

symmetrie der ursprünglich symmetrischen Relaxationskurve bemerkbar.

Die auftretenden Abweichungen sind ganz allgemein von der Breite des Relaxationsgebietes abhängig und werden für eine Halbwertsbreite von ϵ'' im Bereich bis zu vier Dekaden diskutiert.

Schrifttum

1) Kästner, S. und E. Schlosser, Kolloid-Z. 152, 116 (1957).

2) Hamon, B. V., Proc. Inst. Electr. Eng. (IV) 99, 151 (1952).

3) Fröhlich, H., Theory of Dielectrics (Oxford 1949).

4) Brouckère, L. de und M. Mandel, Advances Chem. Phys. 1, 77 (1958).

Anschrift des Verfassers:

Dr. S. Kästner, Institut für Kunststoffe der DAW zu Berlin, Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 116-125

Aus dem I. Physikalischen Institut der TH Stuttgart

Eine niedermolekulare Modellsubstanz für lineares Polyäthylen. Vorschlag des „Kinkenmodells“ zur Deutung des γ - und α -Relaxationsprozesses*)

Von W. Pechhold, S. Blasenbrey und S. Woerner

Mit 14 Abbildungen in 28 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 31. Dezember 1962)

Einleitung

Bei Kristallen, die aus Atomen oder kleinen Molekülen aufgebaut sind, werden Kristallbaufehler¹⁾ (z. B. Leerstellen, Leerstellenpaare, Zwischengitteratome, Fremdatome, Versetzungen) zur Erklärung der „strukturempfindlichen“ Eigenschaften (z. B. Plastizität, Anelastizität, Leitfähigkeit) herangezogen. Eine Reihe von experimentellen Befunden deutet darauf hin, daß auch in teilkristallinen Hochpolymeren Kristallbaufehler existieren. In dieser Arbeit wird der Versuch unternommen, einen Teil der viskoelastischen Eigenschaften von linearem Polyäthylen durch einen bestimmten Baufehlertyp zu deuten.

Im folgenden soll zunächst ein mit der Kettenstruktur verträglicher Baufehlertyp²⁾ vorgeschlagen werden. Anschließend werden eigene Messungen des komplexen Schubmoduls an Polyäthylen kurz diskutiert. Die im letzten Teil der Arbeit mitgeteilten mechanisch-dynamischen und röntgenographischen Messungen an Paraffinmischungen sind mit großer Wahrscheinlichkeit ein experimenteller Beweis für die neue Baufehlerkonzeption.

Das Kinkenmodell

Kinke - Doppelkinke

Geht man von der gestreckten CH_2 -Kette aus (energetisch am tiefsten) und beachtet

*) Auszugsweise vorgetragen auf der Physikertagung in Stuttgart, September 1962.

¹⁾ Einteilung der Kristallbaufehler siehe z. B. bei A. Seeger (1).

²⁾ Versetzungen und die von R. K. Eby (2) eingeführten Leerstellen können nach unserer Meinung den γ - und α -Relaxationsprozeß in Polyäthylen nicht erklären.

das dreizählige Rotationspotential um eine C-C-Bindung, dann lassen sich Konformationen der Kette finden, die noch näherungsweise gestreckt sind und „Baufehler“ darstellen, die keine wesentliche Störung der Kristallstruktur bewirken sollten. Abb. 1

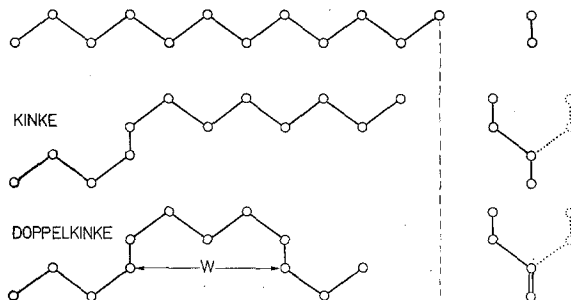


Abb. 1. Kettengerüst einer Kinke und einer Doppelkinke

zeigt einen Baufehler, den wir als Kinke³⁾ bezeichnen wollen, der durch kurbelwellenartige Rotation einer C_2H_4 -Gruppe um ihre beiden angrenzenden C-C-Bindungen entsteht⁴⁾. Der Rotationswinkel kann $\pm 120^\circ$ betragen, entsprechend dem dreizähligen Rotationspotential. Zwei Kinken in symmetrischer Anordnung nennen wir Doppelkinke. Diese sollte im Kristall einen stabileren Baufehler als die Einzelkinke darstellen. Die

³⁾ In der Versetzungstheorie ist dieser Ausdruck gebräuchlich für das Versetzungsstück, das nicht in einem Peierlstal liegt, wenn die Versetzung von einem Tal ins Nachbartal überwechselt (1).

⁴⁾ Kinken (und das damit verbundene γ -Maximum) können demnach in allen Polymerketten auftreten, die C_2H_4 -Gruppen mit benachbarten drehbaren Bindungen enthalten. Auf eine derartige Abhängigkeit des γ -Maximums von der Kettenstruktur wurde u. a. von K. Wolf (3) und von Willbourn (4) hingewiesen.

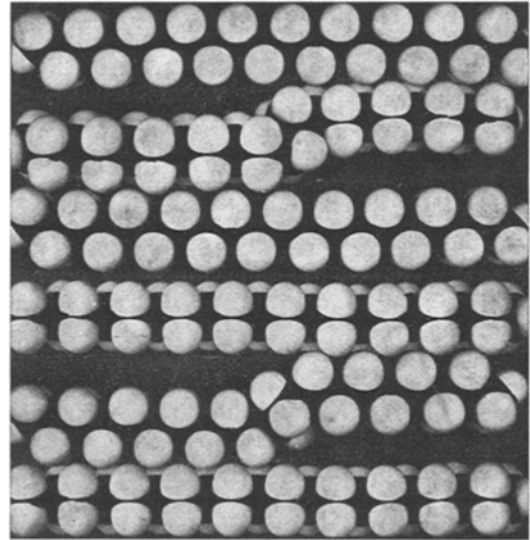
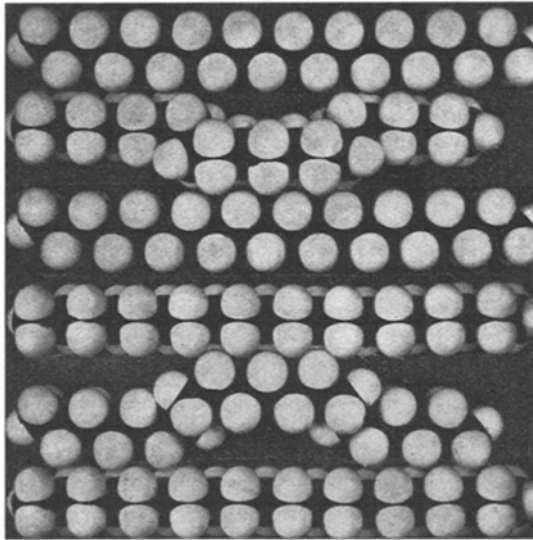


Abb. 2. Kalottenmodell einer (110)-Ebene mit Kinken und Doppelkinken (elastische Deformation vernachlässigt)

wichtigste Eigenschaft der Kinke bzw. Doppelkinke ist geometrischer Art: sie verkürzt die CH_2 -Kette exakt um den Abstand eines Kettengliedes bzw. zweier Kettenglieder. Diese Eigenschaft macht die Entstehung der Kinken bei der Kristallisation von Polyäthylen plausibel: Denkt man sich ein Kettenbündel, das von beiden Seiten her kristallisiert, dann werden die Ketten im Mittelbereich nicht stets gleich lang sein; die längeren Ketten können durch Kinkbildung zusammen mit den gestreckten kristallisieren. Zur Veranschaulichung der beiden Baufehler sind in Abb. 2 zwei 110-Ebenen der rhombischen Elementarzelle eines CH_2 -Kettenkristalls aus Kalottenmodellen maßstabsgetreu zusammengestellt.

γ -Mechanismus

Der Relaxationsmechanismus des Tieftemperaturmaximums in Polyäthylen soll nun darin bestehen, [siehe die rhombische Elementarzelle in Abb. 3⁵⁾], daß z. B. bei Scherung des Kristalls parallel zur a -Richtung die Gleichgewichtsverteilung der Doppelkinken zugunsten der a -Lage (punktiert in Abb. 3) verschoben wird und damit eine zusätzliche Scherdeformation parallel zur a -Richtung auftritt. Dieser Übergang stellt einen Austausch der vier $\pm 120^\circ$ Positionen im Rotationspotential dar. Im isolierten Molekül würde man für diesen Prozeß eine Aktivierungsenergie von 12 kcal/Mol erwar-

ten (wenn man für den Potentialberg zwischen $\pm 120^\circ$ einen Wert von 3 kcal/Mol annimmt [5]).

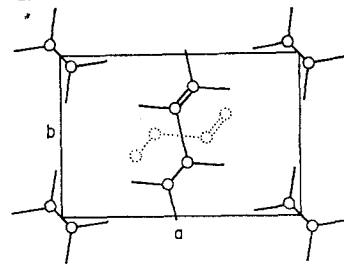


Abb. 3. Grundriß der rhombischen Elementarzelle von Polyäthylen mit einer Doppelkinke im Zentrum (ausgezogen: b -Lage, punktiert: a -Lage)

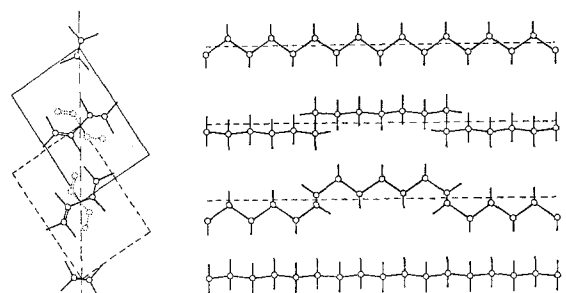


Abb. 4. Grund- und Aufriß eines Doppelkinkenpaares in (110)-Ebene

α -Mechanismus

Zur Deutung des Hochtemperaturmaximums in linearem Polyäthylen schlagen wir die Bewegung von Doppelkinkenpaaren vor. Unter Doppelkinkenpaaren verstehen wir eine energetisch günstige Lage zweier Doppelkinken zueinander. Eine solche Möglichkeit ist in Abb. 4⁶⁾ in Grund- und Aufriß dar-

⁵⁾ Abb. 3 stellt die Projektion (auf die Basisebene) einer Elementarzelle dar, deren mittlere Kette eine Doppelkinke enthält. Dabei wurde die elastische Deformation der Zelle und der gekinkten Kette nicht berücksichtigt.

⁶⁾ Die elastische Deformation von Doppelkinkenpaar und seiner Umgebung wurde wieder vernachlässigt.

gestellt. Die Abbildung macht deutlich, daß sich die beiden so assoziierten Doppelkinken aus der b -Lage nur gemeinsam in die gestrichelte a -Lage bewegen können, da für den Platzwechsel einer Doppelkinke allein eine erhebliche Gitterverzerrung notwendig wäre. Für den gemeinsamen Platzwechsel eines von seiner Gitterumgebung isoliert gedachten Doppelkinkenpaares wäre die doppelte Aktivierungsenergie einer Doppelkinke, d. h. 24 kcal/Mol, zu erwarten.

Der komplexe Schubmodul von linearem Polyäthylen

Der komplexe Schubmodul $G' + iG''$ von einem sorgfältig kristallisierten⁷⁾ linearen Polyäthylen (Marlex 50) wurde in einem größeren Frequenz-⁸⁾ und Temperaturbereich untersucht. Abb. 5 zeigt einige Ergebnisse⁹⁾, in denen 3 Dispersionsgebiete deutlich zu erkennen sind:

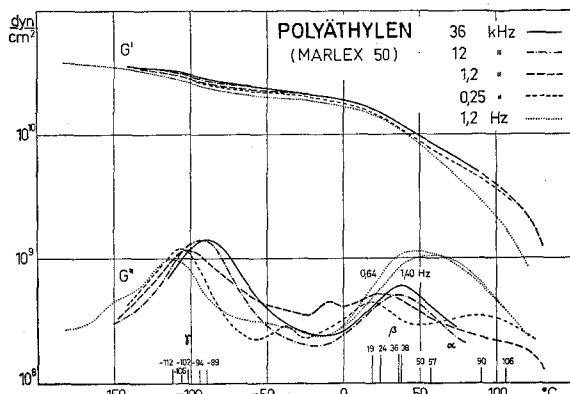


Abb. 5. Temperaturkurven des komplexen Schubmoduls von linearem Polyäthylen

γ -Dispersionsgebiet: um -100°C , mit einer Aktivierungsenergie (im kHz-Gebiet) $Q_\gamma = 17,5$ kcal/Mol.

β -Dispersionsgebiet: um 30°C , mit $Q_\beta = 50$ kcal/Mol, deutlich meßbar erst im kHz-Gebiet.

α -Dispersionsgebiet: Temperaturlage stark frequenzabhängig, $Q_\alpha = 32$ kcal/Mol (bei 1 kHz liegt es schon nahe am Schmelzbereich).

⁷⁾ 10 Tage kristallisiert bei $T_k = 130^\circ$, nachkristallisiert bei 115°C .

⁸⁾ Bei Festfrequenzen 36, 12, 1,2 und 0,25 kHz mit der Methode der Resonatorkopplung [(6), Abb. 11]; im Frequenzgebiet 10 bis 0,1 Hz mit einem Nonius-Torsionspendel.

⁹⁾ Ausführliche Meßergebnisse sollen später in der Kolloid-Zeitschrift veröffentlicht werden. Dort wird auch der eigenartige Verlauf der Aktivierungsenergie Q_γ und ihr Grenzwert bei tiefen Frequenzen diskutiert (Einzelkinkenmechanismus).

Die Aktivierungsenergien wurden aus Abb. 12 bestimmt, in der $\lg f_{\max}$ über $\frac{10^3}{T_{\max}}$ aufgetragen ist¹⁰⁾.

Untersuchungen mit dem Ziel, diese Dispersionsgebiete durch geeignete Behandlung bzw. Herstellung der Proben in Relaxationsstärke und Temperaturlage zu verändern, wurden verschiedentlich angestellt, z. B. in (8, 9, 10, 11). Durch Änderung der Kristallisationstemperatur, Verstreckung und Kristallisation aus verdünnter Xylollösung konnten wir das β -Maximum in G'' zum Verschwinden bringen, das γ -Maximum dagegen lediglich bei der Lösungskristallisation auf $\frac{1}{3}$ seines Maximalwertes erniedrigen⁹⁾.

Einen Weg, die vorgeschlagene Baufehlerkonzeption ohne Zuhilfenahme niedermolekularer Modellsubstanzen zu prüfen, bieten u. E. gemeinsame mechanische und dielektrische Messungen an oxydiertem (oder auch chloriertem) Polyäthylen. Falls diese in den Aktivierungsenergien Q_α und Q_γ übereinstimmen, dann könnte (unter bestimmten Annahmen über die Lage der Carbonylgruppen) das Kinkenmodell die von Reddish und Barrie (12) gefundene Tatsache erklären, daß das α -Maximum in ϵ'' eine wesentlich höhere Relaxationsstärke zeigt als das γ -Maximum und daß Q_α kleiner ist als in nichtoxydiertem Material.

Paraffinmischungen – Modellsubstanzen für Polyäthylen

Eigenschaften reiner Paraffine

Die CH_2 -Ketten mittlerer Länge kristallisieren in Lamellen, deren Höhe kleiner oder gleich der Kettenlänge ist, je nachdem die Ketten schief oder senkrecht zur Lamellenfläche stehen. Die Langperiode λ , die man röntgenographisch mißt, ist um den Lamellenabstand g größer als die Lamellenhöhe. Trägt man wie z. B. Broadhurst (13) die gemessenen Langperioden der Paraffine $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ über n auf, so erhält man 3 Geraden. Dieser Befund berechtigt, die Paraffine nach ihren Langperioden in 3 Gruppen einzuteilen:

1. Gruppe: $\lambda = 1,270 n + 1,98$
2. Gruppe: $\lambda = 1,219 n + 1,28$
3. Gruppe: $\lambda = 1,106 n + 2,93$.

Aus den Langperiodengeraden kann der Lamellenabstand g und der Neigungswinkel δ der Ketten gegen die Lamellenfläche bestimmt werden, falls man die Projektion c des C—C-

¹⁰⁾ Wir verwenden hier die Frequenz- und Temperaturlage der G'' -Maxima im Gegensatz zu Wada u. a. (7), die die Lage von $\lg \delta_{\max}$ auftragen.

Abstandes auf die Kettenachse kennt. Denn für λ gilt:

$$\lambda = (n - 1) c \cdot \sin \delta + g \\ = c \cdot \sin \delta \cdot n + (g - c \cdot \sin \delta).$$

Durch Vergleich ergibt sich, daß der Lamellenabstand g einfach die Summe aus Absolutglied und Steigung ist. Nimmt man ferner c zu 1,27 Å an [aus C-C-Abstand (14) und Valenzwinkel], so kann aus der Steigung der Langperiodengeraden der Neigungswinkel δ entnommen werden.

Tabelle 1

	1. Gruppe	2. Gruppe	3. Gruppe
Neigungswinkel δ	90°	73,8°	60,5°
Lamellenabstand Å	3,25	2,50	4,04
Kristallstruktur aus röntgenographischer Untersuchung (13)	rhombisch	triklin	monoklin
C_nH_{2n+2} (13)	$n \geq 9$ ungerade	$4 \leq n \leq 26$ gerade	$n \geq 26$ gerade ¹¹⁾

Die Temperaturabhängigkeit des komplexen Schubmoduls einiger reiner Paraffine¹²⁾ ist in Abb. 6 dargestellt¹³⁾. Es ist deutlich zu erkennen, daß die beiden ungeradzahlig Paraffine (1. Gruppe in Tab. 1) im Vergleich zu den geradzahlig $C_{18}H_{38}$, $C_{20}H_{42}$, $C_{22}H_{46}$ (2. Gruppe) höhere G'' -Werte zusammen mit einem stufenförmigen Verlauf von G' aufweisen. Versucht man den Schubmodulverlauf mit Hilfe des Kinkenmodells zu verstehen, dann läßt sich dieser Unterschied erklären, da Doppelkinken in ungeradzahlig CH_2 -Ketten aus Symmetriegründen stabiler sein sollten (vgl. Abb. 1) als in geradzahlig und deshalb in reinen Paraffinkristallen der 1. Gruppe eingebaut werden. Da sich andererseits im folgenden zeigen wird, daß Paraffine der 2. und 3. Gruppe auch rhombisch kristallisieren, wenn man für den Einbau von Doppelkinken durch Zumischen längerer Ketten sorgt, so liegt es nahe, die rhombische Struktur der reinen ungeradzahlig Paraffine auf das Vorhandensein von Doppelkinken zurückzuführen.

¹¹⁾ Die Stabilität der monoklinen Phase wird leicht durch Verunreinigungen gestört, deshalb werden geradzahlig Paraffine mit größerer Kettenlänge häufig mit einem rhombischen Anteil gefunden.

¹²⁾ Für die Überlassung der Paraffine danken wir auch an dieser Stelle dem Shell-Laboratorium in Amsterdam.

¹³⁾ Die Schubmodulmessungen wurden mit der Methode der Resonatorkopplung (6) ausgeführt. Die Proben wurden bei 25 °C in einer Form kristallisiert und anschließend von 5 zu 5 ° mit fallender Temperatur vermessen.

Mischungen mit $C_{20}H_{42}$ als Hauptmischungspartner

Um die vorgeschlagene Baufehlerkonzeption experimentell zu beweisen, stellten wir Mischungen aus $C_{20}H_{42}$ und kürzeren bzw. längeren Paraffinketten her und untersuchten deren Modulverlauf (Abb. 7). Das triklone $C_{20}H_{42}$ wurde als Hauptmischungspartner gewählt, weil es erstens geringe Dämpfung und einen stufenlosen G' -Verlauf (Abb. 6) aufweist und zweitens einen kleinen Lamellenabstand (Tab. 1) besitzt. Der kleine Lamellenabstand soll beim Einbau längerer Ketten deren Kinkenbildung begünstigen. Nach Abb. 7 ergibt Zumischen von jeweils 5% (ausgezogene Kurven) kürzeren oder längeren Ketten folgendes Bild: Mischungen mit nur um wenige CH_2 -Gruppen längeren Ketten (Abb. 7, obere Reihe) zeigen deutlich einen stufenförmigen G' -Verlauf zusammen mit im wesentlichen drei G'' -Maxima. Den deutlichsten Effekt im Tief- und Hochtemperaturmaximum ergab dabei die Mischung mit $C_{22}H_{46}$. Diesen Befund werten wir als experimentellen Beweis dafür, daß bevorzugt Doppelkinken – die ja die Kettenlänge um den Abstand zweier CH_2 -Gruppen verkürzen – in das Paraffingitter eingebaut werden. Mischungen mit wesentlich längeren Ketten beeinflussen den Verlauf des Schubmoduls kaum.

Zumischen von $C_{18}H_{38}$ ergibt eine Erhöhung des Tieftemperaturmaximums und niedrigere G' -Werte. Der Einbau von $C_{18}H_{38}$ sollte einerseits die um zwei Kettenglieder längeren Nachbarketten teilweise zur Doppelkinkenbildung veranlassen, andererseits schwächt er die Wechselwirkung zwischen den Lamellen ab und erniedrigt somit den Schubmodul.

Eigenschaften der Mischungsreihe $C_{20}H_{42}$ – $C_{22}H_{46}$

In Abb. 8 ist die Konzentrationsabhängigkeit des komplexen Schubmoduls der Mischung $C_{20}H_{42}$ – $C_{22}H_{46}$ wiedergegeben. Die Höhen der Tieftemperaturmaxima und der zugehörigen Dispersionsstufen sind bis zu 10% Zumischung recht gut proportional zur Konzentration. Bei 20% ist eine rückläufige Tendenz im Tieftemperaturmaximum zu erkennen. Aus röntgenographischen Messungen der Langperioden ergab sich, daß der Lamellenabstand von $3,6 \pm 0,2$ Å (bei 5%) auf 4,2 Å (bei 30%) anstieg, erklärlich durch ein beschränktes Fassungsvermögen der Lamelle für Doppelkinken. Der vergrößerte Lamellenabstand wiederum führt zu einer

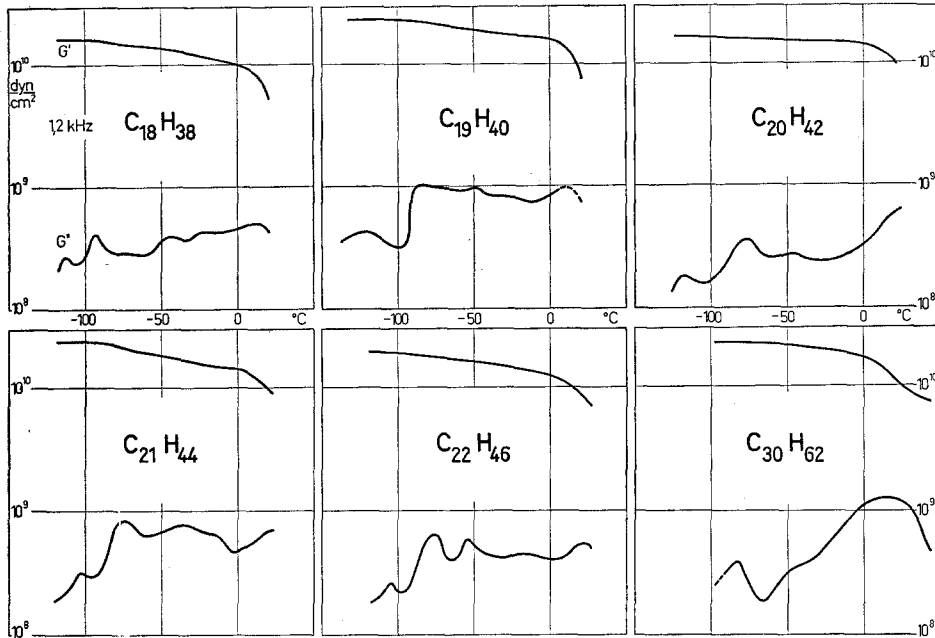


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des komplexen Schubmoduls einiger reiner Paraffine

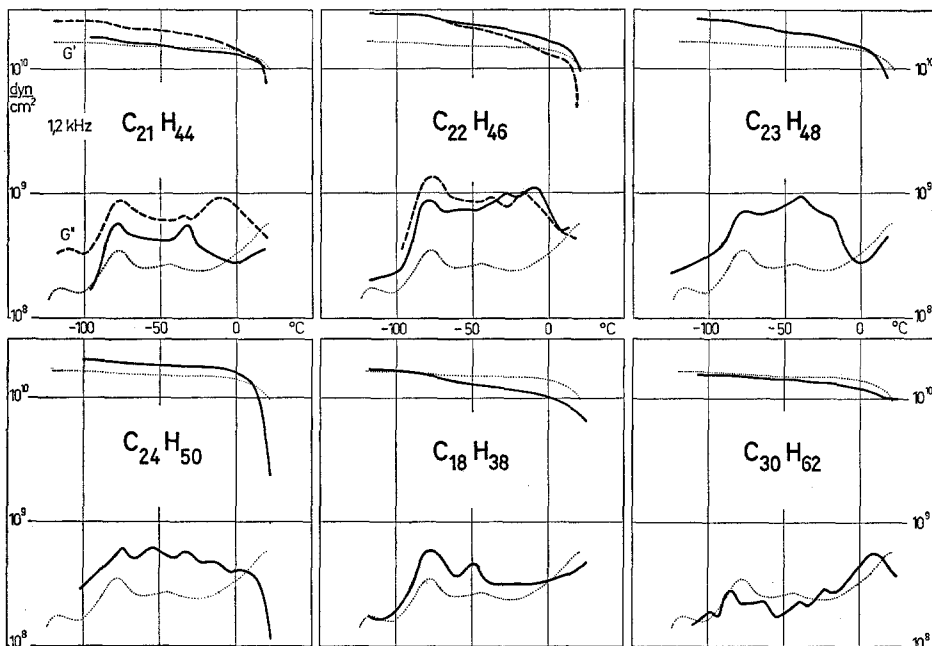


Abb. 7. Temperaturkurven des komplexen Schubmoduls von Paraffinmischungen mit $C_{20}H_{42}$ als Hauptmischungspartner (punktiert: reines $C_{20}H_{42}$; ausgezogen: $C_{20}H_{42} + 5\% C_nH_{2n+2}$; gestrichelt: 10% Zumischung)

Verminderung der Doppelkinkenkonzentration trotz höherer Zumischung und damit zu der Rückläufigkeit in Abb. 8.

Das Hochtemperaturmaximum zeigt ein ausgeprägt nichtlineares Konzentrationsverhalten. Deshalb vermuten wir, daß dieses Maximum durch den Platzwechsel von Doppelkinkpaaren (α -Mechanismus) erzeugt wird.

In Abb. 9 sind Goniometeraufnahmen¹⁴⁾ bei -40°C an reinem $C_{20}H_{42}$ und 3 Mischungen mit $C_{22}H_{46}$ zusammengestellt. Alle 4 Kur-

¹⁴⁾ Die Röntgenmessungen führten wir am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Abteilung Sondermetalle durch. Es wurde mit Mo-K_α -Strahlung (Quarzmonochromator nach Johann), Proportionalzählrohr, Einkanal Diskriminator und Kompensograph gearbeitet.

ven wurden an kompakten Proben gemessen (um die Langperioden deutlich zu erhalten). Das reine $C_{20}H_{42}$ in Abb. 9 weist eine starke Textur auf, wie Pulveraufnahmen¹⁵⁾ ergaben. Guinier-Aufnahmen zeigten, daß die Hauptkomponente¹⁶⁾ von reinem $C_{20}H_{42}$ die triklinen Elementarzelle

$$\begin{aligned} a &= 4,90 \text{ \AA} & b &= 4,20 \text{ \AA} & c &= 2,54 \text{ \AA} \\ \alpha &= 106^\circ & \beta &= 85^\circ & \gamma &= 72^\circ & V &= 46,8 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

ist.

Aus der Langperiode ($\lambda = 25,3$) errechnet man einen Lamellenabstand $g = 2,5 \text{ \AA}$ (vgl. Tab. 1).

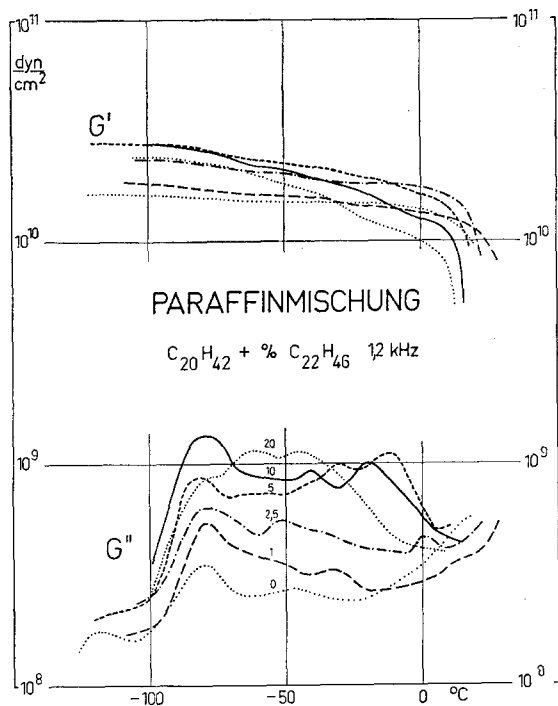


Abb. 8. Konzentrationsabhängigkeit von G' , G'' der Mischung $C_{20}H_{42}$ bei $-40^\circ C$

Die 5- und 10%ige Mischung (sowie alle höheren Mischungen) kristallisieren rhombisch. Der Intensitätsverlauf, besonders der 10%igen Mischung, erwies sich unter gleichen Versuchsbedingungen nahezu identisch (natürlich mit Ausnahme der Langperioden) mit dem von linearem Polyäthylen. Für die Elementarzelle dieser Mischung ergab sich bei -40°

$$\begin{aligned} a &= 7,32 \text{ \AA} & b &= 4,90 \text{ \AA} & c &= 2,54 \text{ \AA} \\ \lambda_{10\%} &= 28,0 \text{ \AA} & g &= 3,9 \pm 0,2 \text{ \AA} & V &= 2 \cdot 45,6 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Diese röntgenographischen Ergebnisse sind unserer Meinung nach eine weitere Stütze

¹⁵⁾ Goniometeraufnahmen an Eicosan-Pulver ergaben (mit Ausnahme der fehlenden Langperioden) nahezu die gleiche Struktur wie die 2,5%ige Mischung (Abb. 9).

¹⁶⁾ Als Nebenkomponente wurde eine monokline Struktur gefunden.

für das Kinkenmodell: (a) Das Aufrichten der im triklinen $C_{20}H_{42}$ gegen die Lamellenebene geneigten Ketten durch den Einbau von Kinken wird verständlich, wenn man die ursprüngliche Neigung als Folge der günstigsten Packung gestreckter CH_2 -Ketten auffaßt. (b) Aus der Tatsache, daß der kürzeste Abstand benachbarter Ketten im triklinen Gitter des reinen $C_{20}H_{42}$ um 10% kleiner ist als die halbe Diagonale der rhombischen Elementarzelle (gestrichelt angedeutet in Abb. 10) der Mischungen, kann auf den Einbau von Doppelkinken geschlossen werden.

An der Mischung 90% $C_{20}H_{42}$ + 10% $C_{22}H_{46}$ wurde die Frequenzabhängigkeit von

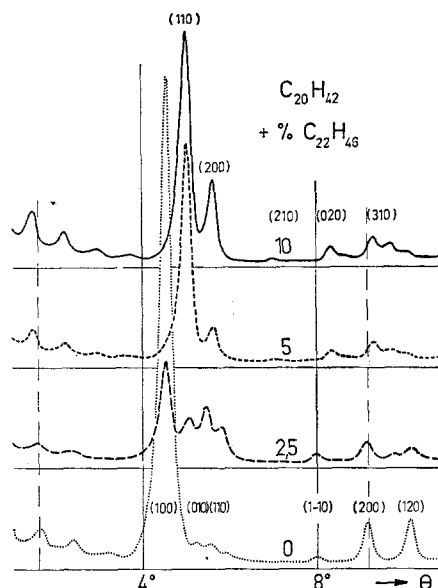


Abb. 9. Goniometeraufnahmen der Mischungsreihe $C_{20}H_{42}$ bei $-40^\circ C$

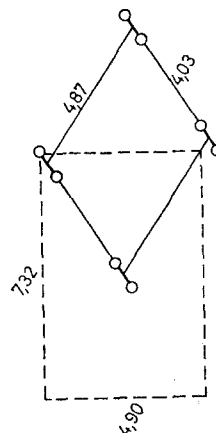


Abb. 10. Schnitt durch das rhombische und triklinen Gitter senkrecht zur Kettenachse (ausgezogen: $C_{20}H_{42}$, gestrichelt: $C_{20}H_{42}$ + 10% $C_{22}H_{46}$)

G' , G'' gemessen (Abb. 11). Aus den deutlichen Verschiebungen der drei Dispersionsgebiete (α , β , γ) lassen sich (Abb. 12) Aktivierungsenergien bestimmen. Gleichzeitig wurden in Abb. 12 die Frequenzlagen der Poly-

äthylen- G'' -Maxima eingetragen. Das γ - und das β -Maximum der Paraffinmischung weisen innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Aktivierungsenergien wie die entsprechenden Polyäthylenmaxima auf. Das α -Maximum der Mischung hat jedoch eine kleinere Aktivierungsenergie als das α -Maximum des Polyäthylens. Da beim Platzwechsel einer Doppelkinke die elastische Deformationsenergie der Umgebung sicher größer ist als beim Platzwechsel eines Doppelkinkenpaares, wird verständlich, daß Q_γ den für das isoliert gedachte Molekül erwarteten Wert (12 kcal/Mol) stärker überschreitet als Q_α . Der Unterschied in Q_α zwischen Paraffinmischung und Polyäthylen erklärt sich aus der speziellen Geometrie des α -Mechanismus: Beim Platzwechsel muß sich eine der beiden assoziierten Doppelkinken (siehe Abb. 4) durch die gestreckte Lage bewegen; diese Bewegung ist beim Polyäthylen jedenfalls schwieriger als beim Paraffin.

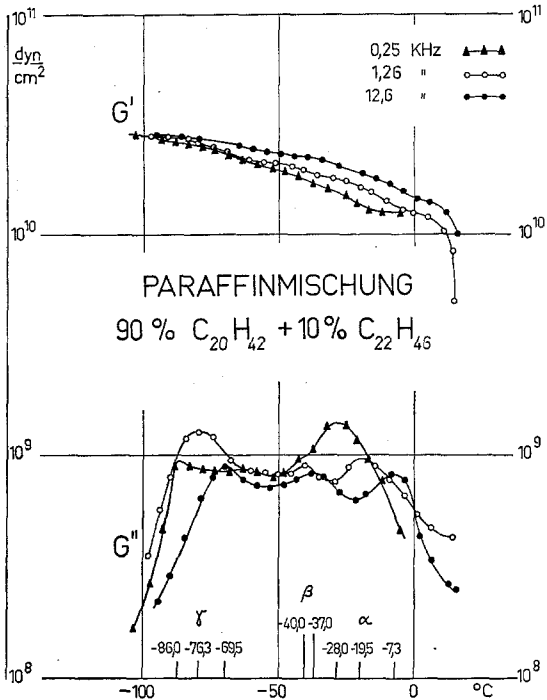


Abb. 11. Frequenzabhängigkeit des komplexen Schubmoduls der Mischung $C_{20}H_{42} + 10\% C_{22}H_{46}$

Mischungen mit anderen Hauptmischungspartnern

Die Mischungsreihe $C_{18}H_{38} - C_{20}H_{42}$ zeigte in den von uns ausgeführten mechanischen Messungen im wesentlichen das gleiche Bild wie die oben ausführlich diskutierte Mischungsreihe $C_{20}H_{42} - C_{22}H_{46}$.

Längere Paraffine bzw. Mischungen aus längeren Paraffinen hat Thurn (15) mit

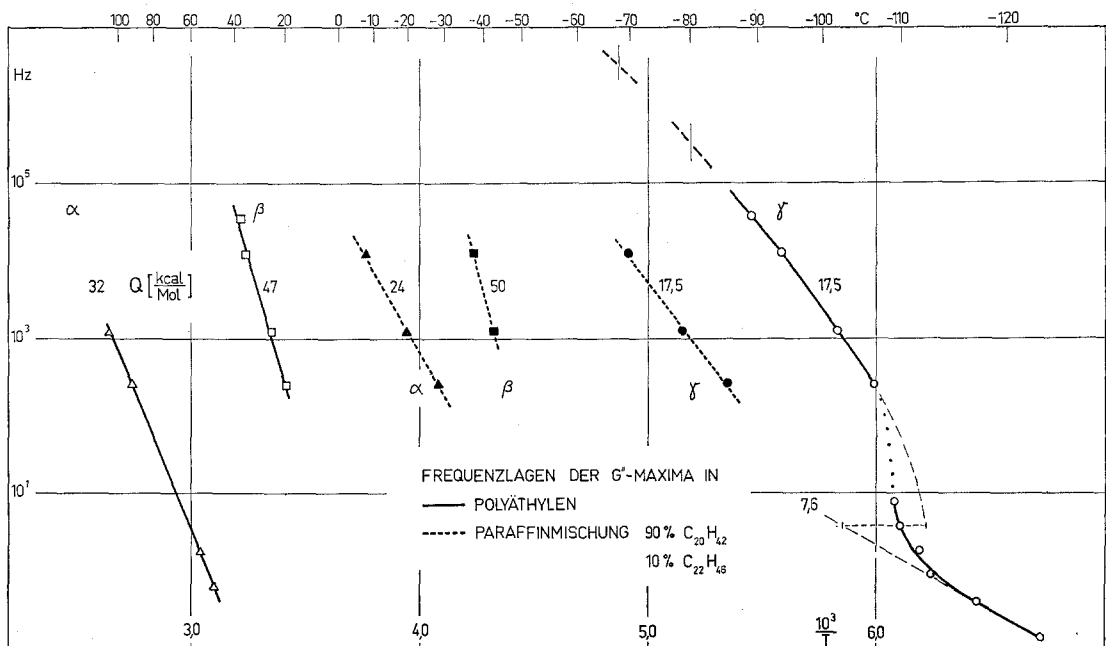


Abb. 12. Frequenz- und Temperaturlagen der G'' -Maxima (ausgezogen: lineares Polyäthylen, gestrichelt: $C_{20}H_{42} + 10\% C_{22}H_{46}$)

seiner Quarzfadenmethode (E'') ausführlich untersucht. Dabei fand er kein γ -Maximum, jedoch ein gut ausgeprägtes, von Zumischung und Vorgeschichte abhängiges α -Maximum.

Abb. 13 zeigt eigene Schubmodulmessungen am System $C_{28}H_{58} - C_{30}H_{62}$. Lediglich die abgeschreckte Probe (punktierte Kurve) zeigt ein α - und γ -Maximum, während die anderen oberhalb der Rotationsumwandlung langsam kristallisierten Proben¹⁷⁾ nur ein der Zumischungskonzentration proportionales α -Maximum aufweisen. Dieser Befund an längeren Paraffinen läßt sich qualitativ mit Hilfe des Kinkenmodells verstehen: Geht man von der noch nicht bewiesenen Annahme aus, daß eine Kette mit Doppelkink in der Paraffinlamelle nur dann stabil ist, wenn die Kinkweite die halbe Kettenlänge beträgt, dann rücken in längeren

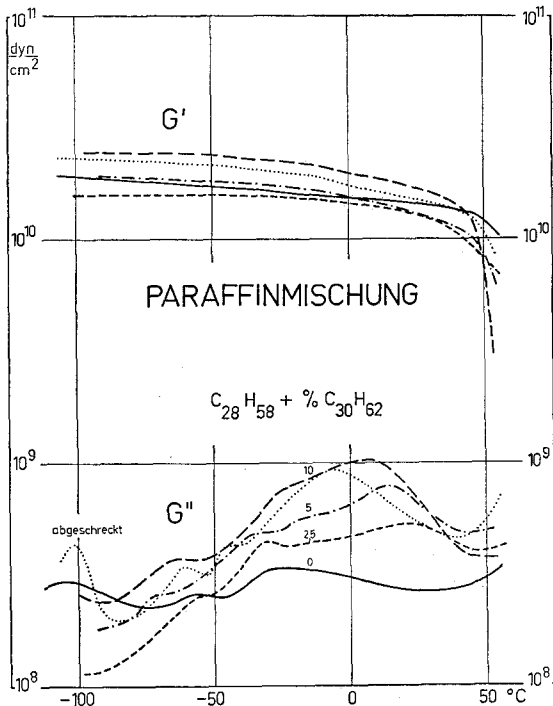


Abb. 13. Konzentrationsabhängigkeit von G' , G'' der Mischung $C_{28}H_{58}/C_{30}H_{62}$

Paraffinketten die beiden Einzelkinken so weit auseinander, daß der Kinkbogen elastisch eingedrückt wird und eine Diffusion der Einzelkinken vorzugsweise in Richtung der Kettenenden resultiert, d. h. daß Doppelkinken in längeren Paraffinketten nicht mehr stabil sind. Dies wiederum kann nur solange

¹⁷⁾ Während *Thurn* eine deutliche Hysterese zwischen Messungen mit fallender und steigender Temperatur findet, zeigte sich bei diesen Proben nur eine geringfügige Hysterese.

gültig sein, bis bei sehr langen Ketten Hindernisse (Faltungen, Kinkflächen oder sonstige Fehler) die Kinkdiffusion verhindern. Tatsächlich konnte *Thurn* (15) zeigen, daß das γ -Maximum bei Paraffinen mit sehr langen Ketten (MG 2000) wieder auftritt.

Aus Abb. 4 ist anschaulich klar, daß auch lange Doppelkinkenpaare sich gegenseitig stabilisieren können und daß infolge geringerer elastischer Wechselwirkung mit der Umgebung die Kinkdiffusion unwahrscheinlicher ist. Zur Erklärung der Tatsache, daß die Konzentrationsabhängigkeit des α -Maximums in der Mischungsreihe $C_{20}H_{42} - C_{22}H_{46}$ anfänglich quadratisch, bei $C_{28}H_{58} - C_{30}H_{62}$ dagegen linear verläuft, müssen wir annehmen, daß im ersten Fall nur Fremdketten, im zweiten Fall jeweils eine Fremdkette zusammen mit einer Wirtskette Doppelkinkenpaare bilden.

Abschließend möchten wir noch die Temperaturabhängigkeit der rhombischen Gitterkonstanten a der beiden Mischungen $C_{20}H_{42} + 10\% C_{22}H_{46}$ und $C_{28}H_{58} + 10\% C_{30}H_{62}$ mitteilen (Abb. 14), die ein weiterer Beweis dafür ist, daß der γ - und der α -

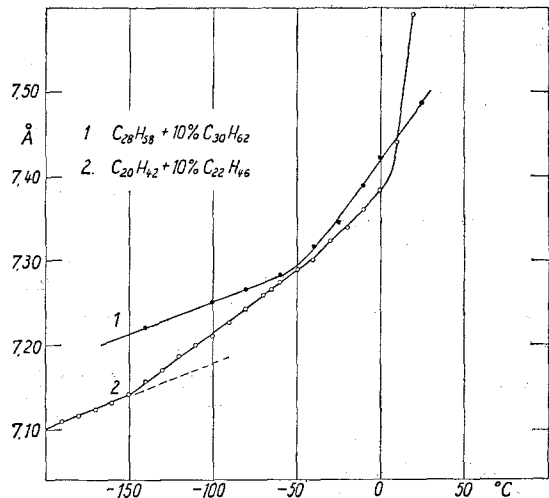


Abb. 14. a -Achse der rhombischen Elementarzelle zweier Paraffinmischungen in Abhängigkeit von der Temperatur (1: $C_{28}H_{58} + 10\% C_{30}H_{62}$, 2: $C_{20}H_{42} + 10\% C_{22}H_{46}$)

Relaxationsprozeß im Kettenkristall stattfindet: Jedes der beiden stark ausgeprägten G'' -Maxima (γ bei C_{20}/C_{22} vgl. Abb. 8 und α bei C_{28}/C_{30} vgl. Abb. 13) ist offenbar die Ursache für einen deutlichen Knick¹⁸⁾ in der Ausdehnungskurve ca. 50 bis 60° unterhalb

¹⁸⁾ Einen Sprung in der Ausdehnungskurve, wie ihn *Cole* und *Holmes* (16) an $C_{36}H_{74}$ mitteilten, konnten wir an diesen Mischungen nicht beobachten.

ihrer Temperaturlage (bei 1 kHz). Da auch in Polyäthylen solche Knicke in röntgenographischen Ausdehnungskurven beobachtet werden, sind diese Paraffinmischungen auch diesbezüglich als Modellsubstanzen anzusprechen.

Schlußbemerkungen

Um sich eindeutig für den vorgeschlagenen Baufehler, die Doppelkinke, entscheiden zu können und um die Frage zu beantworten, ob auch noch andersartige Molekülbewegungen im Kristall auftreten, sind weitere Untersuchungen, vor allem auch theoretische Arbeiten erforderlich.

So können z. B. unsere Meßergebnisse an Paraffinmischungen mit doppelten Torsionsfehlern (Kettenmitte gegen die beiden Enden um 180° verdreht) nicht erklärt werden, da die Kettenlänge erhalten bleibt. Nimmt man aber zusätzlich eine Stauchung der so verdrehten Kette an¹⁹), dann kann eine Entscheidung nur durch genaue Berechnung der Bildungsenergien (intra- und intermolekularer Beitrag) gefällt werden. Falls, wie wir glauben, das von Pitzer (18) eingeführte dreizählige Rotationspotential für fast gestreckte CH_2 -Ketten auch im Kristall noch gültig ist, dann sind Doppelkinken wahrscheinlicher als jede Art von Torsionsfehlern.

Eine weitere Klärung erhoffen wir auch aus mechanisch-dynamischen Untersuchungen ($G' + iG''$) der Rotationsumwandlung verschiedener Paraffinmischungen, welche z. Z. mit einer Dünnschichtmethode (19) hier durchgeführt werden.

Eine interessante molekulare Deutung der von Hoffman (20) benutzten Potentialfunktion für behinderte Rotation (1 tiefes Minimum und ca. 12 sekundäre Minima) wäre die gestreckte Kette und mehrere mögliche Lagen der Doppelkinke. Dies würde auch verständlich machen, daß die mit der Rotationsumwandlung verbundene Entropieänderung bei geradzähligen Paraffinen (bei denen keine hochsymmetrische Lage der Doppelkinke existiert) höher ist als bei ungeradzähligen Paraffinen (5, 13).

Herrn Prof. Dr. H. O. Kneser danken wir für seine stetige Förderung dieser Arbeit. Weiterhin gilt unser Dank den Herren Prof.

Gebhardt und Dr. Steeb für die Möglichkeit, die Röntgenapparaturen am Max-Planck-Institut zu benützen; der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln; dem Shell-Laboratorium in Amsterdam für die freundliche Überlassung von reinen Paraffinen; den Herren U. Eisele, A. Grosch und G. Knaus für die Ausführung der Messungen an Polyäthylen und den Herren Prof. K. Wolf, Dr. Hendus und Dr. Thurn für anregende Diskussionen.

Zusammenfassung

Aus Schubmodulmessungen an linearem Polyäthylen werden die Aktivierungsenergien der drei Dispersionsgebiete α , β , γ bestimmt. Zur Deutung des α - und γ -Relaxationsprozesses wird ein Baufehlermechanismus vorgeschlagen. Experimentelle Untersuchungen an Paraffinmischungen (komplexer Schubmodul und röntgenographische Messungen) erhärten diese Vorstellung.

Schrijftum

- 1) Seeger, A., Handbuch der Physik VII/1, 383 (Berlin 1955).
- 2) Eby, R. K., J. Appl. Phys. **33**, 2253 (1962).
- 3) Wolf, K. A., Z. Elektrochemie **65**, 604 (1961).
- 4) Willbourn, A. H., Trans. Faraday Soc. **54**, 717 (1958).
- 5) Daniel, V., Adv. Physics **2**, 450 (1953).
- 6) Pechhold, W., Acustica **9**, 39 (1959).
- 7) Wada, Y., J. Phys. Soc. Japan **16**, 1226 (1961).
- 8) Flocke, A., Kolloid-Z. u. Z. Polymere **180**, 118 (1962).
- 9) Hellwege, K.-H., R. Kaiser u. K. Kuphal, Kolloid-Z. **157**, 27 (1958).
- 10) Thurn, H., Kolloid-Z. **173**, 72 (1960).
- 11) Kline, D. E., J. A. Sauer u. A. E. Woodward, J. Polymer Sci. **23**, 109 (1958).
- 12) Reddish, W. u. I. T. Barrie, IUPAC-Symposium (Wiesbaden 1959) (1 A).
- 13) Broadhurst, M. G., J. Research **66** A, 241 (1962).
- 14) Stuart, H. A., Die Physik der Hochpolymeren I. Band (Berlin 1952).
- 15) Thurn, H., Privatmitteilung aus dem Meß- u. Prüflab. d. BASF.
- 16) Cole, E. A. u. D. R. Holmes, J. Polymer. Sci **46**, 245 (1960).
- 17) Reneker, D. H., J. Polymer Sci. **59**, S 39 (1962).
- 18) Pitzer, K. S., Faraday Soc. Discussions **10**, 73 (1951).
- 19) Pechhold, W., A. Engel u. G. Ammon, Materialprüfung **1**, 303 (1959).
- 20) Hoffman, J. D., J. Chem. Phys. **20**, 541 (1952).

Anschrift der Verfasser:

Dr. W. Pechhold, S. Blasenbrey und Dipl.-Phys. S. Woerner,
I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule,
7000 Stuttgart, Wiederholdstraße 13

¹⁹) Einen solchen Baufehler („point dislocation“) schlägt Reneker (17) vor zur Erklärung des Lamellenwachstums beim Tempern.