $70^{\circ}C$ aus Tetrachloräthylen kristallisiert worden waren, dargestellt (26). Die Messungen wurden bei $30^{\circ}C$ an den nach dem Tempern abgeschreckten Kristallen durchgeführt. Berechnet man A

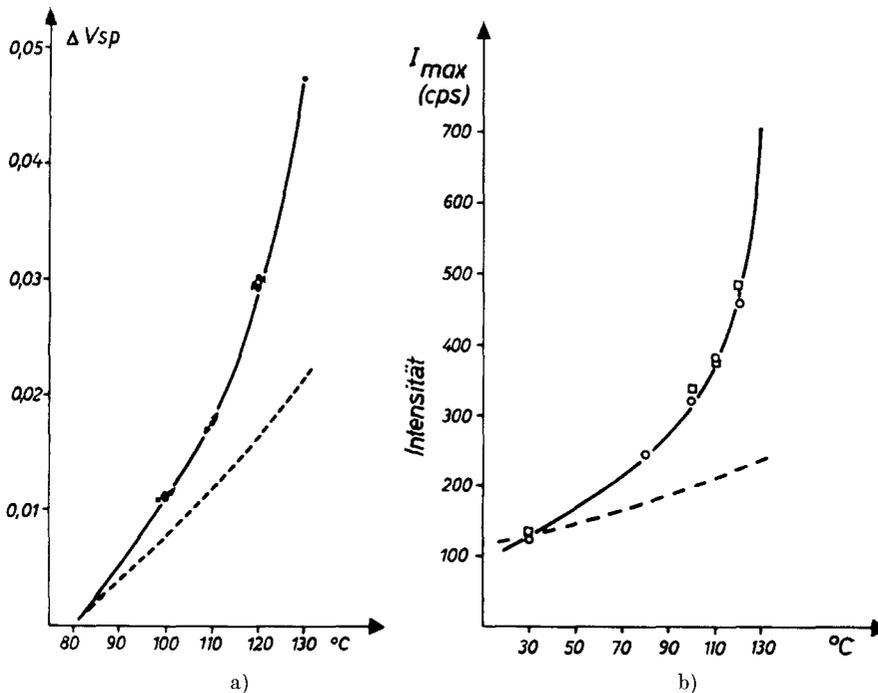


Abb. 24. Reversible Änderung des spezifischen Volumens und der Röntgenkleinwinkelintensität bei PE-Kristallen, die 10^4 min bei $130^{\circ}C$ getempert worden waren. a) spezifisches Volumen, gemessen im Dilatometer (97); b) Maximalintensität des Langperiodenreflexes (172); \circ gemessen beim ersten Abkühlen; \square gemessen beim 2. Aufheizen.

In beiden Abbildungen geben die gestrichelten Kurven die zu erwartenden Änderungen ohne Grenzflächenschmelzen wieder

aus den Dilatometermessungen, so ergeben sich wesentlich höhere Werte (97, 97a), da man beim Abschrecken der Kristalle das partielle Schmelzen nur unvollständig einfrieren kann (9)³).

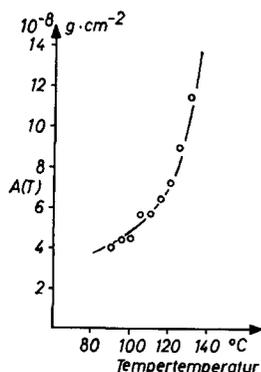


Abb. 25. Temperaturabhängigkeit des Grenzschicht-Dichtedefektes $A = d\Delta\rho$ für Polyäthylen-Einkristalle, die bei 70 °C aus C_2Cl_4 kristallisiert worden waren (26)

Das eben angeführte Beispiel zeigt deutlich, daß man zur Deutung des partiellen Schmelzens konkrete Annahmen darüber einführen muß, in welcher Weise sich die Kolloidstruktur beim Schmelzen ändert. Durch Messungen makroskopischer Größen, wie z. B. des spezifischen Volumens oder der Enthalpie, lassen sich die Änderungen prinzipiell nicht erfassen. Dagegen stellt die Röntgenkleinwinkelstreuung eine dazu geeignete Meßmethode dar. Sie liefert drei Größen zur Charakterisierung der Kolloidstruktur, aus denen die Änderungen dieser Struktur während des partiellen Schmelzens ermittelt werden können: Erstens kann man aus der Winkellage der Intensitätsmaxima den mittleren gegenseitigen Abstand der Kristallite bestimmen, zweitens gibt die Intensität der Reflexe und die Form der Streukurve Aufschluß über das Größenverhältnis zwischen Kristallit und angrenzendem fehlgeordneten Bereich, und drittens schließlich kann man durch die Auswertung der sogenannten Invariante bei Kenntnis des spezifischen Volumens den Absolutwert der Elektronendichtedifferenzen zwischen diesen Bereichen berechnen. Es ist offensichtlich, daß die Kenntnis dieser Größen in Abhängigkeit von der Temperatur in vielen Fällen wesentliche Aufschlüsse über den Mechanismus des

partiellen Schmelzens liefern kann. So wird sich z. B. bei gleicher Änderung des spezifischen Volumens das Aufschmelzen ganzer Kristallite in anderer Weise auf die Streukurve auswirken als das oben erwähnte Grenzflächenschmelzen.

Die Änderungen der Röntgenkleinwinkelstreuung mit der Temperatur sind in den letzten Jahren in verschiedenen Laboratorien untersucht worden. An Polyäthylen-Einkristallen wurden Messungen von *Nukushina*, *Itoh* und *Fischer* (172) durchgeführt. Schmelzkristallisiertes Polyäthylen wurde von *Schultz* und *Robinson* (112) untersucht. *O'Leary* und *Geil* (132) führten derartige Messungen an schmelzkristallisiertem und an verstrecktem Polyoxymethylen durch. Die Änderungen der Intensität mit der Temperatur an anderen verstreckten Polymeren, wie Polyäthylen, Polypropylen und Perlon, wurden ebenfalls gemessen (128). Bei allen diesen Messungen stellte sich heraus, daß neben den irreversiblen Änderungen, die bereits im vorhergehenden Abschnitt besprochen worden sind, auch reversible Änderungen sowohl der Intensität als auch der Langperiode zu beobachten sind.

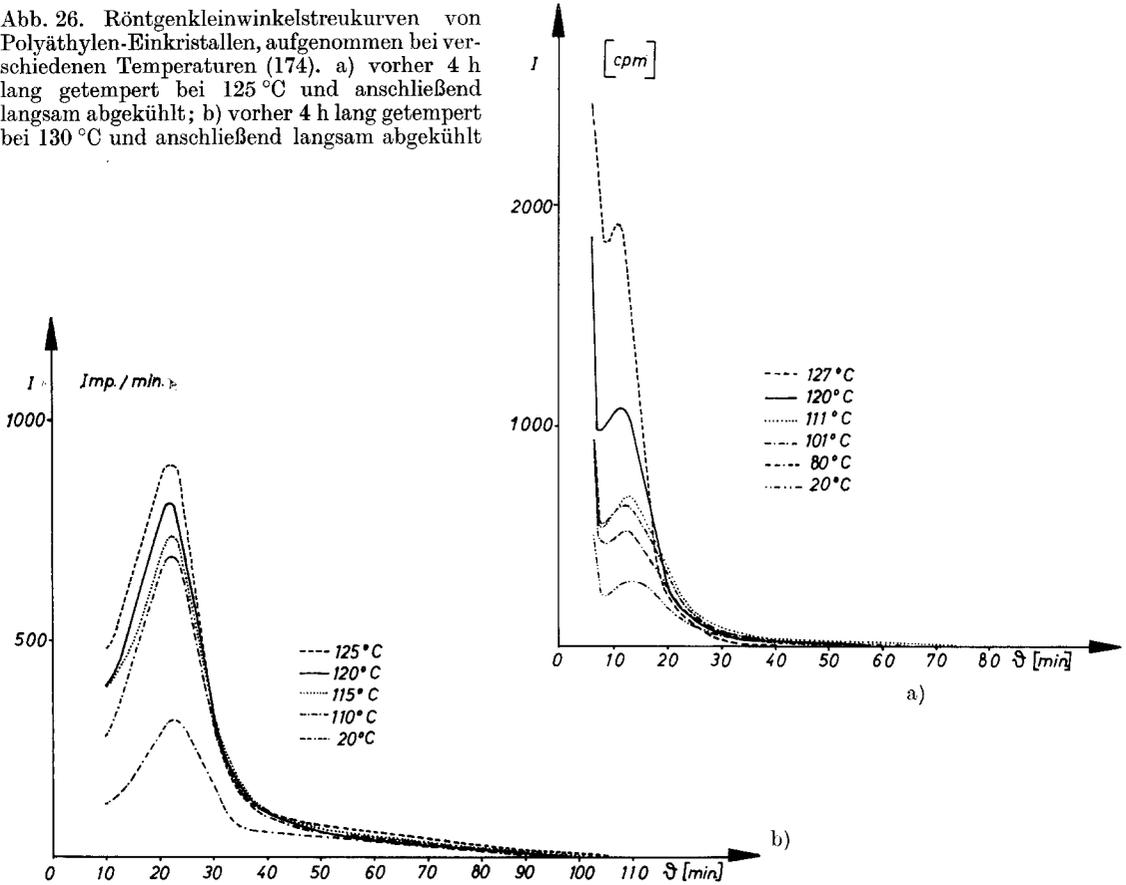
Bei den Messungen an Polyäthylen-Einkristallen ergab sich, daß die Maximalintensität der Reflexe im Röntgenkleinwinkeldiagramm mit steigender Temperatur reversibel zunimmt (172). In Abb. 24 b sind die Ergebnisse wiedergegeben. Hier handelte es sich um Einkristalle, die bei 78 °C aus verdünnter Lösung hergestellt worden waren. Beim ersten Aufheizen bis 120 °C stieg die Langperiode irreversibel von 118 Å auf 210 Å an und blieb dann annähernd konstant. Bei allen folgenden Aufheiz- und Abkühlzyklen traten dann ausschließlich reversible Änderungen der Streukurven auf, sofern die ursprüngliche Tempertemperatur von 120 °C nicht überschritten wurde. Als Beispiel zeigen die Abb. 26 a und b die Röntgenkleinwinkelstreu曲ven von Polyäthylen-Einkristallen bei verschiedenen Temperaturen aus einer anderen Meßreihe (174).

Die Messungen an verstrecktem Polyäthylen führten zu ähnlichen Ergebnissen (134), vgl. Abb. 27. Auch hier ändert sich die Streuintensität nahezu reversibel mit der Temperatur. In qualitativer Hinsicht stimmen diese Ergebnisse mit den von *Zubov* und *Tsvankin* (128) beobachteten Erscheinungen überein. Diese Autoren fanden jedoch, daß die Intensität bei etwa 100 °C ein Maximum erreicht und dann bei höheren Temperaturen wieder abfällt. Wir nehmen an, daß diese Diskrepanz auf die Unterschiede in den verwendeten Polyäthylensorten zurückzuführen ist.

Die Beobachtungen an verstrecktem und unverstrecktem Polyoxymethylen (132) führten in bezug auf die Intensität ebenfalls zu ähnlichen Ergebnissen.

³) Diese Möglichkeit, den partiell geschmolzenen Zustand teilweise oder auch wie z. B. beim Polyäthylen-terephthalat (173) vollständig einfrieren zu können, beweist deutlich, daß der in Abb. 24 dargestellte Anstieg des spezifischen Volumens nicht nur durch die thermische Ausdehnung bedingt sein kann.

Abb. 26. Röntgenkleinwinkelstreuungen von Polyäthylen-Einkristallen, aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen (174). a) vorher 4 h lang getempert bei 125 °C und anschließend langsam abgekühlt; b) vorher 4 h lang getempert bei 130 °C und anschließend langsam abgekühlt



Zur Deutung der reversiblen Intensitätsänderungen der Röntgenkleinwinkelstreuung betrachten wir ein lineares, parakristallin gestörtes Gitter. Nach Hosemann (175) ist die Streuintensität eines solchen Gitters bei großer Ausdehnung gegeben durch

$$J(b) = N [|\bar{F}|^2 - |\bar{F}'|^2] + N |\bar{F}'|^2 Z(b). \quad [25]$$

Hierbei bedeuten: N = die Anzahl der Bausteine, $b = \frac{2 \sin \delta}{\lambda}$, $F(b)$ = die Streuamplitude eines Bausteines, $Z(b)$ = Gitterfaktor. Legt man für die Elektronendichteverteilung eine Rechteckfunktion zugrunde, so erhält man für den Bausteinfaktor den Ausdruck:

$$|F(b)|^2 = (\Delta\eta)^2 \frac{\sin^2 \pi b d}{(\pi b)^2}, \quad [26]$$

wobei $\Delta\eta$ die Elektronendichtedifferenz zwischen kristallinen und amorphen Bereichen angibt. d bedeutet wiederum die Dicke der amorphen Grenzschicht. Für den Wert des Bausteinfaktors am Orte des Langperiodenreflexes, der näherungsweise bei $|b| = 1/L$ liegt, ergibt sich daher:

$$\left| F\left(\frac{1}{L}\right) \right|^2 \sim (\Delta\eta)^2 \sin^2 \pi \frac{d}{L}. \quad [27]$$

Wie die Abb. 26 und 27 zeigen, ändern sich zwar bei Temperaturänderungen die Intensitäten der Reflexe und des Streuuntergrundes, die Langperiode und die Reflexform bleiben

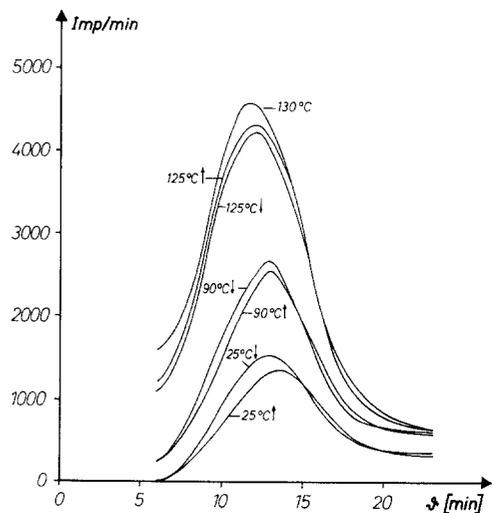


Abb. 27. Röntgenkleinwinkelstreuungen von Niederdruckpolyäthylen (Lupolen 6011 L), ca. 18fach verstreckt bei 70 °C und anschließend 5 h bei 130 °C getempert. ↑ gemessen beim Aufheizen, ↓ gemessen beim Abkühlen (178)

jedoch annähernd konstant. Daher kann man auch den Gitterfaktor $Z(b)$ in Gl. [25] näherungsweise als konstant betrachten. Die Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur muß man dann auf die Änderungen der Mittelwerte des Bausteinfaktors, der durch Gl. [26] gegeben ist, zurückführen. Die Maximalintensität der Langperiodenreflexe ist nach Gl. [27] sowohl durch die Größe der Elektronendichtedifferenz $\Delta\eta$ als auch durch das Verhältnis d/L der Dicke der fehlgeordneten Schichten zur Langperiode gegeben. Verwendet man die bekannten Ausdehnungskoeffizienten der beiden Phasen des Polyäthylens, so ergibt sich eine geringe Zunahme der Intensität mit steigender Temperatur, da $\Delta\eta$ geringfügig von der Temperatur abhängt. Dieser Einfluß läßt sich leicht berechnen, das Ergebnis ist in der Abb. 24b gestrichelt eingezeichnet. Zur Erklärung des gemessenen Intensitätsanstiegs ist dieser Effekt bei weitem nicht ausreichend. Es kann daher sein, daß sich entweder $\Delta\eta$ stärker mit der Temperatur ändert, als man normalerweise annimmt, oder daß das Verhältnis d/L von der Temperatur abhängt. Die Reflexintensität erreicht ein Maximum, wenn dieses Verhältnis gerade 0,5 beträgt.

Zwischen den beiden angeführten Möglichkeiten läßt sich mit Hilfe von Absolutmessungen der Streuintensität entscheiden. Nach *Debye* und *Büche* (176) sowie *Porod* (177) kann man aus der sogenannten In-

variante:

$$\bar{Q} = \int_0^{\infty} I(\theta) \theta d\theta \quad [28]$$

das mittlere Schwankungsquadrat $\overline{\Delta\eta}^2$ der Elektronendichte berechnen. Für den Fall, daß die Röntgenkleinwinkelstreuung durch die Elektronendichtedifferenz $\Delta\eta$ zwischen zwei Phasen a und c verursacht wird gilt:

$$\overline{\Delta\eta}^2 = (\Delta\eta)^2 w_c w_a, \quad [29]$$

wobei w_c und w_a die Volumenanteile der kristallinen bzw. amorphen Phase bedeuten. Daher läßt sich mit Hilfe der Invariante und des makroskopisch gemessenen Kristallisationsgrades α die Elektronendichtedifferenz $\Delta\eta$ bzw. die Dichtedifferenz $\Delta\rho$ berechnen.

In Abb. 28 sind einige der Streukurven wiedergegeben, die für diese Auswertung benutzt wurden (125, 148). In der Bildunterschrift sind die Werte der mittleren Schwankungsquadrate der Elektronendichteverteilung angegeben. Aus der bei 125 °C gemessenen Streukurve ergab sich ein Wert von $2,23 \cdot 10^{-3}$ (Mol-Elektronen/cm³), der ungefähr um das Doppelte höher liegt als der bei Raumtemperatur an derselben Probe gemessene Wert. Aus dieser Größe und der bei 125 °C dilatometrisch gemessenen Dichte ergibt sich nach Gl. [29] für die Dichtedifferenz zwischen den kristallinen und den fehlgeordneten Bereichen ein Wert von $\Delta\rho = 0,174$ g/cm², der gut mit der Differenz

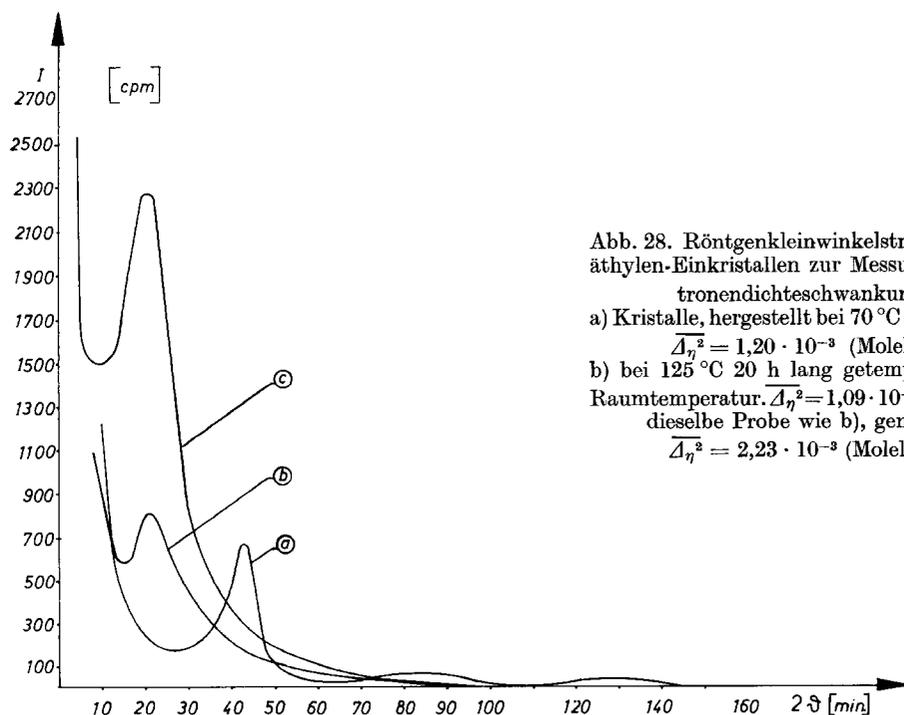


Abb. 28. Röntgenkleinwinkelstreu曲ven von Polyäthylen-Einkristallen zur Messung der mittleren Elektronendichteschwankungen $\overline{\Delta\eta}^2$ (125).

a) Kristalle, hergestellt bei 70 °C aus C_2Cl_4 , ungetempert,

$$\overline{\Delta\eta}^2 = 1,20 \cdot 10^{-3} \text{ (Molelektronen/cm}^3\text{)}^2$$

b) bei 125 °C 20 h lang getempert, aufgenommen bei Raumtemperatur. $\overline{\Delta\eta}^2 = 1,09 \cdot 10^{-3}$ (Molelektronen/cm³)², dieselbe Probe wie b), gemessen bei 125 °C.

$$\overline{\Delta\eta}^2 = 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ (Molelektronen/cm}^3\text{)}^2$$

zwischen den Dichten von kristallinem und amorphem Polyäthylen bei dieser Temperatur übereinstimmt. Mit dieser Dichtedifferenz wäre jedoch bei konstantem Verhältnis d/L die Intensität des Langperiodenreflexes viel zu groß. Um den beobachteten starken Anstieg der Streuintensität zu erklären, muß man das Verhältnis d/L ändern. Aus dem angegebenen Wert der Invariante berechnet sich ein Kristallisationsgrad von $\alpha = 0,65$ an Stelle des Kristallisationsgrades von 0,85, der bei Raumtemperatur an der gleichen Probe gemessen wurde.

Aus diesen Messungen ergibt sich eindeutig, daß der Intensitätsanstieg der Kleinwinkelreflexe durch eine Vergrößerung der Grenzschichtdicke d hervorgerufen wird. Eine thermodynamische Deutung dieses Grenzflächenschmelzens wird im nächsten Abschnitt diskutiert werden. Zuvor soll noch kurz die Frage erörtert werden, in welcher Weise sich das Schmelzen ganzer Kristallite auf die Röntgenkleinwinkelstreuung auswirken würde.

Häufig wird von vornherein angenommen, daß das Aufschmelzen ganzer Kristallite zu einer größeren Langperiode führe. Dies ist im allgemeinen nicht richtig, sondern nur unter speziellen Voraussetzungen. Um dies zu zeigen, betrachten wir einige Modelle zur Änderung der Kolloidstruktur während des Schmelzens.

Beim Schmelzen einzelner Kristallite ohne sonstige Umordnung der Kolloidstruktur bleibt der Gitterfaktor $Z(b)$ in Gl. [75] unverändert und damit näherungsweise auch die Lage des Reflexes. Der Wert der nach der Braggschen Gleichung berechneten Langperiode ändert sich daher nicht. Ferner nimmt die Reflexintensität ab, da das

Quadrat des mittleren Teilchenfaktors $[\bar{F}]^2$ mit $(1 - w_s)^2$ zu multiplizieren ist, wenn w_s den Volumenanteil der geschmolzenen Kristalle angibt (178). Der Streuuntergrund, der durch den ersten Summanden der Gl. [25] beschrieben wird, nimmt beim Schmelzen zu und bewirkt dadurch die Zunahme der durch Gl. [28] beschriebenen Invarianten.

Läßt man zu, daß sich die Kolloidstruktur nach dem Schmelzen einiger Kristallite vollständig umordnet, so daß sich die ursprüngliche Statistik wieder herstellt, so kann sich auch der Gitterfaktor $Z(b)$ in Gl. [25] ändern. Die Lage des Reflexes wird sich dann zu kleineren Winkeln verschieben, da der mittlere Abstand der Kristallite größer geworden ist. In Abb. 29 ist der nach Tsvankin (179) berechnete Gitterfaktor für verschiedene Kristallinitäten α dargestellt. Dabei wurde angenommen, daß der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Kristalliten durch eine Verteilungsfunktion der Form

$$f(z) = \frac{1}{d} \exp \left[-\frac{z - L + d}{d} \right] \quad [30]$$

gegeben ist. L und d bedeuten hier wiederum den mittleren Abstand der Kristallite bzw. die mittlere Dicke der amorphen Bereiche. Aus Abb. 29 sieht man, daß in diesem Fall mit sinkendem Kristallisationsgrad die Maximalwerte des Gitterfaktors am Ort der Reflexe stark abnehmen. Ob die beobachtete maximale Reflexintensität beim Schmelzen zu- oder abnimmt, hängt dann weitgehend vom Bausteinfaktor, d. h. von der Größe der Kristallite ab.

Als drittes Modell kann man schließlich noch annehmen, daß sich die Kristallite nach dem Schmelzen umordnen, daß jedoch dabei im Gegensatz zum vorher betrachteten

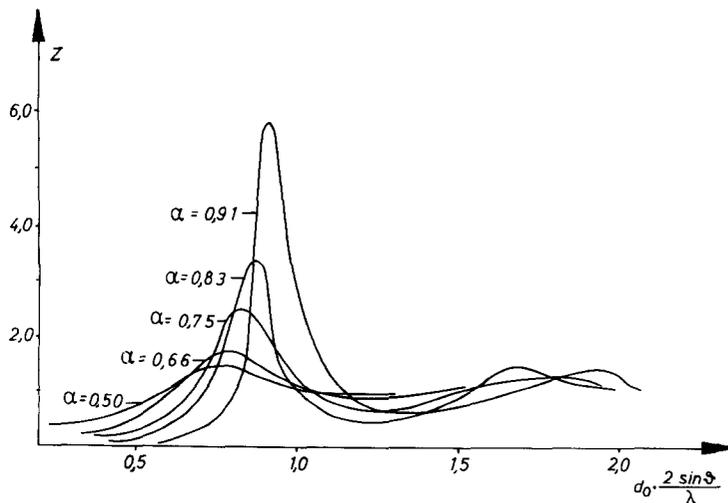


Abb. 29. Abhängigkeit des Gitterfaktors $Z(b)$ vom Kristallisationsgrad α für Kristallite mit einer flüssigkeitsartigen Abstandsstatistik. d_0 bedeutet den mittleren Kristallitenabstand für $\alpha \rightarrow 1,00$. [Nach Tsvankin (179)]

Modell die relative Schwankung der Kristallabstände dieselbe ist wie in der Ausgangsstruktur. Dann wird man außer der Verschiebung des Reflexes auch ein starkes Anwachsen der Reflexintensität beobachten können. Dieses Modell scheint auf eine Reihe von Polymeren anwendbar zu sein, bei denen in Abhängigkeit von der Temperatur neben der reversiblen Intensitätsänderung auch eine reversible Änderung der Lage des Langperiodenreflexes gemessen wurde (128, 132).

An Hand dieser Beispiele läßt sich erkennen, daß die genaue Analyse der temperaturabhängigkeit des Röntgenkleinwinkeldiagramms wertvolle Aufschlüsse zum Mechanismus des partiellen Schmelzens zu liefern vermag (178). Besonders zu betonen ist, daß die beobachteten Änderungen der Streukurven mit steigender Temperatur, vgl. Abb. 26-28 und Abb. 24b, und die damit verbundene Änderung des spezifischen Volumens, vgl. Abb. 24a, nicht durch das Aufschmelzen ganzer Kristallite erklärt werden können. Diese Art des partiellen Schmelzens hätte stets eine Abnahme der Reflexintensität mit steigender Temperatur zur Folge.

Gegen die Auffassung, daß der niedrigere Kristallisationsgrad bei höheren Temperaturen nur durch das Schmelzen kleiner Kristallite verursacht wird, sprechen auch die bereits erwähnten Untersuchungen über den Endwert des Kristallisationsgrades bei der isothermen Kristallisation. Aus den in Abb. 30 dargestellten Ergebnissen (161) erkennt man, daß der Kristallisationsgrad beim langsamen Abkühlen der isothermen kristallisierten Probe von der Kristallisations- auf Raumtemperatur noch erheblich zunimmt. Da es sich bei

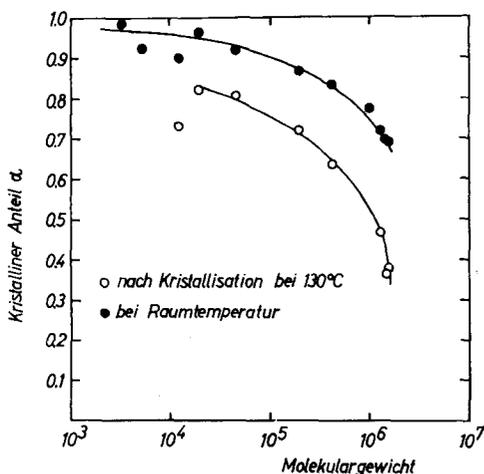


Abb. 30. Der Kristallisationsgrad α von Polyäthylenfraktionen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht M_n . Die Proben wurden bei 130 °C so lange kristallisiert, bis keine weiteren Änderungen des spezifischen Volumens zu beobachten waren. Anschließend wurden sie über 24 h auf Raumtemperatur abgekühlt. [Nach Fatou und Mandelkern (161)]

diesen Untersuchungen um Polyäthylenfraktionen handelte, können Fraktionierungseffekte keine Rolle spielen. Die Zunahme des Kristallisationsgrades wird offenbar dadurch verursacht, daß die Kristallite beim Abkühlen in die fehlgeordnete Grenzschicht hineinwachsen, deren Dicke durch die Kristallisationstemperatur von 130 °C gegeben ist.

4.3. Theorie des Grenzflächenschmelzens

Zur Deutung des Grenzflächenschmelzens gehen wir von der bekannten und schon mehrfach erwähnten Tatsache aus, daß die teilkristallinen Hochpolymeren im allgemeinen aus Kristalliten aufgebaut sind, deren Dicke ζ wesentlich kleiner als die Kettenlänge x , vgl. z. B. Abb. 10. Daher besteht jedes Kettenmolekül bei genügend hohem Molekulargewicht aus einer Folge vieler Sequenzen, die abwechselnd entweder dem Gitter eines Kristalliten oder einem fehlgeordneten Bereich angehören. Als Beispiel ist in Abb. 31 ein Modell dargestellt, bei dem die Molekülketten nach dem Durchlaufen

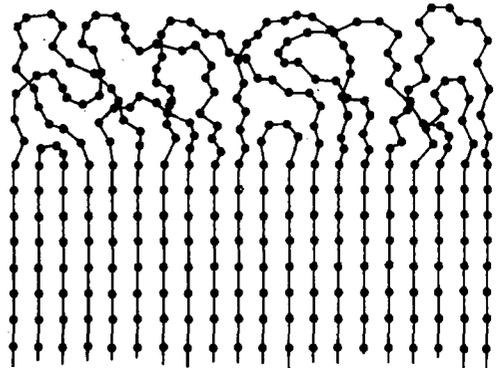


Abb. 31. Modell für die Struktur der fehlgeordneten Grenzschicht eines Polymeren, dessen Kettenlänge groß gegenüber der Kristallitdicke ist (7)

einer fehlgeordneten Grenzschicht in den Kristall zurückführen (7). Die folgenden Überlegungen sind jedoch nicht nur auf diesen Fall beschränkt, sie lassen sich auch auf andere Grenzschichtstrukturen anwenden (180). Weiterhin berücksichtigen wir die experimentelle Beobachtung, daß das Dickenwachstum der Kristalle, das während des Temperns stattfindet und den Zustand des Systems in Richtung auf das absolute Minimum der freien Energie verändert, so langsam abläuft, daß das teilkristalline System zu jedem Zeitpunkt einen *relativen* Gleichgewichtszustand einnehmen kann, vgl. Abb. 26 und 27. Damit erhebt sich die Frage, ob die freie Energie des Gesamtsystems (Kristall plus Grenzschicht) für eine endliche Grenzschichtdicke d ein Minimum aufweist.

Die mit Hilfe einfacher statistischer Modelle durchgeführten Rechnungen führen zu einer positiven Antwort. Es läßt sich zeigen, daß die nichtkristallisierten Sequenzen in den Grenzschichten danach streben, eine bestimmte von der Temperatur abhängige mittlere Gleichgewichtslänge N_{eq} einzunehmen (180). Dieser Effekt wird dadurch verursacht, daß die Grenzschichten andere thermodynamische Eigenschaften besitzen als die unterkühlte Schmelze bei derselben Temperatur. Insbesondere unterscheidet sich die Zahl der Konformationsmöglichkeiten ω_j eines Kettenstückes in der Grenzschicht von der eines gleich langen Kettenstückes in der Schmelze. Diese Unterschiede können durch einen *Behinderungsfaktor* φ_j (n_j , r_j) erfaßt werden, der von der Zahl n_j der Kettenglieder der betrachteten Sequenzen und vom Abstand r_j der Enden dieser Sequenzen abhängen soll. Er ist definiert durch das Verhältnis der Konformationszahl des eingespannten Kettenstückes zu der einer freien Kette Ω_j :

$$\varphi_j(n_j, r_j) = \frac{\omega_j(n_j, r_j)}{\Omega_j(n_j)}. \quad [31]$$

Um die Gesamtzahl g der Konformationen der nichtkristallisierten Kettenstücke in den Grenzschichten zu berechnen, fassen wir alle Kettenstücke mit gleicher Konformationszahl ω_j zu einer Gruppe zusammen. Gibt es s solcher Gruppen mit je ν_j Kettenstücken, so ist die Gesamtzahl der Konformationen gegeben durch

$$g = \frac{\nu!}{\prod_{j=1}^s \nu_j!} \prod_{j=1}^s \omega_j^{\nu_j}. \quad [32]$$

Hierbei bedeutet:

$$\nu = \sum_{j=1}^s \nu_j \quad [33]$$

die Gesamtzahl der Kettenstücke. Die Gesamtzahl N_g der statistischen Grundeinheiten der Kettenmoleküle in den Grenzschichten ist dann:

$$N_g = \sum_{j=1}^s n_j \nu_j. \quad [34]$$

Aus der Konformationszahl g ergibt sich die Konformationsentropie S_g der Grenzschicht mit Gl. [30] und mit der üblichen Näherung zu:

$$S_g = kT \left[\sum_{j=1}^s \nu_j \ln \varphi_j + \sum_{j=1}^s \nu_j \ln \Omega_j - \sum_{j=1}^s \frac{\nu_j}{\nu} \ln \frac{\nu_j}{\nu} \right]. \quad [35]$$

Der erste Summand berücksichtigt die Verminderung der Konformationsmöglichkeiten jedes einzelnen Kettenstückes, die durch das Festliegen der beiden Enden verursacht wird. Der zweite Summand gibt die Zahl der Konformationsmöglichkeiten aller Kettensequenzen in der Schmelze an, er ist auch im chemischen Potential μ_a der Schmelze enthalten. Der dritte Summand schließlich gibt die Mischungsentropie der verschiedenen langen Kettenstücke in der Grenzschicht wieder. Diesen Term braucht man nicht zu berücksichtigen, wenn man nur die Änderungen der freien Enthalpie in Abhängigkeit von der Länge der Schlaufen bei „eingefrorener“ räumlicher Anordnung der kristallisierten Sequenzen untersucht (180)⁴. Für die freie Enthalpie der Grenzschicht G_g erhält man daher

$$G_g = N_g \mu_a - kT \sum \nu_j \ln \varphi_j. \quad [36]$$

Berücksichtigt man noch die freie Energie σ_e der Grenzfläche zwischen Kristall und Grenzschicht, so ergibt sich für die freie Enthalpie des insgesamt aus N statistischen Einheiten bestehenden teilkristallinen Polymeren:

$$G = N \mu_c + N_g \Delta \mu + \frac{2(N - N_g) \sigma_e}{\xi} - kT \sum_{j=1}^s \nu_j \ln \varphi_j. \quad [37]$$

Hierbei bedeutet $\Delta \mu$ die Differenz der chemischen Potentiale

$$\Delta \mu = \mu_a - \mu_c, \quad [38]$$

die bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes in der Form

$$\Delta \mu = \frac{H_m (T_m^0 - T)}{T_m^0} \quad [39]$$

geschrieben werden kann, wobei H_m die Schmelzwärme pro Mol statistischer Einheiten bedeutet. Wenn die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie und Entropie beider Phasen berücksichtigt wird, so erhält man nach *Hoffmann* (181) in einer besseren Näherung:

$$\Delta \mu = \frac{H_m (T_m^0 - T) T}{T_m^0{}^2}. \quad [40]$$

Mit Hilfe der Gl. [37] kann man das Minimum der freien Enthalpie in bezug auf die Zahl N_g der nichtkristallisierten Einheiten in den Grenzschichten berechnen. Es stellt sich dabei heraus, daß im thermodynamischen Gleichgewicht zu jeder Tempe-

⁴) Vgl. dazu auch die ausführliche Diskussion der Abzählverfahren im Vortrag von *H. G. Zachmann* auf der Diskusstagung, S. S. 504.

ratur T ein Gleichgewichtswert N_{eq} gehört, der zusätzlich von den Parametern ζ , σ_e und r_j abhängt (180). Die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial G}{\partial N_g} = 0 \quad [41]$$

ist wegen $N_g = \sum n_j v_j$ dann erfüllt, wenn für alle j gilt

$$\frac{\partial G}{\partial n_j} = 0.$$

Setzen wir voraus, wie es z. B. für das in Abb. 31 dargestellte Modell gilt, daß die n_j zu- oder abnehmen können, ohne daß der Kettenendenabstand r_j sich ändert, so erhält man aus der Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{1}{\varphi_j} \left(\frac{\partial \varphi_j}{\partial n_j} \right)_{n_j = n_{\text{eq}}} = \frac{H_m}{RT_m^2} (T_\zeta - T). \quad [42]$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man die Gleichgewichtslängen n_{eq} für verschiedene Temperaturen T ermitteln. Dabei muß man zur Berechnung der Behinderungsfaktoren φ_j bestimmte statistische Modelle zugrunde legen, die es gestatten, die Konformationszahlen der eingespannten Kettensequenzen zu berechnen und mit denen der freien Ketten zu vergleichen (s. Definitionsgleichung [31]). Wir verwenden dazu die gleichen Ansätze, wie sie von *Zachmann* (182-186) bei der Diskussion des Schmelzverhaltens der Polymeren eingeführt worden sind. Zusätzlich hat *Zachmann* den Einfluß der Volumengrenzung durch die Kristallite, das Eigenvolumen der Kette sowie die gegenseitige Packung der Ketten in den fehlgeordneten Bereichen berücksichtigt. Die aus Gl. [42] zu ziehenden qualitativen Folgerungen werden durch diese Effekte jedoch nicht wesentlich beeinträchtigt.

Wendet man Gl. [40] auf eine Gaußkette an, so ergibt sich (180):

$$\frac{n_0 - n_{\text{eq}}}{n_{\text{eq}}^2} = \frac{2H_m}{3RT_m^{0.2}} (T_\zeta - T) \quad [43]$$

mit $n_0 = r^2/b^2$, wobei b = Länge des statistischen Segmentes = $z \cdot$ Länge der monomeren Einheit ist.

Die daraus berechnete Abhängigkeit der Gleichgewichtslänge $N_{\text{eq}} = z \cdot n_{\text{eq}}$ von der Temperatur ist für verschiedene Abstände r der Einspannstellen in Abb. 32a dargestellt. Hier sind die Daten für Polyäthylen verwendet worden, nämlich für die Länge des statistischen Segmentes $b = 7,5 \text{ \AA}$ ($z = 6$), für die Schmelzwärme pro monomere Einheit 940 cal/mol . Für den Schmelzpunkt T_ζ , der von der Kristallitgröße abhängt, wurde $T_m = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ angenommen. Wie man sieht,

nimmt die Gleichgewichtslänge N_{eq} mit steigender Temperatur zu, und zwar um so stärker, je größer der Abstand der Kettenenden ist. Am Schmelzpunkt erreicht N_{eq}

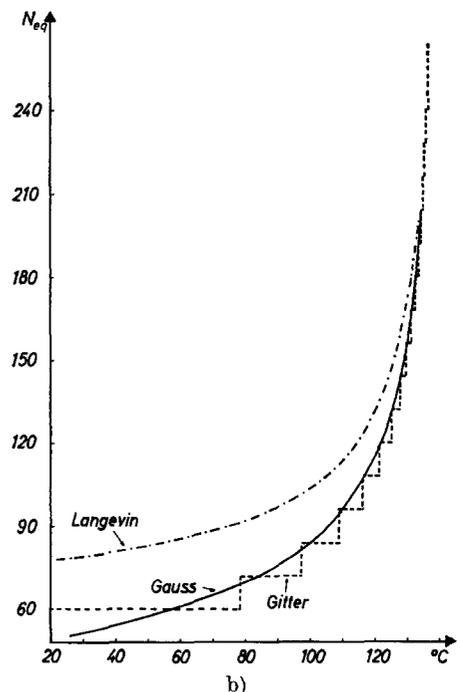
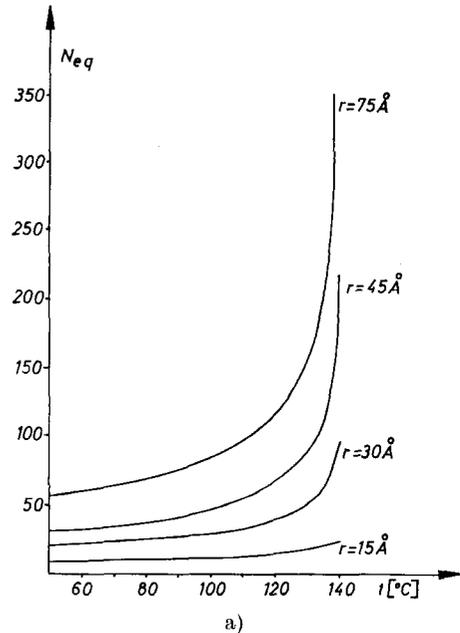


Abb. 32. Die Gleichgewichtslängen N_{eq} der nichtkristallisierten Kettensequenzen in den fehlgeordneten Grenzschichten als Funktion der Temperatur (180). a) Gauß-Näherung für Polyäthylen. Länge des statistischen Segmentes $b = 7,5 \text{ \AA}$. Parameter ist der Abstand der Einspannstellen des Kettenstückes in der Grenzfläche des Kristalles. b) Zum Vergleich der mit verschiedenen Modellen erhaltenen Ergebnisse. Abstand der Kettenenden $r = 75 \text{ \AA}$

entsprechend der Gl. [43] den Wert $z \cdot n_0$. Bei dieser Temperatur nimmt also das eingespannte Kettenstück eine Länge an, die gleich ist derjenigen einer freien Kette mit dem mittleren Fadenabstand r .

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslänge wird nicht wesentlich durch das bei der Rechnung zugrunde gelegte Modell beeinflusst. Die Abb. 32 b zeigt die mit verschiedenen Modellen erhaltenen Ergebnisse mit einem festen Kettenendenabstand $r = 75 \text{ \AA}$.

Bei der Ableitung von Gl. [43] mußte noch eine bisher nicht erwähnte Annahme über den Mechanismus des Grenzflächenschmelzens eingeführt werden. Das dabei verwendete Modell ist in Abb. 33 a dargestellt und beruht auf den in Abschn. 3 dieser Arbeit beschriebenen Beobachtungen über das Dickenwachstum der Kristalle. Auf Grund dieser Untersuchungen ist bekannt, daß sich im Schmelzbereich das gesamte kristallin-amorphe Gefüge laufend umordnet. Dabei schiebt der wachsende Kristallit die fehlgeordnete Grenzschicht vor sich her. Auf jeder Wachstumsstufe tendieren die Kettensequenzen in den fehlgeordneten Grenzschichten danach, ihre Gleichgewichtslänge einzunehmen und

damit einen Zustand herzustellen, der einem (relativen!) Minimum der freien Energie entspricht. Man kann diesen Vorgang durch das in Abb. 33 a schematisch dargestellte Modell beschreiben. Dazu halten wir die Kristalldicke momentan konstant und nehmen an, daß sich die nichtkristallisierten Sequenzen auf Kosten des Kristallinneren verlängern können.

Ein anderes Modell zum Vorgang des Grenzflächenschmelzens ist in Abb. 33 b dargestellt. Hier wird angenommen, daß die an den fehlgeordneten Grenzschichten angrenzenden Kristallbereiche aufschmelzen. Die Rechnung führt dann auf einen ganz ähnlichen Ausdruck wie in Gl. [43], anstelle der Temperaturdifferenz $(T_\zeta - T)$ tritt lediglich die Größe $(T_m^0 - T)$ (180). Dieses Modell ist weniger gut zur Beschreibung des Grenzflächenschmelzens geeignet, da das zusätzliche Volumen, das zum Schmelzen dieser Schicht erforderlich wäre, nicht vorhanden ist. Der größte Nachteil dieses Modells liegt jedoch darin, daß man damit nur Kettensequenzen mit gleichem Fadenabstand r behandeln kann. Liegt nämlich eine Verteilung der r_j vor, wie sie z. B. in Abb. 31 dargestellt ist, so kann sich die Gleichgewichtslänge nur dann einstellen, wenn die Oberfläche an manchen Stellen stärker aufschmilzt als an anderen, da die Länge n_{eq} der nichtkristallisierten Kettenstücke im thermodynamischen Gleichgewicht vom Abstand r der Kettenenden abhängt.

Aus der durch Gl. [43] beschriebenen Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslänge n_{eq} läßt sich die Dicke d der fehlgeordneten Grenzschichten berechnen, wobei ein mittlerer Kettenendenabstand \bar{r}_j einzusetzen ist. Der Kristallisationsgrad α des Polymeren wird durch das Grenzflächenschmelzen um so weniger stark beeinflusst, je dicker die Kristallite sind. In Abb. 34 ist die Temperaturabhängigkeit des Kristallisationsgrades für verschiedene Kristalldicken dargestellt. Je größer die Kristalle sind, um so schärfer ist der Übergang vom kristallinen zum geschmolzenen Zustand in der Nähe des Schmelzpunktes. Es sei jedoch betont, daß bei dieser Rechnung eine einheitliche Kristallitgröße vorausgesetzt wird. Liegt eine Kristallitgrößenverteilung vor, so ist eine Schmelzkurve zu erwarten, die durch Überlagerung der in Abb. 34 dargestellten Kurven konstruiert werden kann.

Aus der Abb. 34 erkennt man, daß bei der hier vorgeschlagenen Deutung des partiellen Schmelzens kein Gleichgewichtswert $\alpha_{eq}(T)$ des Kristallisationsgrades existiert. Vielmehr kommt im Auftreten eines zusätzlichen inneren Parameters, nämlich der Kristallitgröße ζ , zum Ausdruck, daß es sich um ein gehemmttes Gleichgewicht handelt. Die Kristallitgröße ζ wird bei Homopolymeren durch kinetische Faktoren bestimmt, d. h. die Schmelzkurve hängt von den Kristallisations-

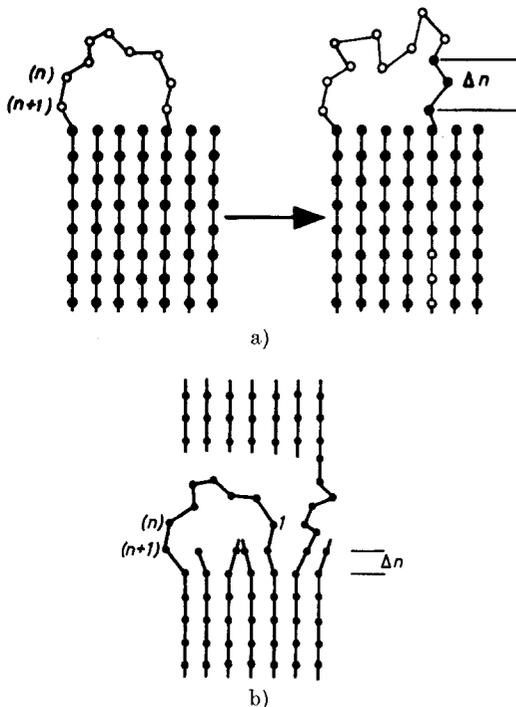


Abb. 33. Modell zum Mechanismus des Grenzflächenschmelzens (180): a) das nichtkristallisierte Kettenstück verlängert sich während der Rekrystallisation (Dickenwachstum) auf Kosten des Kristallinneren. b) Der Schmelzprozeß findet an den Deckflächen der Kristalle statt

bedingungen ab. Daher ist der in Abb. 34 dargestellte berechnete Verlauf der Schmelzkurve in qualitativer Übereinstimmung mit dem bekannten experimentellen Befund, vgl. Abb. 1, daß das Schmelzen um so schärfer vonstatten geht, je höher die Kristallisations-temperatur war oder je länger die Probe getempert worden ist. In beiden Fällen sind große Kristallite entstanden.

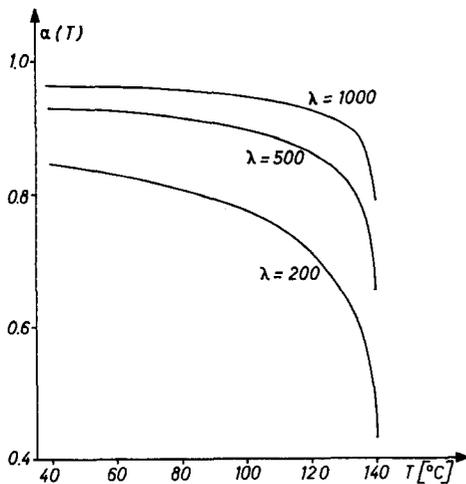


Abb. 34. Abhängigkeit des Kristallisationsgrades α von der Temperatur für verschiedene Kristallitgrößen λ . Berechnet mit der Gaußnäherung für $r = 45 \text{ \AA}$ (180)

Andere experimentell beobachtete Einflüsse auf das Schmelzverhalten der Polymeren kann man durch Änderung des Parameters r_j beschreiben. So wurde z. B. von *Fatou* und *Mandelkern* (161) gefunden, daß der Schmelzbereich von Polyäthylenfraktionen um so schärfer ist, je niedriger das mittlere Molekulargewicht war. Diesen Effekt kann man sich leicht dadurch entstanden denken, daß sich bei sehr langen Molekülen infolge der größeren kinetischen Hemmungen Grenzschichten ausbilden, in denen die Kettensequenzen einen größeren Endenabstand \bar{r}_j besitzen als bei kürzeren Molekülen.

Ich danke Herrn Dr. H. G. Zachmann für fördernde Diskussionen und den Herren Dr. G. F. Schmidt, Dipl. Phys. H. Goddar, Dipl. Phys. G. Hinrichsen und Dipl. Phys. G. Lieser für ihre Hilfe bei der Abfassung der Arbeit. Frau Bell, Frau Künstler und Frau Wöll danke ich für ihre Mühe bei der Herstellung des Manuskriptes.

Zusammenfassung

Teilkristalline Hochpolymere befinden sich im allgemeinen nicht im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes. Daher wirkt sich ihre Mikro- bzw. Kolloidstruktur, d. h. die Größe, Gestalt und gegenseitige

Anordnung der Kristallite, in starkem Maße auf das Schmelz- und Rekristallisationsverhalten aus.

Der experimentell beobachtete Schmelzpunkt hängt wegen des Einflusses der Grenzflächenenergie von der Kristallitgröße ab. Aus der Untersuchung dieses Zusammenhanges kann die spezifische Grenzflächenenergie ermittelt werden, für Polyäthylen erhält man z. B. sowohl für Einkristalle als auch für schmelzkristallisiertes Material einen Wert von 80 erg/cm^2 . Sowohl mit Hilfe dieser Untersuchungen als auch aus dem Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt und Kristallisations-temperatur kann man den Gleichgewichtsschmelzpunkt T_m^0 der Polymeren bestimmen. Der Wert dieser Größe und seine Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad sind für Polyäthylen und viele andere Polymere noch nicht genau bekannt. Auch die Untersuchungen an Kristallen mit gestreckten Ketten haben hier noch keine endgültige Klarheit gebracht.

Die Rekristallisation, d. h. die dem partiellen Schmelzen beim Tempern folgende Zunahme des Kristallisationsgrades im Laufe der Zeit, kann entweder durch eine zweiphasige Neukristallisation oder durch andere Rekristallisationsvorgänge verursacht werden. Eine besonders wichtige Rolle spielt dabei das isotherme Dickenwachstum der Kristallite in Kettenrichtung, das für Einkristalle des Polyäthylens und anderer Polymerer ausführlich untersucht wurde. Es kann auch am schmelzkristallisierten Material und an verreckten Polymeren beobachtet werden. Die Kinetik des Prozesses liefert Hinweise dafür, daß es sich beim Dickenwachstum nicht um ein Schmelzen und Neukristallisieren handeln kann. Im Falle verreckter Polymerer ist die Rekristallisation mit einer irreversiblen Änderung der Struktur der fehlgeordneten Bereiche verknüpft, die sich in der Intensität der Röntgenkleinwinkelstreuung, in der elektronenmikroskopisch beobachtbaren morphologischen Struktur sowie im Kernresonanzspektrum auswirkt. Ferner wird auch die Enthalpie der fehlgeordneten Bereiche sowie das Quellvermögen des Polymeren geändert. In engem Zusammenhang mit diesen Strukturänderungen steht die Erscheinung, daß sich die Kettenmoleküle beim Tempern der sogenannten „extended chain“-Kristalle zurückfalten. Dazu liegen experimentelle Beobachtungen an druckkristallisiertem Polyäthylen und an strahlungspolymerisiertem Trioxan vor.

Auch das partielle Schmelzen, d. h. die kontinuierliche Abnahme des Kristallisationsgrades α mit steigender Temperatur, hängt eng mit der Kolloidstruktur der Polymeren zusammen. Dabei spielt neben der Kristallitgrößenverteilung, der Molekulargewichtsverteilung und der chemischen Uneinheitlichkeit auch noch ein zusätzlicher Effekt eine wesentliche Rolle, der als Grenzflächenschmelzen bezeichnet wird. Darunter wird die mit steigender Temperatur zu beobachtende Zunahme der Dicke der fehlgeordneten Grenzschichten zwischen den Kristalliten des Polymeren verstanden. Das Grenzflächenschmelzen läßt sich experimentell mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung nachweisen und vom Schmelzen isolierter Kristallite unterscheiden. Zur Deutung dieser Erscheinung wird eine Theorie entwickelt, die davon ausgeht, daß sich zwischen Grenzschicht und Kristallit ein metastabiles Gleichgewicht einstellt und daß die Konformationsentropie der Kettensequenzen in den fehlgeordneten Grenzschichten nicht linear von der Länge dieser Sequenzen abhängt. Mit Hilfe dieser Theorie läßt sich die Temperaturabhängigkeit des Kristallisationsgrades und der Intensität der Röntgenkleinwinkelstreuung quantitativ richtig wiedergeben. Auch der Einfluß der Kristallisations-temperatur auf die Breite des Schmelzbereiches läßt sich damit erfassen.

Literatur

- 1) *Stuart, H. A.*, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. III (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955).
- 2) *Zachmann, H. G.*, Fortschr. Hochpolymeren Forschg. **3**, 581 (1964).
- 3) *Mandelkern, L.*, Crystallization of Polymers (New York 1964).
- 4) *Wood, L. A.* und *N. Bekkedahl*, J. Appl. Phys. **17**, 362 (1946).
- 5) *Gubler, M.*, *J. Rabesiaka* und *A. J. Kovacs*, in: *P. H. Geil*, Polymer Single Crystals (New York 1963).
- 6) *Flory, P. J.*, J. Chem. Phys. **17**, 223 (1949).
- 7) *Flory, P. J.*, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 2857 (1962).
- 8) *Flory, P. J.*, Trans. Faraday Soc. **51**, 848 (1955).
- 9) *Fischer, E. W.* und *G. F. Schmidt*, Angew. Chem. **74**, 551 (1962); Angew. Chem., Intern. Ed. **1**, 448 (1962).
- 10) *Bonart, R.*, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **211**, 14 (1966).
- 11) *Geil, P. H.*, Polymer Single Crystals (New York 1963).
- 12) *Tamann, G.*, Z. anorg. Chem. **110**, 166 (1920).
- 13) *Jenckel, E.*, in: *H. A. Stuart*, Die Physik der Hochpolymeren, Band 3 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955).
- 14) *Hoffman, J. D.* und *J. J. Weeks*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **66 A**, 13 (1962).
- 15) *Wunderlich, B.*, Polymer **5**, 611 (1964).
- 16) *Mandelkern, L.*, J. Polymer Sci. **47**, 494 (1960).
- 17) *Hellmuth, E.* und *B. Wunderlich*, J. Appl. Phys. **36**, 3039 (1965).
- 18) *Hellmuth, E.*, *B. Wunderlich* und *J. M. Rankin*, J. Appl. Polymer Sci. **C 2**, 101 (1966).
- 19) *Jaffé, M.* und *B. Wunderlich*, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **216/217**, 203 (1967).
- 20) *Zachmann, H. G.*, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **206**, 25 (1965).
- 21) *Wunderlich, B.* und *P. Sullivan*, J. Polymer Sci. **56**, 19 (1962).
- 22) *Fischer, E. W.* und *G. Lieser*, in Vorbereitung.
- 23) *Fischer, E. W.* und *G. Hinrichsen*, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **213**, 93 (1966).
- 24) *Wunderlich, B.*, *P. Sullivan*, *T. Arakawa*, *A. B. Dicyan* und *J. F. Flood*, J. Polymer Sci. **A 1**, 3581 (1963).
- 25) *Statton, W. O.* und *P. H. Geil*, J. Appl. Polymer Sci. **3**, 357 (1960).
- 26) *Fischer, E. W.*, Faserforschg. und Textiltechnik **15**, 545 (1964).
- 27) *Bair, H. E.*, *R. Salovey* und *T. W. Huseby*, Polymer **8**, 9 (1967).
- 28) *Bair, H. E.*, *T. W. Huseby* und *R. Salovey*, Bull. Amer. Phys. Soc. **12**, 277 (1967).
- 29) *Illers, K. H.* und *H. Hendus*, Makromol. Chem., im Druck.
- 30) *Bair, H. E.* und *R. Salovey*, in Vorbereitung.
- 31) *Peterlin, A.* und *G. Meinel*, Appl. Polymer Symposia **2**, 85 (1966).
- 32) *Mandelkern, L.* und *A. L. Allou*, J. Polymer Sci. **B 4**, 447 (1966).
- 33) *Fischer, E. W.* und *G. Hinrichsen*, in Vorbereitung.
- 34) *Carter, D. R.* und *E. Baer*, J. Appl. Phys. **37**, 4060 (1966).
- 35) *Jaffé, M.* und *B. Wunderlich*, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **216-217**, 203 (1967).
- 36) *Hendus, H.* und *K. H. Illers*, Kunststoffe **57**, 193 (1967).
- 37) *Mandelkern, L.*, *J. G. Fatou*, *R. Venison* und *J. Justin*, J. Polymer Sci. **B 3**, 803 (1965).
- 38) *Fischer, E. W.* und *G. Hinrichsen*, Polymer **7**, 195 (1965).
- 39) *Cormier, C. M.* und *B. Wunderlich*, J. Polymer Sci. **A-2**, **4**, 666 (1966).
- 40) *Blackadder, D. A.* und *H. M. Schleinitz*, Polymer **7**, 603 (1966).
- 41) *Geil, P. H.*, J. Polym. Sci. **C 13**, 149 (1966).
- 42) *Reinhold, Chr.*, *E. W. Fischer* und *A. Peterlin*, J. Appl. Phys. **35**, 71 (1964).
- 43) *Anderson, F. R.*, J. Appl. Phys. **35**, 64 (1964).
- 44) *Brown, R. G.* und *R. K. Eby*, J. Appl. Phys. **35**, 1156 (1964).
- 45) *Fujiwara, Y.* und *T. Yoshida*, J. Polymer Sci. **B 1**, 675 (1963).
- 46) *Illers, K. H.* und *H. Hendus*, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **218**, 56 (1967).
- 47) *Palmer, R. P.* und *A. J. Cobbold*, Makromol. Chem. **74**, 174 (1964).
- 48) *Peterlin, A.* und *G. Meinel*, J. Polymer Sci. **B 3**, 1059 (1965); **B 4**, 399 (1966).
- 49) *Blundell, D. J.*, *A. Keller* und *T. Connor*, J. Polymer Sci., im Druck.
- 50) *Peterlin, A.* und *G. Meinel*, J. Appl. Phys. **36**, 3028 (1965).
- 51) *Fischer, E. W.* und *G. Hinrichsen*, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **213**, 28 (1966).
- 52) *Mandelkern, L.*, *J. M. Price*, *M. Gopalan* und *J. G. Fatou*, J. Polymer Sci. **A 4**, 385 (1966).
- 53) *Wunderlich, B.* und *T. Arakawa*, J. Polymer Sci. **2 A**, 3697 (1964).
- 54) *Geil, P. H.*, *F. R. Anderson*, *B. Wunderlich* und *T. Arakawa*, J. Polymer Sci. **2 A**, 3707 (1964).
- 55) *Arakawa, T.* und *B. Wunderlich*, J. Polymer Sci. **C** (in press).
- 56) *Liberti, F.* und *B. Wunderlich*, in Vorbereitung.
- 57) *Mandelkern, L.*, *M. R. Copalan* und *J. F. Jackson*, J. Polymer Sci. **B 5**, 1 (1967).
- 58) *Wunderlich, B.*, J. Polymer Sci. **B 5**, 7 (1967).
- 59) *Flory, P. J.* und *A. Vrij*, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3548 (1963).
- 60) *Amano, T.*, *E. W. Fischer* und *G. Hinrichsen*, in Vorbereitung.
- 61) *Wunderlich, B.*, *E. Hellmuth*, *M. Jaffé*, *F. Liberti* und *J. M. Rankin*, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **204**, 125 (1965).
- 62) *Pennings, A. J.* und *A. M. Kiel*, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **205**, 160 (1965).
- 63) *Huseby, T. W.* und *H. E. Bair*, J. Polymer Sci. **B 5**, 265 (1967).
- 64) *Wunderlich, B.*, *A. Keller*, *C. M. Cormier* und *M. M. Machin*, J. Macromol. Phys., im Druck.
- 65) *Hoffman, J. D.* und *J. J. Weeks*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **66 A**, 13 (1962).
- 66) *Lauritzen, J. J.* und *J. D. Hoffmann*, J. Research NBS **64 A**, 73 (1960).
- 67) *Krigbaum, W. R.* und *J. Nematsu*, J. Polymer Sci. **A 3** 767 (1965).
- 68) *Krigbaum, W. R.*, *J. V. Dawkins*, *G. H. Via* und *Y. I. Balla*, J. Polymer. Sci. **A-2**, **4**, 475 (1966).
- 69) *Danusso, F.* und *G. Gianotti*, Makrom. Chem. **80**, 1 (1964).
- 70) *Martin, H.* und *F. H. Müller*, Kolloid. Z. u. Z. Polymere **191**, 1 (1963).
- 71) *Broadhurst, M. G.*, J. Chem. Phys. **36**, 2578 (1962).
- 72) *Mandelkern, L.*, J. Polymer Sci. **C 15**, 129 (1966).
- 73) *Kilian, H. G.*, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **216/217**, 192 (1967).
- 74) *Kawai, T.*, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **201**, 15 (1965).
- 75) *Miller, R. L.*, Bull. Amer. Phys. Soc. **10**, 354 (1965).
- 76) *Zahn, H.*, JUPAC-Symposium Wiesbaden 1959, IB 8.
- 77) *Kern, W.*, *J. Davidovits*, *K. J. Rauterkus* und *G. F. Schmidt*, Makromol. Chem. **43**, 106 (1961).

- 78) Zahn, H. und W. Pieper, *Angew. Chem.* **73**, 246 (1961); *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **180**, 97 (1962).
- 79) Balta Calleja, F. J. und A. Keller, *J. Polymer Sci. A* **2**, 2171 (1964).
- 80) Arlie, J. P. und A. Skoulios, *C. R. Acad. Sci.* **258**, 2570 (1964); Arlie, J. P., P. A. Spegt und A. F. Skoulios, *C. R. Acad. Sci.* **260**, 5774 (1965); Arlie, J. P., P. A. Spegt und A. F. Skoulios, *C. R. Acad. Sci.* **261**, 436 (1965); Arlie, J. P., P. A. Spegt und A. E. Skoulios, *Makromol. Chem.* **99**, 160 (1966) und **104**, 212 (1967).
- 81) Fischer, E. W., H. Puderbach und G. F. Schmidt, unveröffentlicht.
- 82) Wunderlich, B., *Polymer* **5**, 611 (1964).
- 83) Vgl. z. B. Richardson, M. J., P. J. Flory und J. B. Jackson, *Polymer* **4**, 221 (1963).
- 84) Bauer, H., *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **203**, 97 (1965).
- 85) Bauer, H., *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **212**, 97 (1966).
- 86) Bauer, H., *Makromol. Chem.* **98**, 297 (1966).
- 87) Wunderlich, B., *J. Chem. Phys.* **29**, 1395 (1958).
- 88) Eby, R. K. *J. Appl. Phys.* **34**, 2442 (1963).
- 89) Eby, R. K., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **68 A**, 269 (1964).
- 90) Colson, J. P. und R. K. Eby, *J. Appl. Phys.* **37**, 3511 (1966).
- 91) Arakawa, T. und B. Wunderlich, *J. Polymer Sci. A* **2**, 4, 53 (1966).
- 92) Kilian, H. G., *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **189**, 23 (1963).
- 93) Kilian, H. G., *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **202**, 97 (1965).
- 94) Kilian, H. G., *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **205**, 7 (1965).
- 95) Kilian, H. G. und E. W. Fischer, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **211**, 40 (1966).
- 96) Banks, W., M. Gordon und A. Sharples, *Polymer* **4**, 289 (1963); Banks, W. und A. Sharples, *Makromol. Chem.* **59**, 233 (1963); Banks, W., J. N. Hay, A. Sharples und G. Thomson, *Polymer* **5**, 163 (1963).
- 97) Fischer, E. W. und A. Kajiwara, in Vorbereitung.
- 97a) Peterlin, A. und E. Roeckl, *J. Appl. Phys.* **34**, 102 (1963).
- 98) Keller, A. und A. O'Connor, *Disc. Faraday Soc.* **25**, 114 (1958).
- 99) Hirai, N., T. Mitsuhashi und Y. Yamashita, *Chem. High Polym. (Japan)* **18**, 33 (1961); Hirai, N., Y. Yamashita, T. Mitsuhashi und Y. Tamura, *Rep. Res. Lab. Surface Sci., Okayama Univ.*, **2**, 1 (1961); Hirai, N., T. Tokumori, T. Katayama, S. Fujita und Y. Yamashita, *Rep. Res. Lab. Surface Sci., Okayama Univ.* **2**, 91 (1963).
- 100) Statton, W. O., *J. Appl. Phys.* **32**, 2332 (1961).
- 101) Balta-Calleja, F. J., D. C. Bassett und A. Keller, *Polymer* **4**, 269 (1963).
- 102) Kawai, T. und A. Keller, *Phil. Mag.* **12**, 687 (1965).
- 103) Takayanagi, M. und F. Nagatoshi, *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.* **24**, 33 (1965); Nagatoshi, F. und M. Takayanagi, *Rep. Progr. Polym. Phys., Japan*, **7**, 77 (1964).
- 104) Fischer, E. W., G. Hinrichsen, G. Lieser und H. Puderbach, unveröffentlicht.
- 105) Hirai, N. und Y. Yamashita, *Chem. High Polym. (Japan)* **21**, 173 (1964).
- 106) Gumargaliev, K. Z. und E. M. Belavceva, *Vysokomol. soedin* **8**, 1604 (1966).
- 107) Tatsumi, T., *Intern. Sym. Makromol. Chem., Tokyo-Kyoto 1966*, 8-3, 2. 4. 17.
- 108) Belbeoch, B. und A. Guinier, *Makromol. Chem.* **31**, 1 (1959).
- 109) Mandelkern, L., A. S. Posner, A. F. Diono und D. E. Roberts, *J. Appl. Phys.* **32**, 1509 (1961).
- 110) Sella, C., *Compt. sen.* **248**, 1819 (1959). JUPAC Symposium Wiesbaden 1959.
- 111) Hendus, H., *Ergeb. exakt. Naturwiss.* **31**, 331 (1959).
- 112) Schultz, J. M. und W. H. Robinson, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **10**, 367 (1965).
- 113) Spegt, P. und A. Skoulios, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **262**, 722 (1966).
- 114) Weeks, J. J., *J. Research NBC* **67 A**, 441 (1963).
- 115) Hoffman, J. D. and J. J. Weeks, *J. Chem. Phys.* **42**, 4301 (1965).
- 116) Peterlin, A., *J. Appl. Phys.* **35**, 75 (1964).
- 117) Peterlin, A., *Makromol. Chem.* **74**, 107 (1964).
- 118) Peterlin, A., *J. Polymer Sci. C* **9**, 61 (1965).
- 119) Zachmann, H. G. und G. F. Schmidt, *Makromol. Chem.* **41**, 148 (1960).
- 120) Peterlin, A., *Polymer* **6**, 25 (1965).
- 121) Wunderlich, B., private Mitteilung.
- 122) Peterlin, A., *J. Polymer Sci. B* **1**, 279 (1963).
- 123) Hoffman, J. D., *SPE Trans.*, **4**, 315 (1964).
- 124) Hoffman, J. D., *Intern. Symp. Makromol. Chem., Tokyo-Kyoto 1966*, 6-2, 3. 5. 18.
- 125) Fischer, E. W., H. Goddar und G. F. Schmidt, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere in Vorbereitung*.
- 126) Hess, K. und H. Kiessig, *Z. Phys. Chem. A* **193**, 196 (1944); *Kolloid-Z.* **130**, 10 (1953); Zahn, H. und K. Winter, *Kolloid-Z.* **128**, 142 (1952); Statton, W. O., *J. Polymer Sci.* **41**, 143 (1959); Posner, A. S., L. Mandelkern, C. R. Worthington und A. Diorio, *J. Appl. Phys.* **31**, 536 (1960).
- 127) Zubov, Yu. A., D. Ya. Tsvankin u. a., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **157/4**, 948 (1964).
- 128) Zubov, Y. u. A. und D. Ya. Tsvankin, *Makromol. Verb., Moskau (Vysokomol. soed)* **7**, 1848 (1965).
- 129) Fischer, E. W. und G. Hinrichsen, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **213**, 28 (1966).
- 130) Peterlin, A. und G. Meinel, *Appl. Polym. Symp.* **2**, 85 (1966).
- 131) Corneliussen, R. und A. Peterlin, *Makromol. Chem., im Druck*.
- 132) O'Leary, K. und P. H. Geil, *J. Makromol. Sci. (Phys.)* **B 1** (1), 147 (1967).
- 133) Beresford, D. R. und H. Bevan, *Polymer* **5**, 247 (1964).
- 134) Fischer, E. W., R. Martin und G. F. Schmidt, in Vorbereitung.
- 135) Anderson, F. R., *J. Polymer Sci. C* **8**, 275 (1965).
- 136) Fischer, E. W. und H. Goddar, *J. Polymer Sci. C*, JUPAC Prag, im Druck.
- 137) Peterlin, A. und K. Sakaoku, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **212**, 51 (1966).
- 138) Peterlin, A., *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **216-217**, 129 (1967).
- 139) Sakaoku, K. und A. Peterlin, *J. Macromol. Sci. (Phys.)* **B 1** (1), 103 (1967).
- 140) Geil, P. H., *J. Polymer Sci. A* **2**, 3835 (1964).
- 141) Peterlin, A., P. Ingram und H. Kiho, *Makromol. Chem.* **86**, 294 (1965).
- 142) Peterlin, A., H. Kiho und P. H. Geil, *J. Polymer Sci. B* **3**, 151 (1965).
- 143) Ingram, P., H. Kiho und A. Peterlin, *Polymer* **7**, 135 (1966).
- 144) Dismore, P. F. und W. O. Statton, *J. Polymer Sci. B* **2**, 1113 (1964); Dismore, P. F. und W. O. Statton, *J. Polymer Sci. C* **13**, 133 (1966).
- 145) Fischer, E. W., H. Goddar und G. F. Schmidt, *Faserforschung und Textiltechnik, in Vorbereitung*.
- 146) Kratky, O. und K. Schwarzkopf-Schier, *Monatsh. Chem.* **94**, 714 (1963).
- 147) Chiang, R. und P. H. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 2857 (1961).

- 148) Fischer, E. W., H. Goddar und G. F. Schmidt, J. Polym. Sci. **B**, im Druck.
- 149) Peterlin, A. und G. Meinel, J. Polymer Sci. **B 3**, 783 (1965).
- 150) Peterlin, A. und H. G. Olf, J. Polymer Sci. **A 2/4**, 587 (1966).
- 151) Hyndman, D. und G. F. Origlio, J. Polymer Sci. **39**, 556 (1959).
- 152) Olf, H. G. und A. Peterlin, J. Appl. Phys. **35/11**, 3108 (1964).
- 153) Olf, H. G. und A. Peterlin, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **212**, 12 (1966).
- 154) McMahon, P. E., J. Polym. Sci. **A-2/4**, 639 (1966).
- 155) Hay, J. L. und A. Keller, Nature **204**, 862 (1964).
- 156) Geil, P. H., J. Polym. Sci. **2 A**, 3835 (1964).
- 157) Wunderlich, B. und L. Melillo, Science **154**, 1329 (1966).
- 158) Wunderlich, B., L. Melillo, C. M. Cornier, T. Davidson und G. Smyder, unveröffentlicht.
- 159) Reneker, D. H., J. Polymer Sci. **59**, 39 (1962).
- 160) Swan, P. R., J. Polymer Sci. **42**, 525 (1960).
- 161) Fatou, J. G. und L. Mandelkern, J. Phys. Chem. **69**, 417 (1965).
- 162) Alfrey, T. und H. Mark, J. Phys. Chem. **46**, 112 (1942).
- 163) Frith, E. M. und R. F. Tuckett, Trans. Faraday Soc. **40**, 251 (1944).
- 164) Tung, L. H. und S. Buckser, J. Phys. Chem. **62**, 1530 (1958).
- 165) Roe, R. J., K. J. Smith und W. Krigbaum, J. Chem. Phys. **35**, 1306 (1961).
- 166) Fischer, E. W., Z. Naturforschg. **14 a**, 584 (1959).
- 167) Peterlin, A. und E. W. Fischer, Z. Physik **159**, 272 (1960).
- 168) Peterlin, A., J. Appl. Phys. **31**, 1934 (1960).
- 169) Fischer, E. W., Amer. New York Acad. Sci. **89**, 620 (1961).
- 170) Peterlin, A., E. W. Fischer und Chr. Reinhold, J. Polym. Sci. **62**, S. 59 (1962); J. Chem. Phys. **37**, 1403 (1962).
- 171) Peterlin, A. und Chr. Reinhold, J. Polymer Sci. **A 3**, 2801 (1965).
- 172) Nukushina, Y., Y. Itoh und E. W. Fischer, J. Polymer Sci. **B 3**, 3838 (1965).
- 173) Zachmann, H. G. und H. A. Stuart, Makromol. Chem. **41**, 131 (1960); **41**, 148 (1960).
- 174) Schmidt, G. F., unveröffentlicht.
- 175) Hosemann, R. und S. N. Bagchi, Direct Analysis of Diffraction by Matter (Amsterdam 1962).
- 176) Debye, P. und A. M. Bueche, J. Appl. Phys. **20**, 518 (1949).
- 177) Porod, G., Kolloid-Z. **124**, 83 (1951); **125**, 51 (1951).
- 178) Fischer, E. W., R. Martin, G. F. Schmidt und G. Strobl, in Vorbereitung.
- 179) Tsvankin, D. Y., Vysokomol. soyed **6**, 2078 (1964).
- 180) Fischer, E. W., Kolloid-Z. u. Z. Polymere **213**, 97 (1967).
- 181) Hoffman, J. D., J. Chem. Phys. **29**, 1192 (1958).
- 182) Zachmann, H. G., Z. Naturforschg. **19**, a 1397 (1964).
- 183) Zachmann, H. G. und P. Spellucci, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **213**, 39 (1966).
- 184) Zachmann, H. G., Conference on Statistical Mechanics and Thermodynamics (Kopenhagen, Juli 1966).
- 185) Zachmann, H. G., Kolloid-Z. u. Z. Polymere **206**, 25 (1965).
- 186) Zachmann, H. G., Kolloid-Z. u. Z. Polymere **216-217**, 180 (1967).
- 187) Kawai, T., Kolloid-Z. u. Z. Polymere **201**, 104 (1965).

Anschrift des Verfassers

Prof. Dr. E. W. Fischer,

Laboratorium für Physik der Hochpolymeren am Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz, 65 Mainz

Diskussionen

(Leitung: F. H. Müller-Marburg/L.)

J. D. Hoffman (Washington, USA):

I wish to mention some low-angle x-ray data that we have obtained on purified samples of the *n*-paraffins C₃₆, C₄₄, and C₉₄, which may be relevant to the question of partial melting in polyethylene. Specifically, my coworkers Sullivan and Weeks have measured the intensity of the low angle reflection (corresponding approximately to the long spacing of the molecules) as a function of temperature, from room temperature up to the melting point, using a carefully thermostated cell in a Kratky camera. In each case the intensity climbed continuously and with increasing steepness as the temperature was raised from room temperature to the vicinity of the melting point. Except for minor side effects probably due to slightly delayed vertical tilted transformations, the intensity change was reversible. An increase of intensity of roughly a factor of four was commonly observed, though some variations were noted. We also investigated chain folded single crystal mats of polyethylene and found quite similar results: a marked increase of intensity with rising temperature was found and the effect was reversible.

Compared with the shape of the corresponding intensity versus temperature curves, the melting of C₃₆, C₄₄, and C₉₄ is a very sharp phenomenon. Our particular specimens, thought to be about 99 mole percent pure, went from roughly 10 percent melted to completely melted within 2 °C or less. The dilatometric data of Vand on C₃₆ tends to verify the sharpness of the actual melting process in this type of compound. In C₃₆, the dilatometric and x-ray densities (as measured by Cole and Holmes) match closely near room temperature, diverge very gradually to a difference of roughly 1/2 percent just a few degrees below the melting point, and then the real melting process begins and the actual density changes quite abruptly and achieves that of the liquid within a few degrees. While I accept the existence of a small premonitory effect in the melting of pure *n*-paraffins, I believe that the principle conversion of crystal to liquid, as one would measure it dilatometrically or calorimetrically, occurs within a very few degrees of the melting point. I do not think that the low angle x-ray intensity data on the *n*-paraffins can be interpreted as meaning that liquid (or a liquid-like state with thermodynamic and relaxational properties similar to a liquid) is being continuously produced between room temperature and the final melting point, i. e., I do not think that the x-ray results require continuous partial melting beginning at the surface and proceeding inward as the temperature is increased in the *n*-paraffins to any large degree. By implication, I would question that the x-ray intensity data on polyethylene single crystal mats, which are in all major respects quite similar to those exhibited by the *n*-paraffins, can with assurance be interpreted as indicative of partial melting within a given crystal that begins on the folded surface 20° or 30 °C below the final melting point.

A number of possibilities exist which may explain the increase of low-angle intensity with increasing temperature in single crystal mats and in the *n*-

paraffins. One we have considered tentatively is a translation-rotation motion of the chains in the crystal, similar to the α -mechanism proposed by *Hofman*, *Williams*, and *Passaglia*, which allows a few chains to protrude one or two-C-units above the surface statistically in time as the temperature is increased, thus creating a slight density defect between the crystals (or lamellae). This model gives a change of intensity in the right direction, and is inherently reversible in character. In short, I can imagine that the x-ray intensity effect has nothing to do with the gradual formation of a liquid or liquidlike boundary phase, but is instead associated in some way with a gradual increase in disorder or in the number of "defect" chains in the crystal itself.

E. W. Fischer (Mainz):

What type of intensity is this, is it the maximum intensity of the reflection?

J. D. Hoffman (Washington, USA):

It is the integrated intensity under the curve.

E. W. Fischer (Mainz):

Let us assume that you will find an increase in specific volume which we will call premelting and which was observed by Prof. *Ueberreiter* many years ago. I do not want to discuss the question, *why* this premelting does occur.

J. D. Hoffman (Washington, USA):

I would not necessarily assume that an increase in specific volume below the melting point assured one that "premelting" had actually occurred, if by "premelting" one means that a liquid or liquidlike phase existed together with the crystal or on its surface. I prefer to use "premelting" in this latter sense, though this is a more restricted use of the word than that given, for instance, by *Ubbelohde*. (Calorimetrists engaged in measuring the purity of compounds almost always use "premelting" in the sense that liquid is formed.) In some cases where a distinct volume increase appears well below the melting point, crystal "disorder" seems to be the best description. For instance, the onset of hindered rotation in the crystals of the even-carbon *n*-paraffins C_{22} to C_{40} culminates in a distinct and quite sharp increase of volume at a transition, the molecules in the crystalline phase above the transition being in a condition of single-axis hindered rotation. Here the term "orientational disorder" or "rotational disorder" is a good description, while by my definition, "premelting" would be misleading. Above C_{44} , the onset of solid state rotational or rotational-translational disorder is gradual and does not lead to a first-order rotational transition. This solid-state "prerotation" in my view leads to a small and reversible increase of heat content and volume below the melting point (see *J. D. Hoffman*, *J. Chem. Phys.* **20**, 541, 1954), which can be treated by the orientational analog of order-disorder theory.

I feel that it is meaningful to distinguish cases of "orientational" or "rotational" disorder from "premelting", when premelting is defined so that it means liquid or liquidlike material is actually formed.

Now for another point. I think that it may be agreed that in annealed polyethylene that one has a distribution of lamellar thickness in the chain-folded crystals. Some of this arises from an initial distribution in l_g^* , and this distribution becomes broader when lamellar thickening occurs during the crystallization or melting process. As I recall, *Peterlin* and co-workers have discussed the shape of the low-angle x-ray lines in bulk polyethylene in terms of a distribution of lamellar thickness, the distribution being quite similar to one

obtained by *Weeks* [*J. Research NBS* **67** A, 441 (1963)] from the shape of melting curves of bulk polyethylene. Thus, we have taken the view that the distribution of lamellar thickness leads to a corresponding broadening of the melting point. However, Dr. *Fischer* attributes much of the broadening of the melting point to another cause, namely, gradual or partial melting which occurs in each individual crystal as the temperature is raised. May I ask Dr. *Fischer* to remark on this problem?

E. W. Fischer (Mainz):

In the case of single crystals of polyethylene one observes five orders of the long spacing reflection, so we believe that the size distribution must be very narrow. In the case of bulk material the situation is very complicated as I mentioned in my lecture, since we have two different spacings and *Hendus* and *Illers* have shown you can distinguish between both and how one can find out what the crystal thickness is. Furthermore you have a broad distribution of crystallite sizes and there is no agreement between small angle scattering results and electron microscopical observations. I wanted to say, however, that the melting behaviour of the single crystals is just exactly that of the melt-crystallized samples, if you compare, for example, fig. 2 and 12 of my paper. Therefore we concluded that besides crystal size distribution another effect takes place and causes melting. In addition it is known that after crystallization at high temperatures only a small amount of the material crystallizes. For example, if you crystallize polyethylene at 130 °C and you wait for three months you still have only 35% crystallinity. Now, if the sample is cooled down and heated up again one finds again 35% crystallinity. Where is the size distribution effect? Why does not the whole material crystallize at the crystallization temperature, even if you have a high molecular weight fraction, see fig. 30 of my paper.

J. D. Hoffman (Washington, USA):

It can be agreed that at a fixed high crystallization temperature, say 131 °C, that only a portion of a high molecular weight fraction of bulk polyethylene appears to crystallize. I first saw such results in the work of *Sharples* and co-workers, *Mandelkern* has shown it more recently, and your experiments are similar. However, I am not at all certain that these experiments represent "final" or "equilibrium" results. For example, *Sharples'* data on a high molecular weight sample of bulk polyethylene exhibits a second stage of the crystallization isotherm which shows linearly increasing crystallinity on a $\log t$ plot, and this seems to imply clearly that the "final" value is somewhat higher than a nominal 30 or 35 percent. However, the time scale required to *prove* that substantially higher crystallinities can be obtained in such cases can be seen to be impossible to attain.

Now for the reply to your question as to why the sample (on some finite time scale) appears to be only about 35 percent crystallized. I think the answer is that interlamellar links which cannot readily crystallize are formed during the kinetic crystallization process. In low molecular weight material, there are few of these tie molecules, which are caused by a given molecule starting to crystallize on two different lamellae. In high molecular weight material there will be a much higher fraction of such links, and hence a lower crystallinity [see *J. D. Hoffman*, *SPE* **4**, 316 (1964)]. In stage 2 of the isotherm, some of these links diffuse or otherwise pull loose on one end and thereby manage to crystallize. Stage 1 of an isotherm is known to be nucleation controlled, and stage 2 is usually diffusion controlled.

E. W. Fischer (Mainz):

Why is this effect reversible?

J. D. Hoffman (Washington, USA):

In the bulk system with interlamellar links described above, I would expect the melting effects to be apparently reversible, on an ordinary time scale. As the temperature is lowered the driving force for crystallization $\Delta f = \Delta h_f(\Delta T)/T_m^\circ$ increases, allowing small nuclei to form out of some of the longer and more free interlamellar links. On rewarming, these would melt out quite close to the temperature where they were formed, giving the appearance of reversibility on the time scale used. This is of course not proved, but I consider it a reasonable hypothesis. On the other hand, I do not consider that it has been proved experimentally that melting under the conditions stated in bulk polymers is completely reversible. Also, for temperatures around 125 to 130 °C, thickening occurs; on storage a distribution of lamellar thicknesses will appear to broaden the melting point further.

Another point here is that the lower molecular weight component in a whole polymer will form extended-chain crystals of various sizes. To the extent that these occur in the bulk polyethylene samples in question, they would tend to melt out on heating and reform on cooling in a manner rather closely approximating the reversible.

E. W. Fischer (Mainz):

There is another important proof that in the case of polyethylene single crystals the crystallite size distribution can be excluded as a reason for partial melting. Let us start with a macrolattice of crystals and with the reasonable assumption that the smaller single crystals are randomly distributed in the macrolattice. Now the question arises: How does the small angle intensity change if these crystals melt? What we should expect is that the intensity of the reflections decreases and the scattering background increases, see fig. 29 of my paper. Just the contrary effect is observed, however, on the other hand, if the thickness of the intercrystalline layers increases with temperature then we would expect that the intensity increases up to a maximum at a crystallinity of 50%.

J. D. Hoffman (Washington, USA):

Here you cite the change of low angle intensity with temperature in single crystals as evidence of gradual melting. Elsewhere I have suggested that such evidence may not necessarily mean partial melting beginning on the surface of each crystal and working gradually inward as the temperature is raised. I questioned that this was the case in *n*-paraffin crystals, which behave in a manner similar to single crystal mats with respect to change in low-angle x-ray intensity with temperature. Thus, I have wondered if partial melting really occurs to a serious degree in *n*-paraffins and single crystals.

The case for lamellar thickness affecting the melting point of folded single crystals seems quite clear from the experiments of a number of workers, who have measured T_m as a function of l in order to obtain estimates of $\sigma_e(e_0)$ and T_m° . Thus, it seems reasonable to me that a distribution in l could lead to a distribution in T_m .

A. Keller (Bristol, England):

Concerning the last comment of Dr. Hoffman on the establishment of a broader distribution, we would expect that the shorter fold length anneal faster than the longer so we might expect that during heating a wider distribution would be created which could lead to the result which Dr. Hoffman finds. The other

question concerns this paraffin melting which Dr. Hoffman just raised. In this connection I would like to ask Dr. Fischer how he calculated the thermal expansion; in particular the data of Swan and others refer to the sublattice expansion which is practically zero along the *c*-direction. Now, I know of no expansion data for the full paraffin cell along the chain direction.

E. W. Fischer (Mainz):

I am not quite sure that I got the question. If I was talking about thermal expansion I mean of course the thermal expansion perpendicular to the chain direction, because this is the value which enters into the absolute scattering power. You see, if we have a thermal expansion of the crystals, the density of the amorphous fraction decreases more. Therefore the density difference which is important for the scattered intensity, changes the intensity to a certain amount. I wanted only to say that with the values whether you use Flory, Swan values or other values, you always attain an attach which is much smaller than the observed one. You have only to take into account the overall density of the crystal and the overall density of the disordered region.

A. Keller (Bristol, England):

What I meant was that the ends of two paraffin chains would separate more than the individual chain members within the subcell. Then we would get a larger gap, that was my comment.

E. W. Fischer (Mainz):

Yes, and then you would also observe a premelting in the specific volume.

A. Keller (Bristol, England):

Yes, of course.

F. P. Price (Schenectady, USA):

The position of the maximum in the low angle scattering patterns at various temperatures is always the same. This is the case, if the spacing is the same. Now, if one were getting nucleation of small crystals between preexisting crystals, would this not broaden the distribution or perhaps even change the position of the maximum? Since the maximum stays in the same position the distance between the corresponding points in crystals is constant. The only way I can see to get around the difficulty is Dr. Hoffmann's proposal.

E. W. Fischer (Mainz):

I would like to show you an effect with paraffins that was observed by Dr. Schmidt. He studied $C_{28}H_{58}$. There is one transition point. And what he found was, if he measured the intensity and the long spacing, means 001-reflection of the $C_{28}H_{58}$ -paraffin then he found that the intensity increases very much at the point where the transformation occurs. The long spacing also shifted to a higher value. We explain that fact that at the transition point, you have a staggering. But in this case all data, specific volume, intensity and shift of the long spacing do agree well with one another, according to this general line which I demonstrated here.

A. Keller (Bristol, England):

But this staggering means a motion and a gap.

E. W. Fischer (Mainz):

Excuse me, I did not mean it in this sense that the $C_{28}H_{58}$ is in a permanent position, it is just the same thing in the average, it will be staggered. Because the long period shifts for 5 Å and the intensity shifts and the specific volume shifts also in the right way.

W. Pechhold (Stuttgart):

I have discussed this phenomena in the past and in the case of $C_{10}H_{80}$ e. g. there is no change in the long period. And I believe that the intensity of the small angle scattering goes up too.

E. W. Fischer (Mainz):

What is the reason for this?

W. Pechhold (Stuttgart):

We have developed the theory of rotational transition where blocks of defects are built up during transition and it comes out that the same mechanism as Dr. Hoffman has told us, place fluctuation of the included defect, otherwise this motion would not be possible.

E. W. Fischer (Mainz):

So you think that the intensity increase in the paraffin is mainly due to a decreased density of the crystallites. Is that right?

W. Pechhold (Stuttgart):

A decreased density of the gaps, because the chains shorten.

E. W. Fischer (Mainz):

I agree.

H.-G. Kilian (Marburg/L.):

I would like to make a comment on the validity of your theory. Your theory of "boundary melting" should be useful for homopolymer systems with very high molecular weights with folded chain crystals only. In the case of extended chain crystals being linked together by very long chains an analogous process of boundary melting should occur according to the theory of W. R. Krigbaum, R. J. Roe and Jr. K. Smith¹⁻³). In contrast to these theoretical interpretations of the melting range of homopolymers we use the model of eutectical polymer systems⁴). Here we should observe partial melting of the crystals according to their size distribution, starting with the smallest crystals at the lowest temperatures. This theory predicts always an increase of the long period correlated to the defined decrease of the degrees of crystallinity.

We have proved this behavior, by investigations of the melting of melt crystallized copolymers of polyethylene with short chain branches (n-butyl, ethyl- and methyl sidestanding groups⁵). Under the fundamental assumption that all short chain branches are excluded from the interior of the crystals we can evaluate the degree of crystallinity as well as the long periods depending on temperature with the help of only one additional internal parameter⁶). We can also calculate in agreement with the experiments the dependence of the integral intensity in the X-ray low angle range on temperature for copolymers with different number of short chain branches⁶).

All measured data in the whole melting-range of the copolymers of ethylene (crystallinity, long periods, integral intensity in the X-ray low angle range) can

¹) Krigbaum, W. R., R. J. Roe, and Jr. K. J. Smith, *Polymer* **5**, 533 (1964).

²) Krigbaum, W. R., R. J. Roe, and Jr. K. J. Smith, *Polymer* **5**, 636 (1964).

³) Roe, R. J., Jr. K. J. Smith, and W. R. Krigbaum, *J. Chem. Phys.* **35**, 1306 (1961).

⁴) Kilian, H.-G., *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **202**, 97 (1965).

⁵) Glenz, W., Dissertation Naturwissenschaftliche Fakultät der Philipps-Universität Marburg (1968).

⁶) Asbach, G. I., B. Heise, W. Glanz und H.-G. Kilian (in Vorbereitung).

be completely understood only on the basis of our model. In a pure theory of boundary premelting there exists no possibility to explain an increase of the long period during the melting process.

E. W. Fischer (Mainz):

I agree completely with you, but of course the mechanism I proposed here is only valid for folded crystals. I am sorry I did not mention it here.

K. H. Illers (Ludwigshafen):

Ich möchte hier ein einfaches Experiment vorschlagen, das Licht in diese Frage bringen könnte. Man bestrahle Polyäthylen bei verschiedenen Temperaturen, in den Temperaturbereichen, die hier zur Diskussion stehen, etwa oberhalb von 120 °C, unter solchen Bedingungen mit schnellen Elektronen, daß die bei niedrigeren Temperaturen vorhandenen amorphen Bereiche so stark vernetzt werden, daß bei anschließender Abkühlung diese Schmelze nicht mehr kristallisieren kann. Andererseits muß jedoch unter solchen Bedingungen bestrahlt werden, daß die bei der Bestrahlungstemperatur vorhandenen Kristalle nicht angegriffen werden. Wenn man dann bei Raumtemperatur die Kristallinität und die übrigen Eigenschaften mißt, würde das wahrscheinlich eine Entscheidung bringen können.

E. W. Fischer (Mainz):

Das ist ein guter Vorschlag. Wir sprechen so, als läge eine bestimmte Dicke der Grenzschicht und bestimmte Dicke der Kristalle vor, aber ich weiß nicht, ob die Struktur als solche statisch ist oder ob nicht eine Umorganisation bei diesen Temperaturen stattfindet, die dafür sorgt, daß trotzdem die mittlere Dicke der fehlgeordneten Bereiche konstant bleibt. Wir sehen ja, daß das Dickenwachstum nicht aufhört, es findet immer noch statt, und wir können hier nur von einer mittleren Dicke der amorphen Schicht sprechen, weil wir das Experiment in einem Zeitraum durchführen, in dem das Dickenwachstum zu vernachlässigen ist. Aber das Dickenwachstum findet immer noch statt, und dabei muß irgendetwas in der Probe herumdifferieren. Ich weiß jetzt nicht, wie lange Sie bestrahlen müssen, um die amorphen Bereiche zu vernetzen?

D. Heinze (Ludwigshafen):

Wenn man vor dem Versuch, den Herr Illers vorgeschlagen hat, bei Raumtemperatur bestrahlt, so daß die amorphen Bereiche vernetzt sind, bekommt man kein Lamellenwachstum.

H. G. Kilian (Marburg/L.):

Ich möchte darauf hinweisen, daß die Vernetzung in den amorphen Bereichen partiell kristallisierter Polyäthylene thermodynamisch offenbar wie Kurzkettenverzweigungen bewertet werden müssen¹⁻³). Die Vernetzung entspricht damit dem Übergang von einem Homopolymerensystem zu einem „Copolymerensystem“, in welchem die Vernetzung formal als Comonomereinheiten aufgefaßt werden müssen. Schmelzkurven wie auch Schmelztemperaturen (maximale Schmelzpunkte) werden daher nicht allein durch die Kristallitgrößenverteilung bestimmt.

¹) Glenz, W. und H. G. Kilian, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **206**, 33 (1965).

²) Glenz, W. und H. G. Kilian, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **206**, 104 (1965).

³) Glenz, W. und H.-G. Kilian, IUPAC-Symposium-Toronto (1968) A 10.3.

K. H. Illers (Ludwigshafen):

Selbstverständlich, aber es geht hier ja um das Fixieren der Struktur bei höheren Temperaturen.

W. Pechhold (Stuttgart):

I have a question to Dr. Fischer. Have you any results about the activation energy from your measurements.

E. W. Fischer (Mainz):

Well, we got this from the thickening process, we think it must be about 12 kcal/mole.

W. Pechhold (Stuttgart):

Corresponding to the γ -process in polyethylene?

A. Keller (Bristol, England):

I can quote an experimental finding against complete melting on thickening. It is a fact observed long ago that when a single crystal anneals it breaks up into small islands on the substrate. Now we know that those islands get thicker as the result of annealing without the *c*-axis orientation being affected which is the basis of the whole annealing picture. However, in addition the diffraction pattern reveals that even in a completely broken up crystal the lattice orientation is identical to that in the original unannealed crystal not only with respect to the chain direction but also as regards the orientation of the chains around their axes and identically so within each isolated island. Consequently melting could not have taken place, otherwise this orientation would have been lost.

A. J. Kovacs (Strasbourg, France) (with 2 figs.):

I would like to comment on a problem raised by Dr. Fischer about the partial melting of polymer crystals near their melting point. Banks et al.¹⁾ reported in 1966 that if polymer spherulites are heated slightly above the temperature where their birefringence disappears (i. e. above the optical melting point), the subsequent recrystallization on cooling leads to a considerable increase of the concentration of nuclei. This very common phenomenon is illustrated by figs. 1 and 2 with an isotactic polybutene-1 sample. Fig. 1 shows two spherulites during their growth at 85 °C after quenching the melt from 160 °C. The preparation was then rapidly heated to 120 °C, where the birefringence is no more detectable, and cooled again to 85 °C (the limiting melting temperature of this sample is about 130 °C). Fig. 2 shows the new texture after a short time. One can see that the area covered by the initial spherulites (fig. 1) is now filled rapidly by a great number of small spherulites, while the outer crown represents the additional growth during the recrystallisation process without any apparent nucleous.

These two pictures clearly show that some small fragments of the initial crystalline material remain unmelted at 120 °C and they act as seeds in the subsequent recrystallization process at 85 °C. We investigated this self-seeding phenomenon in a quantitative manner²⁾ and have shown that one can increase the initial number of nuclei by a factor 10⁶ or more. The same holds also for the partial dissolution of single crystals prepared from dilute solution as already mentioned by Dr. Keller^{3,4)}.

Since there is evidence that these crystal-fragments are quite stable near the melting point, I wonder if this can be reconciled with the interpretation of surface melting proposed by Dr. Fischer?

¹⁾ Banks, W., A. Sharples, and G. Thomson, *Europ. Polymer J.* **2**, 309 (1966).

²⁾ Vidotto, G., D. Levy and A. J. Kovacs, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **230**, 289 (1969).

³⁾ Blundell, D. J., A. Keller, and A. J. Kovacs, *Polymer Letters* **4**, 481 (1966).

⁴⁾ Kovacs, A. J. and J. M. Manson, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **214**, 1 (1966).

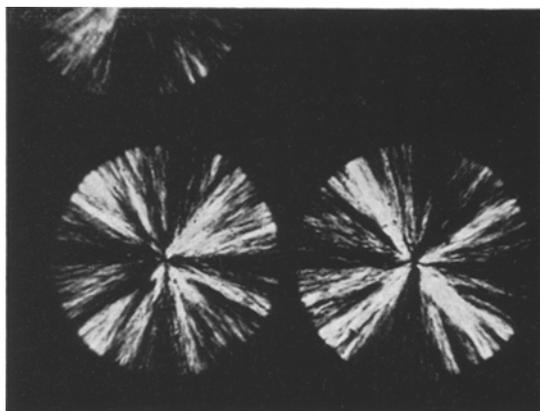


Fig. 1. Spherulites of Polybutene-1 growing at 85 °C

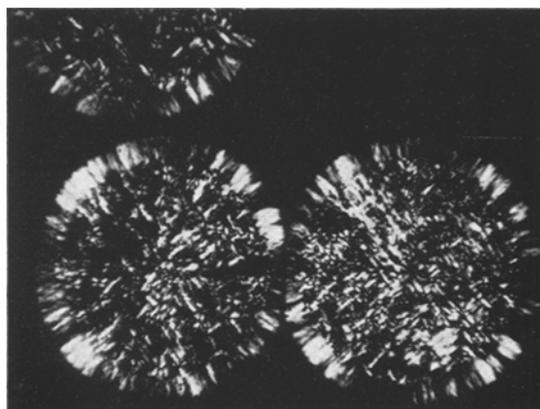


Fig. 2. The same view as in fig. 1, after melting the sample at 120 °C and quenching to 85 °C

P. H. Lindenmeyer (Durham, USA):

I would like to say, that this demonstrates in a very nice way the comment I made earlier today, on the heating above the melting point that may be related to the fractionation process. In the interior of this crystal fractionation has already been carried out and when you heat it above the melting point, you did not mention how long you held it at this temperature.

A. J. Kovacs (Strasbourg, France):

The concentration of seeds left near the melting point depends on the thermal history of the sample, on the heating rate and the ultimate temperature T_s (120 °C in case of fig. 2), but it is practically independent on the time during which the sample is maintained at T_s . Thus the seeds are quite stable and they can even grow slowly at T_s , since T_s is below the limiting meeting point.

P. H. Lindenmeyer (Durham, USA):

I would just like to suggest that you might give consideration not only to the preservation of nuclei but the possibility that fractionation which had occurred during your original crystallization may also be influencing the nucleation rate as you cooled down. In other words if you have a concentration of molecules in which you eliminated the low molecular weights, this will nucleate faster than the outside of this region where you initially crystallize very rapidly and allowed very little fractionation to occur. There you got your mixture essentially back again and the nucleation rates in that region are much slower as you observe.