

Unter Zugrundelegung der bei 360 min erreichten Werte (vgl. Abb. 7) errechnen sich folgende Konstanten:

$$60^\circ : K_A \simeq 6,2 \cdot 10^4; \quad \Delta G \simeq -7300 \text{ cal}$$

$$65^\circ : K_A \simeq 3,3 \cdot 10^4; \quad \Delta G \simeq -7000 \text{ cal}$$

Weiterhin ist

$$-\frac{d\Delta G}{dt} = \Delta S \simeq -60 \text{ Clausius}$$

und

$$\Delta H \simeq -27000 \text{ cal.}$$

Die Größe  $\Delta H$  ist für den Ablauf der Reaktion entscheidend, da sie den Hauptanteil an Energie liefert.

Die Umkehrbarkeit der Aggregationsreaktion wie auch die der doppelten Umsetzung ist thermodynamisch in bezug auf die dabei entstehenden Reaktionsprodukte nicht exakt erfüllt. Das monomere Proteinmolekül, welches durch Spaltung eines aggregierten Produkts entsteht, ist sicherlich nicht mit dem Ausgangsmolekül in bezug auf seine Gestalt, Konfiguration usw. identisch. Eine Gleichartigkeit kann nur in der Reaktionsfähigkeit seiner aktiven Stellen – also der SH- oder SS-Gruppen – bestehen, soweit der Rahmen der Theorie durch Annahme durchweg gleich großer Geschwindigkeitskonstanten das für jeden Schritt verlangt. Das wieder abgespaltene monomere Protein ist zumindest als denaturiert anzusehen. Diese Art der Denaturierung käme dadurch zustande, daß nach längerem Erwärmen schließlich alle Proteinmoleküle einmal den aggregierten Zustand durchlaufen haben und nur zu einem Teil darin verbleiben.

Diese Arbeit wurde durch Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der U. S. Research and Development Division Department of Army (Contract Nr. DA-91-508-EUC-280) ermöglicht, denen wir an dieser Stelle bestens danken möchten.

#### Zusammenfassung

Bei der durch Erwärmen auf 60 °C eintretenden Aggregation des Rinderserumalbumins (RSA) in wäßri-

ger Lösung im neutralen  $p_H$ -Bereich wird nach einiger Zeit die Einstellung eines scheinbaren Gleichgewichtszustands zwischen der Zahl der monomeren Proteinmoleküle und der Zahl der insgesamt vorhandenen Partikeln (einschließlich gebildeter Aggregate) beobachtet. Da jedoch die durch die Lichtstreuung feststellbaren Gewichtsmittelwerte der gelösten Partikeln in vergleichbaren Zeiten keinen Gleichgewichtszustand erreichen, sondern laufend größer werden, wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der (1.) aus einer Addition mehrerer Proteinmoleküle mit Rückreaktion, (2.) aus einer doppelten Umsetzung von nach [1] entstandenen Addukten besteht. Aggregate werden im untersuchten Fall durch Knüpfung intermolekularer Disulfidbrücken als Folge der Reaktion zwischen SH- und intramolekularen SS-Gruppen zweier Proteinmoleküle gebildet; diese Reaktion ist umkehrbar und kann zu einem echten Gleichgewicht führen. Gleichzeitig können auch Umsetzungen zwischen SH-Gruppen eines Moleküls und neugebildeten SS-Gruppen stattfinden [2], wobei Bruchstücke verschiedener Größe entstehen, ohne daß die Zahl der Partikeln sich ändert; diese Reaktion verändert auch nicht die Zahl der monomeren Moleküle, wohl aber den Gewichtsmittelwert.

Die zeitliche Änderung der Konzentration der monomeren Proteinmoleküle beim Erwärmen wurde durch Messungen ihres „Gipfels“ im Sedimentationsdiagramm, die der Partikelkonzentration durch Messungen des osmotischen Drucks und die des Gewichtsmittelwerts durch Lichtstreuungsmessungen bestimmt und mit der Theorie verglichen.

#### Schrifttum

- 1) Stauff, J. u. Mitarb., Kolloid-Z. **178**, 128 (1961).
- 2) Warner, R. C. u. M. Levy, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5735 (1958).
- 3) Munk, P., P. Kratochvíl u. B. Sedláček, IUPAC Sympos. Makromol VA 5. (Weinheim 1959).
- 4) v. Smoluchowski, M., Physik. Z. **17**, 557, 585 (1916).
- 5) Stauff, J., Kolloidchemie (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960).
- 6) Stauff, J. u. E. Ühlein, Kolloid-Z. **143**, 1 (1955).
- 7) Jaenicke, R. u. M. Gehatia, Biochim. Biophys. Acta, **45**, 217 (1960).
- 8) Güntelberg, A. V. u. K. Linderström-Lang, C. r. Carlsberg Lab. (I) **27**, No. 1 (1949).
- 9) Hoppe-Seyler-Thierfelder, Hdbch. der physiol.- u. patholog.-chem. Analyse, 10. Aufl., 2. Tl., S. 41 ff. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955).
- 10) Ühlein, E. u. J. Stauff, Kolloid-Z. **142**, 150 (1955).
- 11) Neurath, H., G. R. Cooper u. J. O. Erickson, J. Biol. Chem. **142**, 249 (1942).

Aus dem Meß- und Prüf-Laboratorium der Anwendungstechnischen Abteilung der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

## Kernresonanzmessungen an Polyäthylen

Von H. Thurn

Mit 15 Abbildungen in 49 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 22. Februar 1961)

### Einleitung

Die Kernresonanzkurven, die man an amorphen Hochpolymeren mißt, weisen in den meisten Fällen einfache Formen auf. Diese Linienformen ändern sich mit der

Temperatur, und man kann die Änderungen mit molekularen Vorgängen im Stoff in Verbindung bringen. Es hat sich gezeigt, daß gewisse Schlüsse aus dem Kernresonanzexperiment mit solchen aus anderen Metho-

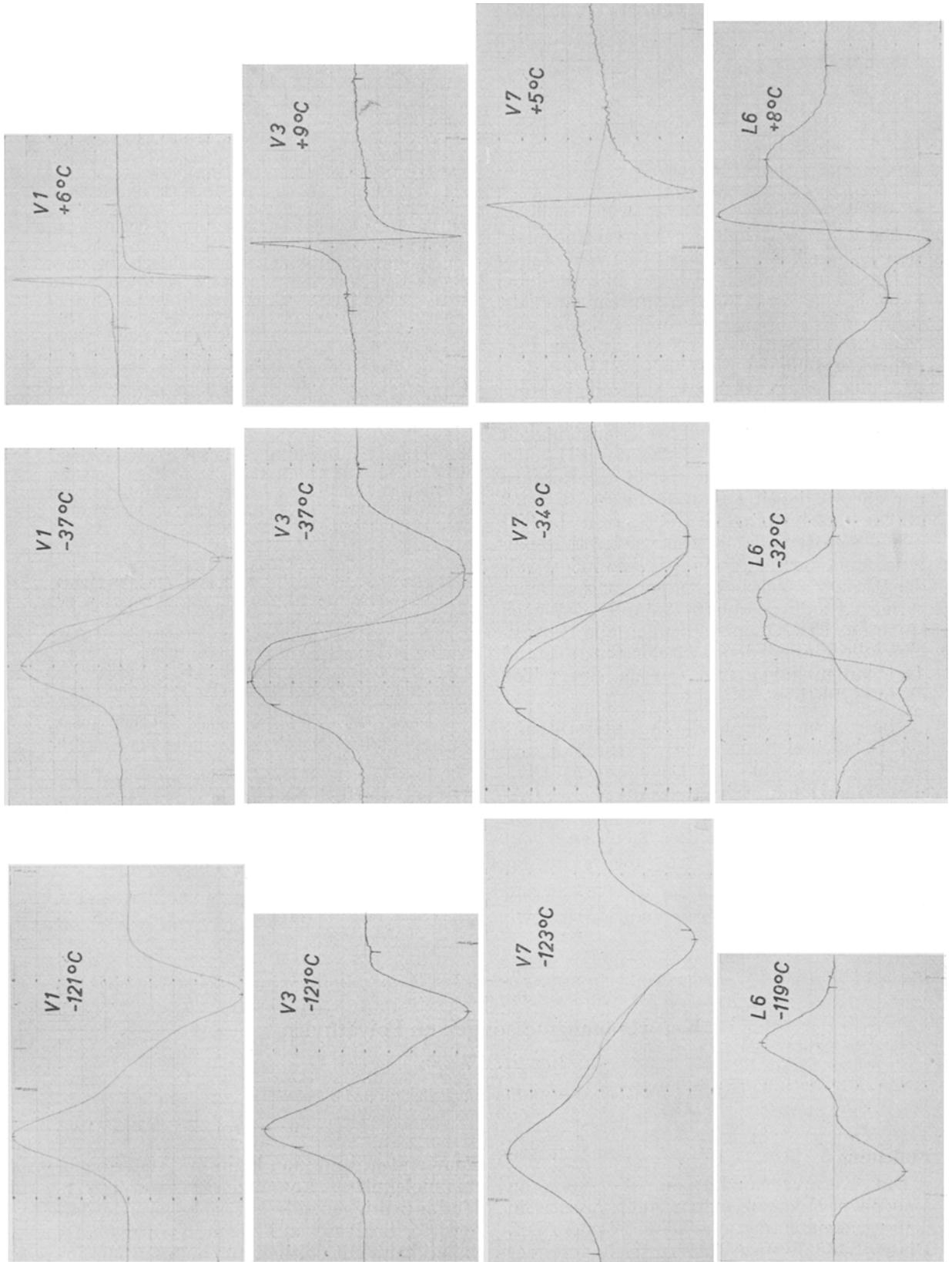


Abb. 1. Legende s. S. 13.

den, z. B. der mechanisch-dynamischen oder der dielektrischen, im wesentlichen übereinstimmen. Bei amorphen Hochpolymeren hat man deshalb gute Gründe für die Annahme, daß man die meisten Phänomene, die man als Veränderung des Kernresonanzsignals beobachtet, erklären kann.

Bei den partiell-kristallinen Hochpolymeren ist dies nicht in gleichem Maße der Fall. Bei ihnen rufen die Anordnung der Moleküle in gittergeordneten Bereichen mit kleinen Molekülabständen neben solchen in weniger geordnetem Zustand mit größeren Abständen und die Existenz der gleichen Molekülgruppen in beweglichem und unbeweglichem Zustand nebeneinander eine kompliziertere Form der Kernresonanzlinie hervor. Die Komponenten, aus denen die Gesamtlinie besteht, überdecken sich meist erheblich, und man kann sie einzeln nur verfolgen, wenn man in der Lage ist, die Gesamtkurve in ihre Anteile zu zerlegen. Für solche Zerlegungen gibt es aber keine allgemein gültige Vorschrift, und so ist das Verfahren mit einer gewissen Willkür behaftet, die sich notwendigerweise in alle Schlüsse und Folgerungen fortpflanzt, die man aus solchermaßen ausgewerteten Kurven zieht. Zuverlässiger erscheint daher das Verfahren, aus der Form der unzerlegten Linie z. B. über das 2. oder 4. Moment oder über ihre Kombination Aussagen zu gewinnen.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen sollten unter anderem dazu dienen, die Schlüsse, die man aus Kernresonanzmessungen an partiell-kristallinen Hochpolymeren ziehen kann, durch Vergleich mit den Ergebnissen aus anderen Methoden auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen und so weitere Einblicke in den Aussagewert der Kernresonanzmethode zu gewinnen. Zur Untersuchung wurde das Polyäthylen herangezogen, das besonders gut und sorgfältig mit anderen Methoden untersucht ist und über dessen Verhalten zahlreiche Ergebnisse und Versuche zu ihrer Deutung vorliegen.

Es sind bisher eine Reihe von Kernresonanzmessungen an Polyäthylen bekannt geworden (1–11, 27, 32, 38–47). Es kann schon an dieser Stelle bemerkt werden, daß die im folgenden beschriebenen Meßergebnisse in fast allen Fällen, in denen an vergleichbaren Polyäthylentypen gemessen wur-

de, mit denen der zitierten Autoren befriedigend übereinstimmen.

### Die Apparatur

Alle Messungen wurden mit einem von der Firma Trüb, Täuber & Co., Zürich, gebauten Kerninduktionsspektrographen (12) durchgeführt. Das Instrument arbeitet mit einem Permanentmagnet mit etwa 6000 Gauß bei einer Resonanzfrequenz der Protonen von 25 MHz. Die in ein Glasrohr eingeschlossene Probe läßt sich im Bereich  $-185^{\circ}\text{C}$  bis  $+200^{\circ}\text{C}$  mit einem gekühlten bzw. erwärmten Stickstoffstrom temperieren. Abb. 1 zeigt als Meßbeispiel einige Dispersionskurven der Polyäthylene V 1, V 3, V 7 und L 6<sup>1)</sup> (siehe Tab. 1 und 2) bei verschiedenen Temperaturen. Sie demonstrieren die Veränderung der Linienform mit der Temperatur. Die Zerlegung, Integration und Auswertung der Linien wird bei den einzelnen Meßergebnissen behandelt.

### Die untersuchten Polyäthylenproben

Die untersuchten Polyäthylenproben sind in Tab. 1 bis 3 zusammengestellt. Bei den Proben B–H der Tab. 1 handelt es sich um handelsübliche Produkte verschiedener Herkunft. Die Produkte V 1 bis V 3 haben ausgesprochen wachsartigen Charakter und sind durch thermischen Abbau aus einem höhermolekularen verzweigten Polyäthylen gewonnen. V 7 entspricht etwa einem handelsüblichen verzweigten Polyäthylen. Die linearen und wenig verzweigten Polyäthylene B, I, L 6 und L 7 haben, bedingt durch das Herstellungsverfahren, wesentlich höhere Molekulargewichte als stärker verzweigte. Bei allen Proben war durch ultrarotspektroskopische Untersuchungen von Schnell<sup>2)</sup> sichergestellt, daß sie, abgesehen von etwas unterschiedlichen Molekülengruppen, keine mit der UR-Methode feststellbaren Verunreinigungen enthalten. Die meisten Proben waren sowohl von Hendus (18) röntgenographisch als auch von Schmieder (28) mit der Torsionsschwingungsmethode untersucht, so daß deren Ergebnisse bei der Beurteilung der Kernresonanzergebnisse mit herangezogen werden konnten. Die gleichzeitig durchgeführten dielektrischen Verlustfaktormessungen an den meisten der Polyäthylene werden demnächst veröffentlicht (14). In der vorliegenden Arbeit wurden die gleichen Probenbezeichnungen benutzt wie bei den zitierten dielektrischen Verlustfaktormessungen. Die Tabellen enthalten Angaben über Vorgeschichte und Vorbehandlung, Grenzviskosität  $[\eta]$ , Verzweigungsgrad und Kristallinität bei langsamem Abkühlen aus der Schmelze. Der Verzweigungsgrad ist durch die Zahl der  $\text{CH}_3/1000\text{C}$  charakterisiert<sup>3)</sup>; die Kristallinität ist ultrarotspektroskopisch von Schnell (22) bestimmt worden; die Grenzviskosität ist ein Maß für das Molekulargewicht. Die einzelnen Proben unterscheiden sich nicht nur durch die in der Tabelle genannten Eigenschaften. Neben den nach Art und Konzentration der je nach Herstellungsart verschiedenen Ungesättigtheiten (siehe bei 14 Tab. 1) können sie vielmehr auch noch andere Unterschiede aufweisen, z. B. in der

<sup>1)</sup> Die Dispersionskurven von L 6 in Abb. 1 verlaufen wegen einer anderen Phaseneinstellung im Phasenvergleichsglied der Apparatur spiegelbildlich zu den Kurven der übrigen Produkte. Der Unterschied ist für die Auswertung ohne Bedeutung.

<sup>2)</sup> Ich danke Herrn Dr. Schnell für die Durchführung der Messungen.

<sup>3)</sup> Die Angabe bedeutet hierbei Gesamtzahl aller  $\text{CH}_3$ -Gruppen pro Gesamtzahl aller C-Atome.

Legende zu nebenstehender Abbildung 1:

Dispersionskurven der Polyäthylene V 1, V 3, V 7 und L 6 bei Temperaturen in der Nähe von  $-121^{\circ}\text{C}$ ,  $-34^{\circ}\text{C}$  und  $+6^{\circ}\text{C}$

Tabelle 1

Polyäthylene mit verschiedenem Verzweigungsgrad (Siehe auch die genauere Charakterisierung der Produkte in der unter 14.) zitierten Arbeit)

Probe	CH <sub>3</sub> /1000 C	$[\eta]^*$ 100 cm <sup>3</sup> /g	Krist. bei**) +22 °C %
B	1,2	2,1	78
I	6,9	1,8	—
D	12,3	—	53
F	20,6	—	—
G	23,8	1,2	42
H	30,6	1,0	44

Tabelle 2

Polyäthylene mit verschiedenem Molekulargewicht

Probe	CH <sub>3</sub> /1000 C	$[\eta]^*$ 100 cm <sup>3</sup> /g	Krist. bei**) +22 °C %
<i>Verzweigte Polyäthylene</i>			
V 1	29,6	0,185	53
V 2	29,4	0,28	49
V 3	30,4	0,34	48
V 7	28,5	1,2	40
<i>Lineare Polyäthylene</i>			
L 7	~ 1	5,75	69
L 6	~ 1	11,5	64

\*) Grenzviskosität  $[\eta]$  gemessen in Dekalin.

\*\*) Nach sehr langsamer Abkühlung aus der Schmelze. Die angegebenen Kristallinitätswerte sind nach der Methode von *Hendus* und *Schnell* (22) bestimmt und liegen wesentlich niedriger als die häufig angegebenen nach der Methode von *Matheus*, *Peiser* und *Richards* (31) bestimmten Werte.

Tabelle 3

Aus verdünnter Lösung auskristallisierte Polyäthylene

Probe	Vorgeschichte
<i>Kristallisation</i>	
B Lineares Polyäthylene	auskristallisiert aus 0,1%iger Xylol-lösung bei +78 °C (keine therm. Nachbehandlung)
H Verzweigtes Polyäthylene	auskristallisiert aus 0,1%iger Xylol-lösung bei +22 °C (keine therm. Nachbehandlung)

Molekulargewichtsverteilung, in der chemischen Einheitlichkeit und in der Morphologie. Diese Eigenschaften sind für die hier untersuchten Proben nicht so genau bekannt, daß sie in die Diskussion einbezogen werden könnten. Man sollte sich aber stets vergegenwärtigen, daß Unterschiede in diesen Eigenschaften die Kernresonanzergebnisse beeinflussen können.

## Die Ergebnisse der Messungen

### Die Temperaturkurven der Halbwertsbreite

Aus den gemessenen Kurven, wie sie Abb. 1 als Beispiel wiedergibt, wurde die „Halbwertsbreite“, unter der hier der Abstand in

Gauß von einem Maximum zu dem entsprechenden Minimum des Dispersionssignals verstanden wird, für die breite Linienkomponente und für die schmale Linienkomponente entnommen. Als Bezugswert diente dabei der 25-Gauß-Abstand von zwei Eichmarken, die während der Messung auf jede Linie aufgesetzt werden konnten (siehe Abb. 1). In Abb. 2–4 sind die Halbwertsbreiten als Funktion der Temperatur für die Polyäthylene der Tabelle 1 und 2 angegeben. Um die Übersichtlichkeit nicht herabzusetzen, sind bei diesen und allen anderen Abbildungen jeweils nur für zwei Stoffe die Meßpunkte eingezeichnet.

Wie die Untersuchungen von *Bloembergen*, *Purcell* und *Pound* (26), *Van Vleck* (13), *Alpert* (15), *Gutowsky* und *Pake* (16) und anderen gezeigt haben, ist das Auftreten von Protonen- und damit Molekülbewegungen im Stoff mit einer Linienverengung verknüpft. Dabei ist es notwendig, daß die Molekülbewegungsfrequenz oder Platzwechselhäufigkeit etwa von der Größe der Linienbreite selbst wird<sup>4)</sup>, damit eine Verengung mit steigender Temperatur zustande kommt. Es handelt sich dabei um Molekülbewegungsfrequenzen von der Größenordnung 10<sup>4</sup>–10<sup>6</sup> Hz. (17) Protonen bzw. Molekülteile, die weniger als etwa 10<sup>4</sup> Platzwechsel pro Sekunde machen, erscheinen deshalb für die Kernresonanzmethode unbeweglich. Wenn alle Molekülteile im Sinne der Kernresonanz unbeweglich sind, wird die Halbwertsbreite durch die statische Spin-Spin-Wechselwirkung bestimmt, d. h. durch den Beitrag der durch die Dipole erzeugten lokalen Magnetfelder. Da diese mit der 3. Potenz des Abstandes der Dipole, also der Protonen, abfallen, ist bei gleicher chemischer Konstitution die Halbwertsbreite ein Maß für den Abstand zwischen den Protonen, in bestimmter Weise gemittelt über alle Protonen. Große Abstände tragen weniger zur Verbreiterung der Linie bei als kleine. Der Einfluß von Abständen über 5 Å ist im Rahmen der Genauigkeit vernachlässigbar klein. Je breiter also die Linie ist, um so kleiner ist der so gemittelte Proton-Proton-Abstand.

Die quantitativen Beziehungen zwischen Halbwertsbreite, 2. und 4. Moment<sup>5)</sup> und den Proton-Proton-Abständen, wie sie z. B. die Theorie von *van Vleck* (13) liefert, stimmen zwar in einigen einfachen, keineswegs aber in allen Fällen befriedigend mit dem Experiment überein. Im folgenden sollen deshalb bei der Diskussion nur qualitative und relative Aussagen gemacht werden, die auf der qualitativ gesicherten Tatsache basieren (38), daß Halbwertsbreite, 2. und 4. Moment bei unbeweglichen Protonen und damit Molekülteilen in bestimmter Weise nur vom Mittelwert abhängen, um den sich die Proton-Proton-Abstände verteilen, und daß beim Beweglichwerden von Molekülteilen eine Verkleinerung der genannten drei Meßgrößen eintritt. Die

<sup>4)</sup> Die Linienbreite läßt sich außer in Gauß wegen der bekannten Beziehung  $\omega = 2\pi\nu = \gamma H$  auch in Frequenzeinheiten  $\nu$  ausdrücken.

<sup>5)</sup> Definition siehe Fußnote 12.

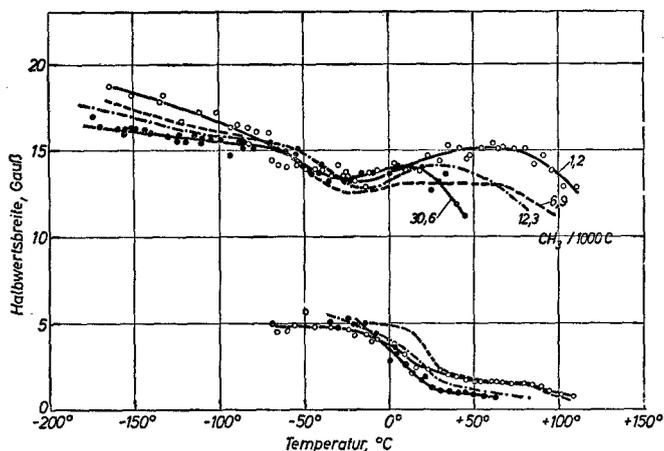


Abb. 2. Temperaturkurven der Halbwertsbreite für Polyäthylene mit verschiedenem Verzweigungsgrad (Tabelle 1)

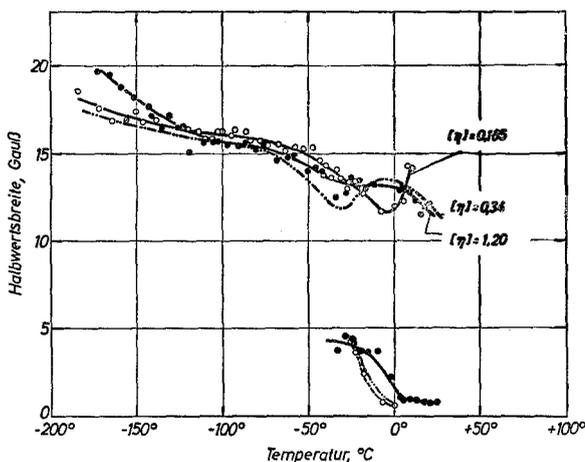


Abb. 3. Temperaturkurven der Halbwertsbreite für verzweigte Polyäthylene mit verschiedener Grenzviskosität (Tabelle 2)

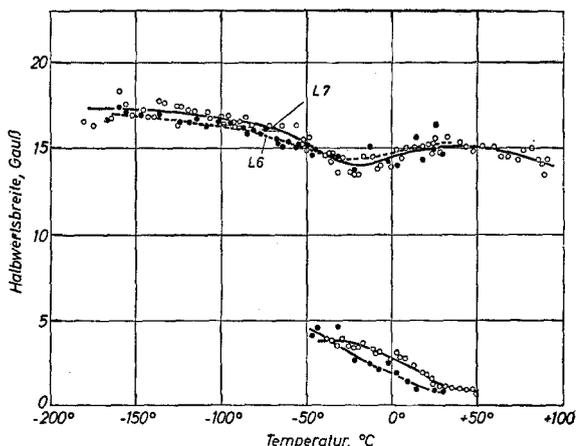


Abb. 4. Temperaturkurven der Halbwertsbreite für lineare Polyäthylene mit verschiedener Grenzviskosität (Tabelle 2)

Verteilung der Proton-Protonabstände um den Mittelwert beeinflusst die Änderung der drei Meßgrößen z. B. mit der Temperatur in verschiedenem Ausmaße.

#### a) Die schmale Linienkomponente

Die schmale Komponente, die von genügend, d. h. mit einer höheren als der kritischen Platzwechselzahl beweglichen Protonen herrührt, ist bei den verschiedenen Polyäthylenen bei verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen etwa  $-70^\circ$  und etwa  $-20^\circ\text{C}$  in der Dispersionskurve so weit hervorgetreten, daß eine Bestimmung der Lage des Maximums möglich ist (vgl. Abb. 1). Deshalb kann eine Halbwertsbreite für diese schmale Komponente nur für den Bereich oberhalb dieser Temperaturen angegeben werden, obwohl derartige Molekülbewegungen bei allen Polyäthylenen bei wesentlich tieferen Temperaturen einsetzen.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde eine Halbwertsbreitenbestimmung der schmalen Komponente nur für Halbwertsbreiten vorgenommen, bei denen die Zahl der beweglichen Protonen (siehe z. B. Abb. 6) mehr als 7,5% der Gesamtzahl aller in der Probe enthaltenen Protonen betrug. Um apparative Einflüsse, die bei kleinen Halbwertsbreiten denkbar sind, mit Sicherheit auszuschließen, wurden Linienbreiten unter 0,8 Gauß nicht ausgewertet. Außerdem wurden Messungen ausgeschieden, bei denen die Phaseinstellung an der Apparatur nicht genau war (weitere Erläuterungen siehe Seite 19). Wie ein Vergleich der Kurven von Abb. 3 und 4 zeigt, ist die Halbwertsbreitenänderung mit der Temperatur für Polyäthylene mit kleiner Grenzviskosität größer als für solche mit großer Grenzviskosität<sup>6)</sup>. Da Theorie und zahlreiche Experimente darin übereinstimmen, daß die Resonanzlinien um so schmaler sind, je größer die Molekülbeweglichkeit, d. h. die mittlere Zahl der wirksamen Protonenbewegungen/sec ist, bedeutet dies, daß die Zunahme der Molekülbeweglichkeit mit steigender Temperatur innerhalb des Bereiches starker Beweglichkeitsänderung bei Polyäthylenen mit kleinerer Grenzviskosität größer ist als bei solchen mit großer Grenzviskosität. Außerdem stellt sich die gleiche

<sup>6)</sup> Das Molekulargewicht wächst mit der Grenzviskosität  $[\eta]$ . Da der Zusammenhang zwischen  $[\eta]$  und dem Molekulargewicht für Polyäthylene noch nicht ausreichend gesichert scheint, werden in dieser Arbeit nur  $[\eta]$ -Werte angegeben.

Beweglichkeit (Halbwertsbreite) bei einer um so tieferen Temperatur ein, je kleiner die Grenzviskosität ist. Es handelt sich dabei, wie man aus Messungen mit anderen Methoden, z. B. der mechanisch-dynamischen oder der dielektrischen weiß, um Bewegungen von Molekülteilen, die vorwiegend in den „amorphen“ Bereichen des Polyäthylens liegen. Man kann daraus schließen, daß der „Grad der Beweglichkeit“<sup>7)</sup> der mit den Molekülteilen verknüpften Protonen in den amorphen Bereichen mit abnehmender Grenzviskosität zunimmt. Wie die Auftragung der unbeweglichen Anteile als Funktion der Temperatur

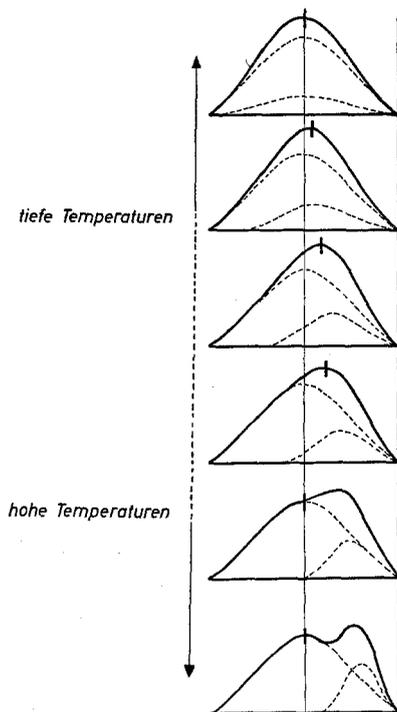


Abb. 5. Überlagerung der Komponenten im Dispersionssignal (schematisch) (gezeichnet ist die linke Hälfte des Dispersionssignals)

in Abb. 6b zeigt, sind zwar bei den verzweigten Polyäthylenen mit kleiner Grenzviskosität z. B. bei  $-10^{\circ}\text{C}$  weniger Molekülteile beweglich als bei den Polyäthylenen mit größerer Grenzviskosität, sie besitzen aber nach Abb. 3 einen größeren Grad von Beweglichkeit. Die Vermutung liegt nahe, daß bei dieser Änderung nicht die Grenzviskosität bzw. das durch sie bedingte Molekulargewicht, sondern eine andere Eigenschaft der verschiedenen Produkte, z. B. die Zahl der Doppelbindungen, eine Rolle spielt. Die

<sup>7)</sup> Der Begriff „Grad der Beweglichkeit“ umfaßt den Einfluß der Zahl der Bewegungen pro Zeiteinheit und der Amplitude der Bewegungen.

Doppelbindungen enthaltenden Molekülteile werden, wie die dielektrischen Messungen zeigen, bei allen verzweigten Polyäthylenen bei der gleichen Temperatur beweglich. Außerdem ist ihre Zahl bei den untersuchten verzweigten Polyäthylenen um so größer, je kleiner die Grenzviskosität ist. Die Änderung in der Zahl der beweglichen Molekülteile<sup>8)</sup> und im Grad der Beweglichkeit zeigen jedoch mit diesem Verhalten keinen Zusammenhang bzw. erfolgen gerade entgegengesetzt. Während sich nämlich die Zahl der Doppelbindungen mit steigender Grenzviskosität vermindert, nimmt die Zahl der beweglichen Anteile zu (siehe Abb. 6b), und während das Maximum der Beweglichkeit der die Doppelbindungen enthaltenden Molekülteile dielektrisch unabhängig von der Grenzviskosität bei der gleichen Temperatur auftritt (bei gleicher Frequenz), zeigt der Bereich der stärkeren Änderung der schmalen Komponente eine Abhängigkeit seiner Temperaturlage von der Grenzviskosität. Die Änderung der Zahl der Doppelbindungen mit der Grenzviskosität kann somit vermutlich nicht für die beobachteten Kernresonanzeffekte verantwortlich sein. Ob eine andere Eigenschaft des Polyäthylens durch ihre Änderung mit der Grenzviskosität die Änderung im Beweglichkeitsgrad und in den unbeweglichen Anteilen hervorruft, bleibt noch zu klären.

Die Messungen von *McCall* und *Slichter* (8) an einem linearen und einem stark verzweigten Polyäthylen zeigen, daß beim linearen Polyäthylen oberhalb  $-10^{\circ}\text{C}$  die Halbwertsbreite der beweglichen Komponente bei gleicher Temperatur größer ist als beim verzweigten Polyäthylen. Da die Grenzviskosität der beiden Polyäthylene aber nicht bekannt ist, kann nicht ausgeschlossen werden, daß an dem Effekt bis zu einem gewissen Ausmaße Molekulargewichtseinflüsse beteiligt sind. Wie Abb. 2 zeigt, sind auch bei den von uns untersuchten Polyäthylenen mit verschiedenem Verzweigungsgrad die Halbwertsbreiten bei den Typen mit kleinerem Verzweigungsgrad größer als bei den Typen mit größerem Verzweigungsgrad. Der Zusammenhang zwischen Verzweigungsgrad und Halbwertsbreite ist jedoch wegen der verschiedenen Grenzviskositäten der Polyäthylene von Abb. 2 nicht eindeutig.

Bei verschiedenen hochmolekularen Polyäthylenproben wurde auch bei Temperaturen bis zu  $-190^{\circ}\text{C}$  herab noch eine Andeutung einer schmalen Komponente gefunden, die einem Flächenanteil von etwa 4% im

<sup>8)</sup> Siehe Seite 18.

Dispersionssignal und etwa 1% im Absorptionssignal entspricht (siehe Abb. 1, Kurve V 7,  $-123^{\circ}\text{C}$ ). Auch Peterlin und seine Mitarbeiter (10) haben diese schmale Komponente gefunden. Ihr Auftreten ist, falls es sich um einen reellen Effekt handelt, als ein Anzeichen dafür anzusehen, daß entweder auch bei sehr tiefen Temperaturen noch einige Molekülteile beweglich sind oder daß die Proton-Proton-Abstandsverteilung einen zusätzlichen Schwerpunkt aufweist. Leider ist der Effekt nicht immer reproduzierbar. Es wurde vergeblich ver-

$-10^{\circ}\text{C}$  liegt und den allgemeinen Abfall unterbricht. Die Abnahme der Halbwertsbreite mit steigender Temperatur ist wahrscheinlich eine Folge der thermischen Ausdehnung der Probe. Mit steigender Temperatur vergrößern sich die Molekülabstände.

Bei Temperaturen unterhalb von etwa  $-70^{\circ}\text{C}$  beobachtet man relativ große Unterschiede in den Halbwertsbreiten einzelner Polyäthylene. Wie Abb. 2 zeigt, nehmen in diesem Temperaturgebiet die Halbwertsbreiten mit steigendem Verzweigungsgrad ab. Wahrscheinlich hängt auch diese Erscheinung mit dem verschiedenen Molekülabstand der Polyäthylene von Abb. 2 zusammen, der sich vor allem im Verhalten der Gitterkonstante  $a$  zeigt.

Da in den kristallinen Bereichen die Gitterabstände, vor allem die Gitterkonstante  $a$ , mit dem Verzweigungsgrad zunehmen (18, 49), ist eine Abnahme der Wirkung der lokalen Magnetfelder mit zunehmendem Verzweigungsgrad und damit eine Abnahme der Linienbreite zu erwarten. Dies gilt für den Anteil, der von den Molekülteilen in den gittergeordneten Bereichen herrührt. Verstärkt wird dieser Effekt noch durch den in gleichem Sinne abnehmenden prozentualen Anteil kristallisierter Substanz. Bei den linearen Polyäthylenen haben die Moleküle in den gittergeordneten Bereichen nicht nur kleinere Abstände als in den verzweigten, sondern der Anteil der mit diesen kleinen Abständen in der Volumeneinheit angeordneten Molekülteile ist auch größer als bei den verzweigten Polyäthylenen. Die breite Linienkomponente setzt sich bei tiefen Temperaturen, bei denen nicht nur die Molekülteile in den gittergeordneten Bereichen, sondern auch in den amorphen Bereichen unbeweglich sind, aus den zwei von diesen verschiedenen Bereichen gelieferten Anteilen zusammen.

Mit steigender Temperatur verschwinden etwa oberhalb  $-100^{\circ}\text{C}$  die Unterschiede in der Halbwertsbreite der breiten Komponenten, weil nun die beginnenden molekularen Bewegungen eine Änderung der Linienform

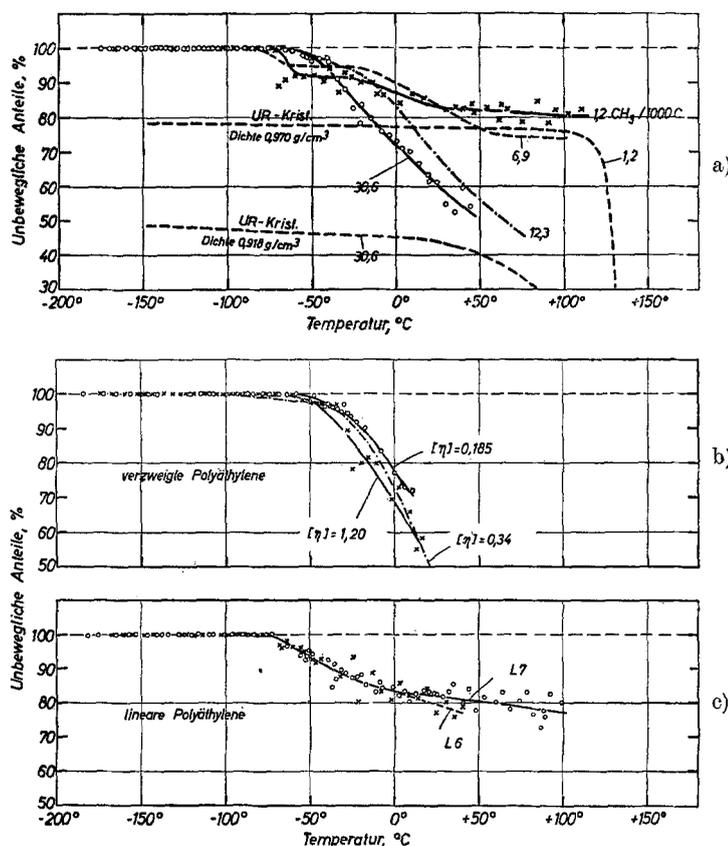


Abb. 6. Temperaturkurven der unbeweglichen Anteile. - a) Polyäthylene mit verschiedenem Verzweigungsgrad (Tabelle 1). - b) verzweigte Polyäthylene mit verschiedener Grenzviskosität (Tabelle 2). - c) Lineare Polyäthylene mit verschiedener Grenzviskosität

sucht, seine Ursache festzustellen. Für das Auftreten oder Fehlen dieser schmalen Komponente konnte kein Zusammenhang gefunden werden mit der Modulationsamplitude, der Größe des  $H_1$ -Feldes von Sättigung bis zu den kleinsten Werten, von einer eventuellen Feuchtigkeit der Probenoberfläche, von der Grenzviskosität, vom Verzweigungsgrad oder von der Probenbehandlung wie dem Pressen, Tempern oder Abschrecken.

### b) Die breite Linienkomponente

Bei allen untersuchten Polyäthylenen zeigt die Halbwertsbreite der breiten Linienkomponente zwei auffallende Züge. Sie nimmt im ganzen untersuchten Bereich langsam mit steigender Temperatur ab und weist ein Minimum auf, das etwa im Bereich  $-30^{\circ}$  bis

der breiten Komponente verursachen. Das Minimum, das bei allen Kurven im Bereich  $-30^\circ$  bis  $-10^\circ\text{C}$  auftritt, wurde auch von anderen Autoren (5, 40) beobachtet. Es ist im wesentlichen ein einfacher geometrischer Effekt ohne physikalische Bedeutung. Abb. 5 soll diesen Effekt schematisch vereinfacht erläutern. Sie zeigt jeweils die eine Hälfte einer Dispersionskurve.

Beim Polyäthylen kommt die breite Linie bei tiefen Temperaturen durch die Beiträge der im Kristallinen festgelegten Wasserstoffatome und der in den amorphen Bereichen unbeweglichen Wasserstoffatome zustande (gestrichelte Kurven). Beide Beiträge überlagern sich zu der experimentell beobachteten Kurve (ausgezogene Kurven). Bei Temperaturerhöhung bleiben die Molekülteile in den Kristalliten zunächst unbeweglich, während die Molekülteile in den amorphen Bereichen beweglich werden. Das Beweglichwerden ist mit einer Linienverengung verbunden. Die experimentellen Kurven zeigen eine Verkleinerung der Halbwertsbreite, bis die Verengung des Linienanteils, der von der beweglich werdenden Komponente stammt, so weit fortgeschritten ist, daß er von dem breiten Maximum getrennt werden kann. Insgesamt durchläuft die Halbwertsbreite so ein Minimum.

Diese Darstellung kann natürlich nur stark vereinfachend die Grundzüge des Effektes beschreiben. Sie berücksichtigt z. B. nicht die Änderung des Verhältnisses beweglich/unbeweglich, die sich zusätzlich noch überlagert.

Dieser Effekt tritt nur dann beim Separieren der schmalen Komponente auf, wenn die beweglichen Anteile und die Halbwertsbreiten der beweglichen und der unbeweglichen Komponente in einem ähnlichen Verhältnis stehen wie hier beim Polyäthylen. Der Effekt ist deshalb nicht bei allen partiell-kristallinen Hochpolymeren in gleicher Ausprägung zu erwarten.

Der verstärkte Abfall der Halbwertsbreite der breiten Komponenten oberhalb des in Abb. 5 diskutierten geometrisch bedingten Minimums bzw. des darauf folgenden Maximums setzt bei Temperaturen zwischen  $+20^\circ$  und  $+80^\circ\text{C}$  um so früher ein, je höher der Verzweigungsgrad ist. Er charakterisiert das allmähliche Aufschmelzen in den kristallinen Bereichen, das mit zunehmender Verzweigung bei niedrigerer Temperatur beginnt. Das Beweglichwerden der Molekülteile bewirkt im Schmelzbereich die Abnahme der Halbwertsbreite<sup>9)</sup>. Dem beginnenden Aufschmelzen der Kristallite ist das Beweglichwerden von Molekülteilen überlagert, die

<sup>9)</sup> *Hendus* und *Schnell* (48) finden den Schmelzbeginn bei Produkt B röntgenographisch und ultrarotspektroskopisch im Bereich  $+80^\circ$  bis  $+90^\circ\text{C}$  und beim Produkt H ultrarotspektroskopisch bei etwa  $-20^\circ\text{C}$ . Bei der Kernresonanzmethode verhindert das Auftreten des Minimums in der Halbwertsbreite der breiten Komponente eine genauere Bestimmung der Temperatur des Schmelzbegins aus der Linienbreite, so daß eine bessere Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus der Kernresonanzmethode und den mit den übrigen Methoden erzielten nicht erwartet werden kann.

bis zu diesen Temperaturen noch im Amorphen unbeweglich festgelegt waren.

#### Die unbeweglichen Anteile

Die Fläche unter der Kurve eines Kernresonanz-Absorptionssignals ist bei Hochauflösungsspektren proportional der Zahl der an seinem Zustandekommen beteiligten Atome. Auf diesem Zusammenhang beruht z. B. die Möglichkeit, das Integrationsverfahren zur Auswertung von hochaufgelösten Linienspektren zu verwenden. *Wilson* und *Pake* (3) haben als erste vorgeschlagen, anzunehmen, daß bei partiell-kristallinen Hochpolymeren ein entsprechendes Verfahren eine Bestimmung der beweglichen und unbeweglichen Anteile zuläßt<sup>10)</sup>. Die Hauptschwierigkeit liegt im Falle partiell-kristalliner Hochpolymerer darin, daß sich die schmale Linienkomponente der beweglichen Anteile und die breite Linienkomponente der unbeweglichen Anteile sowohl im Absorptionssignal als auch im Dispersionssignal überdecken. Während beim Absorptionssignal eine Komponentenzерlegung in den meisten Fällen praktisch unmöglich ist, läßt das stärker strukturierte Dispersionssignal eine solche zu. Man muß hierzu jedoch Annahmen über die Linienform der breiten Komponente machen, deren Gültigkeit zwar wahrscheinlich, aber nicht sicher ist. So ist eine gewisse Willkür bei der Zerlegung nicht zu umgehen. Dadurch wird in das Verfahren eine Unsicherheit eingebracht, die sich in alle Aussagen fortsetzt.

Bei der in dieser Arbeit angewandten Zerlegung wurde nach einem Vorschlag von *Rempel*, *Weaver*, *Sands* und *Miller* (6) angenommen, daß die bei tiefen Temperaturen gemessene Linienform (siehe hierzu Abb. 1) von der breiten Komponente über den ganzen Temperaturbereich beibehalten wird. Wie weit diese Annahme wirklich zutrifft, ist experimentell nicht zu entscheiden. Es hat sich gezeigt, daß die linke und die rechte Hälfte des Dispersionssignals eines Polyäthylens bei sehr tiefen Temperaturen im allgemeinen symmetrische Glockenkurven sind (siehe Abb. 1). Eine Zerlegung des Dispersionssignals in die breite und schmale Komponente war deshalb durch symmetrische Ergänzung des äußeren linken und rechten Teiles des Dispersionssignals nach der

<sup>10)</sup> Inwieweit die Proportionalität zwischen den Flächenanteilen des Absorptionssignals und der Zahl der an seinem Zustandekommen beteiligten Atomkerne in diesem Falle wirklich gilt, ist theoretisch noch nicht überprüft (private Mitteilung von *H. Baur*).

Mitte zu möglich. Die in Abb. 1 eingezogenen Linien erläutern das Verfahren. Aus dem so zerlegten Dispersionssignal wurden dann mit einem Integrator die zugehörigen Absorptionssignale gezeichnet. Durch Planimetrieren der zerlegten Flächen des Absorptionssignals ergaben sich die prozentualen Anteile der beweglichen und der unbeweglichen Komponente. Die unbeweglichen Anteile der Polyäthylene von Tabelle 1 und 2 sind in Abb. 6a–6c als Funktion der Temperatur aufgetragen. Als Parameter sind Verzweigungsgrad bzw. Grenzviskosität  $[\eta]$  gewählt.

Der Fehler, mit dem die angegebenen unbeweglichen Anteile behaftet sind, ist am kleinsten bei tiefen Temperaturen, bei denen nur wenige Molekülteile beweglich sind, und bei hohen Temperaturen, bei denen die breite Komponente nahezu verschwunden ist. In dem dazwischenliegenden Bereich durchlaufen die Unsicherheiten ein Maximum. Sie sind am größten, wenn im Dispersionssignal die breite und die schmale Komponente etwa gleich große Flächen umfassen. Die Auswertung hat gezeigt, daß der Fehler, der durch geringe Unsymmetrie mancher Dispersionssignale eingebracht wird, innerhalb der Streuung der Meßpunkte liegt.

Aus den dielektrischen (14) und mechanischen (19) Messungen weiß man, daß beim Polyäthylen je nach der Meßfrequenz, die man anwendet, das Beweglichwerden der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in den amorphen Bereichen ein Verlustmaximum im Bereich zwischen etwa  $-120^\circ$  und  $-80^\circ\text{C}$  hervorruft. Dieses erste Einsetzen einer Molekülbeweglichkeit kann man in der Temperaturkurve der unbeweglichen Anteile ebensowenig wie in den Halbwertsbreitenkurven erkennen, denn durch die ersten Molekülbewegungen wird nur die Form des breiten Signals bei tiefen Temperaturen verändert, ohne daß schon ein abtrennbarer Anteil sichtbar wird. Dies zeigt der später zu besprechende Vergleich mit der Linienformfunktion. Im Signal ohne weiteres erkennbare und abtrennbare bewegliche Anteile treten erst bei etwas höheren Temperaturen auf. Deshalb kann den Temperaturen, bei denen zum ersten Male ein beweglicher Anteil in den Kurven der Abb. 6 (ebenso wie auch Abb. 2–4) sichtbar wird, keine besondere Bedeutung zugemessen werden. Dasselbe gilt vermutlich auch für das in Abb. 6a bei etwa  $-70^\circ\text{C}$  erkennbare plötzliche Einsetzen der Beweglichkeit beim linearen Polyäthylen ( $1,2 \text{ CH}_3/1000 \text{ C}$ ) und dem von der Verzweigung abhängigen Übergang zu einem allmählichen Einsetzen der Beweglichkeit bei den verzweigten Polyäthylenen ( $12,3$  und  $30,6 \text{ CH}_3/1000 \text{ C}$ ). Im Gegensatz zu der linearen Probe der Abb. 6a fehlt diese Stufe in den unbeweg-

lichen Anteilen bei den beiden linearen Polyäthylenen von Abb. 6c. Sie darf daher nicht als spezifisches Kennzeichen linearer Polyäthylene angesehen werden.

Bei den mechanischen (19) und dielektrischen (14) Messungen macht sich im Temperaturbereich zwischen  $-20^\circ\text{C}$  und  $+30^\circ\text{C}$ , abhängig von der Frequenz, das Beweglichwerden von Molekülteilen in den amorphen Bereichen in der Umgebung von Verzweigungsstellen, Endgruppen und eventuell ähnlichen Störstellen durch das Auftreten eines Verlustmaximums bemerkbar. Das Maximum ist um so höher, je stärker verzweigt das Polyäthylen ist. Entsprechend findet man bei den Kernresonanzmessungen im Bereich  $-40^\circ\text{C}$  bis  $+30^\circ\text{C}$  in den meisten Fällen einen um so kleineren unbeweglichen Anteil, je stärker verzweigt die Polyäthylene sind.

Bei den linearen Polyäthylenen fehlt das entsprechende dielektrische Verlustmaximum, das mechanische ist zwar anscheinend vorhanden, aber nur schwach ausgebildet (28). Es ist deshalb bemerkenswert, daß bei dem linearen Polyäthylen mit  $1,2 \text{ CH}_3/1000 \text{ C}$  eine deutliche meßbare Abnahme der unbeweglichen Anteile im Bereich zwischen  $-20^\circ\text{C}$  und  $+30^\circ\text{C}$  auftritt. Die Kernresonanzmethode zeigt hier eine Beweglichkeit in den amorphen Bereichen des linearen Polyäthylens an, die an dieser nahezu unpolaren Substanz mit der dielektrischen Methode nicht, mit der mechanisch-dynamischen Methode in nur schwacher Ausbildung zu erfassen ist. Auch bei dilatometrischen Versuchen ist bei Swan (20) ein deutlicher, aber ebenfalls schwacher Effekt vorhanden. Auch beim linearen Polyäthylen werden die Molekülteile in den amorphen Bereichen erst nacheinander mit steigender Temperatur beweglich. Das Beweglichwerden beginnt aber sicherlich, wie die dielektrischen und mechanischen Untersuchungen zeigen, bei einer unterhalb  $-70^\circ\text{C}$  liegenden Temperatur und erstreckt sich bis mindestens  $+30^\circ\text{C}$ .

Röntgenographische Messungen der Kristallinität haben nach der bisher am häufigsten benutzten Auswertemethode (31) für das lineare Polyäthylen ( $1,2 \text{ CH}_3/1000 \text{ C}$ ) eine Kristallinität von etwa 90% und für das stark verzweigte Polyäthylen ( $30,6 \text{ CH}_3/1000 \text{ C}$ ) eine Kristallinität von etwa 70% bei Zimmertemperatur ergeben (21). Da die Kernresonanzmethode oberhalb  $+20^\circ\text{C}$  einen kleineren Prozentsatz an unbeweglichen Anteilen ergibt, haben McCall und Slichter (5) zur Erklärung dieser Diskrepanz

angenommen, daß in den (im Sinne der Röntgenographie) gittergeordneten Bereichen Molekülbewegungen existieren, die mit der Kernresonanzmethode erkennbar sind. Verbesserungen in den Auswertemethoden haben neuerdings ergeben (22, 50), daß die bisherigen röntgenographischen Kristallinitätsbestimmungen zu hohe Werte geliefert haben. Die neuen, von *Schnell* und *Hendus* sowohl nach der röntgenographischen als auch nach der ultrarotspektroskopischen Methode angegebenen kleineren Kristallinitätswerte (22) hängen infolge ihrer zwangsläufigen Verknüpfung mit dem spezifischen Volumen bzw. der Dichte für ein bestimmtes Polyäthylen nicht unerheblich von der Temperatur-Zeit-Vorgeschichte ab. Für ein sehr langsam aus der Schmelze auskristallisiertes lineares Polyäthylen ergibt sich bei +20° C z. B. für die Dichte 0,973 g/cm<sup>3</sup> eine Kristallinität von 83%. Für ein entsprechend vorbehandeltes verzweigtes Produkt mit ca. 30 CH<sub>3</sub>/1000 C eine solche von etwa 44% (Dichte 0,92 g/cm<sup>3</sup>) (22).

In Abb. 6a sind die von *Schnell* ultrarotspektroskopisch ermittelten Kristallinitäten für das lineare und das stark verzweigte Polyäthylen für Abkühlbedingungen, die den bei den vorliegenden Versuchen angewandten etwa entsprachen (Dichte 0,970 bzw. 0,918), eingezeichnet. Ein Vergleich mit den unbeweglichen Anteilen der Kernresonanzmethode zeigt, daß die Kurve der ultrarotspektroskopischen Kristallinität höchstens gleich, vermutlich aber etwas tiefer verläuft als die Kurve der unbeweglichen Anteile<sup>11)</sup>. Das Ergebnis besagt, daß es in den im Sinne der Ultrarotspektroskopie und auch der Röntgenographie gittergeordneten, d. h. kristallinen Bereichen beim aus der Schmelze kristallisierten Polyäthylen keine mit der Kernresonanzmethode nachweisbare Molekülbeweglichkeit gibt. Die Schlüsse, die *McCall* und *Slichter* (5) auf Grund der hohen röntgenographischen Kristallinitätsangabe (31) gezogen haben, sind deshalb nicht zwingend.

Die Kurven der Abb. 6b für Polyäthylene mit 28,5 bis 30,4 CH<sub>3</sub>/1000 C zeigen eine gewisse Tendenz in der Richtung, daß der Prozentsatz der unbeweglichen Anteile bei gleicher Temperatur im Bereich oberhalb etwa -40° C bei gleicher Temperatur bei größerem Molekulargewicht etwas niedriger ist.

<sup>11)</sup> Genauere Untersuchungen über den gegenseitigen Verlauf der beiden Kurven unter Berücksichtigung der durch exakt definierte Kristallisierungsbedingungen erreichten Dichtewerte sind im Gange.

Die linearen Polyäthylene von Abb. 6c zeigen keine nennenswerten Unterschiede in den Temperaturkurven ihrer unbeweglichen Anteile.

## 2. Moment, 4. Moment und Linienformfunktion

Das Kernresonanzabsorptionssignal eines partiell-kristallinen hochpolymeren Stoffes zeigt, abgesehen von sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen, wegen der Überlagerung von breiter und schmaler Komponente eine gewisse Struktur. Es weist deshalb keine durch eine bestimmte mathematische Beziehung, wie z. B. eine *Gauß-* oder *Lorentz-*Funktion, definierte Form auf. Es ist seit langem in der mathematischen Statistik üblich, die Abweichung einer Verteilung von einer vorgegebenen, z. B. einer *Gauß-*Verteilung, durch „Momente“ verschiedener Ordnung und Kombinationen solcher Momente (z. B. als „Schiefe“ und „Excess“) zu beschreiben (23). *Van Vleck* hat gezeigt, daß man das 2. Moment des Kernresonanzsignals berechnen kann, wenn man die Anordnung der Atome in der Probe kennt. Insbesondere kann man den Beitrag berechnen, den die Atome einzelner Molekülgruppen zum 2. Moment liefern. Die Berechnung und Betrachtung des 2. Moments ist bei amorphen Hochpolymeren erfolgreich angewandt worden, um molekulare Bewegungsprozesse zu identifizieren (38).

In ähnlicher Weise kann man das 4. Moment und eine dimensionslose Kombination von 4. und 2. Moment<sup>12)</sup>, nämlich (4. Moment)<sup>1/4</sup>/(2. Moment)<sup>1/2</sup> berechnen. Diese letztere Kombination soll im folgenden als „Linienformfunktion“ bezeichnet werden. Aus den Arbeiten von *Pake* und *Purcell* (24) und *Lösche* (25) kann man entnehmen, daß der Wert der Linienformfunktion für eine Kasten-Kurve 1,158, für eine *Gauß-*Kurve 1,316 und eine *Lorentz-*Kurve näherungsweise 1,598 beträgt. Die Änderung dieser Werte mit der Linienform ist groß genug, um einen Versuch lohnend erscheinen zu lassen, die Temperaturabhängigkeit der Linienformfunktion als Indikator für die Veränderungen der Linienform zu benutzen. Da der Abstand ( $H - H_0$ ) von der Linienmitte mit der 2. bzw. 4. Potenz in die Momentberechnung

$$^{12)} \quad 2. \text{ Moment} = \frac{\int (H - H_0)^2 f(H) dH}{\int f(H) dH} \quad \text{Gauß}^2$$

$$4. \text{ Moment} = \frac{\int (H - H_0)^4 f(H) dH}{\int f(H) dH} \quad \text{Gauß}^4$$

mit  $H$  = Magnetfeld in Gauß,  $H_0$  = Magnetfeldstärke in Linienmitte,  $f(H)$  = Absorptionssignal.

eingeht, liefern die äußeren Flanken der Linie den Hauptbeitrag zum 2. und noch stärker zum 4. Moment und daher auch zur Linienformfunktion.

Die Berechnung des 2. und 4. Moments sowie der Linienformfunktion aus den gemessenen Dispersionskurven wurde mit einer elektronischen Rechenanlage (IBM 704, Standort Paris) durchgeführt<sup>13</sup>). Das Rechenprogramm war so abgefaßt, daß sich das 2. und

4. Moment getrennt für die linke und rechte Hälfte der Kernresonanzkurve ergaben. Außerdem wurden Differenz und Mittelwert aus beiden Hälften berechnet. Die Differenz erlaubt eine Beurteilung der Phaseneinstellung während der Messungen. Messungen, bei denen die Differenz bei kompakten Proben mehr als etwa 10% und bei pulverförmigen Proben mehr als etwa 15% des Mittelwertes betrug, wurden ausgeschlossen. Aus den Mittelwerten des 2. und 4. Momentes berechnete die Maschine dann die Linienformfunktion. Die so gewonnenen Werte sind in Abb. 7–9 als Funktion der Temperatur für die Polyäthylene mit verschiedenem Verzweigungsgrad (Tabelle 1) aufgetragen. 2. und 4. Moment und Linienformfunktion haben den Vorteil, daß ihre Werte frei von den oben erwähnten Fehlern sind, die als Willkür bei der Auswertung in der Halbwertsbreite und den unbeweglichen Anteilen eine nicht unerhebliche Rolle spielen.

McCall und Slichter (5) haben das 2. Moment für Polyäthylene mit Hilfe der Formel von Van Vleck (13) aus den röntgenographisch bestimmten Atomabständen berechnet. Sie finden für sehr tiefe Temperaturen für das lineare Polyäthylene 26,3 Gauß<sup>2</sup> und für das stark verzweigte 24,0 Gauß<sup>2</sup>. Ihre experimentellen Werte liegen wesentlich höher. Auch die von uns gemessenen Werte für das 2. Moment liegen bei tiefen Temperaturen höher als diese theoretischen Werte (Abb. 7). Die Ursachen für diese Diskrepanz sind noch nicht sicher bekannt. Poules (38) vermutet, daß in den amorphen Bereichen des Polyäthylens ungewöhnlich kleine Proton-Proton-Abstände auftreten, welche die hohen Werte des 2. Moments verursachen. Die Proton-Proton-Abstände gehen mit der 6. Potenz in die Berechnung des 2. Moments ein. Es ist deshalb nur eine geringfügige Änderung der mit anderen Methoden gemessenen und in die Rechnung eingesetzten Abstände notwendig, um die angestrebte Übereinstimmung mit dem Experiment herzustellen (5). Dieses Verfahren ist natürlich unbefriedigend.

Wie man aus den mechanisch-dynamischen und den dielektrischen Messungen weiß, überlappen sich bei den Polyäthylenen die Temperaturbereiche, in denen Bewegungen bestimmter Molekülteile auftreten. Wegen dieses Ineinandergreifens ist in den Temperaturkurven des 2. Moments keine ausgeprägte stufenweise Abnahme mit steigender Temperatur zu beobachten. Lediglich das mit 1,2 CH<sub>3</sub>/1000 C nahezu lineare Polyäthylene, bei dem Bewegungen in den amorphen Bereichen in der Umgebung von Verzweigungsstellen und Endgruppen nur eine untergeordnete Rolle spielen, zeigt eine Andeutung von einer Stufe im Bereich -90° bis -50° C. Innerhalb dieses Temperaturbereiches liegt bei Frequenzen um 10<sup>4</sup> bis 10<sup>5</sup> Hz das mechanische und das dielektrische

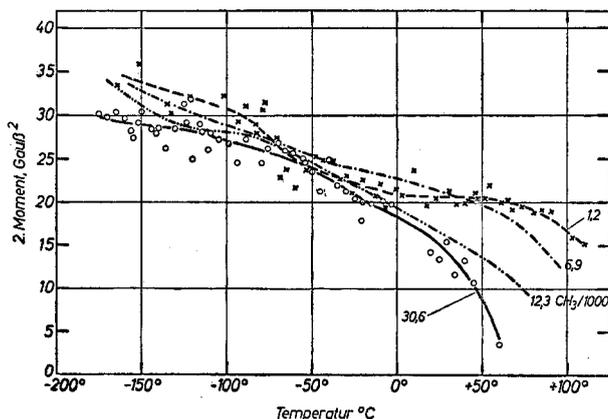


Abb. 7. Temperaturkurven des 2. Moments. Polyäthylene mit verschiedenem Verzweigungsgrad (Tabelle 1)

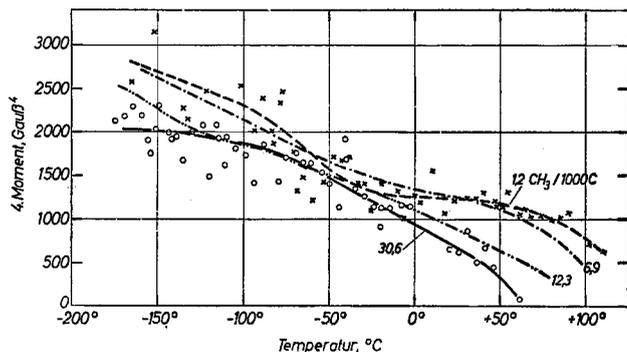


Abb. 8. Temperaturkurven des 4. Moments. Polyäthylene mit verschiedenem Verzweigungsgrad (Tabelle 1)

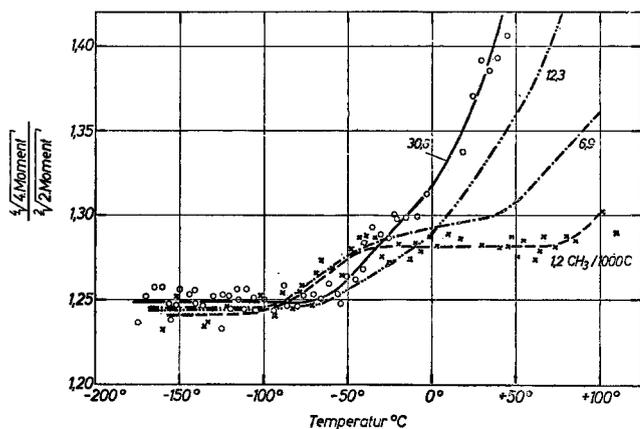


Abb. 9. Temperaturkurven der Linienformfunktion. Polyäthylene mit verschiedenem Verzweigungsgrad (Tabelle 1)

<sup>13</sup>) Ich danke Herrn K. Wenke und seinen Mitarbeitern für die Programmierung und Durchführung der Berechnungen mit der Rechenmaschine.

Verlustmaximum, das den Bewegungen von  $\text{CH}_2$ -Gruppen in den amorphen Bereichen zugeordnet wird. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die gleichen Bewegungen zur Entstehung der Stufe im 2. Moment führen.

Auch bei den verzweigten Polyäthylenen der Tabelle 2 zeigt das 2. Moment abgesehen von seiner Veränderung mit dem Schmelzvorgang keine Züge, die mit irgendwelchen differenzierten Eigenschaften der Proben in Zusammenhang gebracht werden könnten.

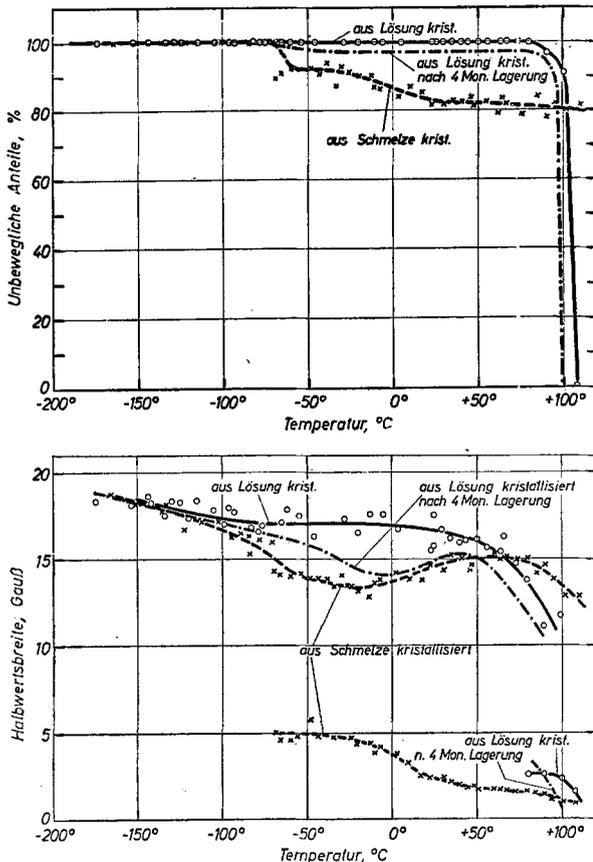


Abb. 10. Lineares Polyäthylen (Probe B, Tabelle 1).  
 —○— aus Lösung kristallisiert und sofort gemessen,  
 - - - aus Lösung kristallisiert und nach 4 Monaten gemessen, —×— aus der Schmelze kristallisiert.  
 oben: Temperaturkurve der unbeweglichen Anteile.  
 unten: Temperaturkurve der Halbwertsbreiten

Der mit steigender Verzweigung stärkere und frühere Abfall des 2. Moments mit steigender Temperatur entspricht in großen Zügen der Erwartung entsprechend der Zunahme der amorphen Anteile mit wachsender Verzweigung und dem bei tieferen Temperaturen verlaufenden Schmelzvorgang. Nach Abb. 7 überlagern sich die einzelnen Veränderungen mit der Temperatur und sind nicht voneinander zu trennen.

Die Temperaturkurven der 4. Momente zeigen, verglichen mit dem 2. Moment, bei Proben mit verschiedenem Verzweigungsgrad einen entsprechenden Verlauf (Abb. 8). Auch bei ihnen verhindert die Überlappung der Bewegungsmechanismen, abgesehen von der Kurve für das lineare Material mit 1,2  $\text{CH}_3/1000 \text{ C}$ , die Ausprägung von stufenweisen Änderungen.

Abb. 9 zeigt die Temperaturkurven der Linienformfunktion für die Polyäthylenen mit verschiedenem Verzweigungsgrad. Bei Temperaturen unterhalb von etwa  $-100^\circ \text{C}$  sind die Werte konstant. Etwa im Bereich zwischen  $-100^\circ \text{C}$  und  $-20^\circ \text{C}$  liegt ein starker, teilweise stufenförmig ausgebildeter Anstieg. Er kommt durch die  $\text{CH}_2$ -Bewegungen in amorphen Bereichen zustande, die man dielektrisch und mechanisch in diesem Gebiet als Verlustmaxima beobachtet. Der stufenförmige Anstieg liegt nicht bei allen Polyäthylenen bei der gleichen Temperatur. Die Ursache für diese unsystematische Temperaturverschiebung konnte noch nicht gefunden werden.

Bei dem nahezu linearen Polyäthylen (1,2  $\text{CH}_3/1000 \text{ C}$ ) schließt sich an die Stufe ein Kurventeil mit konstanten Werten etwa im Bereich  $-40^\circ$  bis  $+75^\circ \text{C}$  an. Die Linienformfunktion zeigt hier das zunehmende Beweglichwerden von Molekülteilen in den amorphen Bereichen nicht an, die bei den unbeweglichen Anteilen festgestellt wurde (siehe Abb. 6a), weil diese nicht die äußeren Flanken, sondern die Teile in der Nähe der Linienmitte verändern. Die Linienformfunktion ändert in diesem Temperaturbereich ihre Werte bei Bewegungen im Amorphen erst bei größerem Verzweigungsgrad, wenn nämlich ein größerer Prozentsatz von Molekülteilen an diesen mit der Existenz von Verzweigungsstellen verknüpften Bewegungen teilnimmt, als dies hier der Fall ist. Erst das beginnende Schmelzen führt zu einem weiteren Anstieg der Linienformfunktion des linearen Produktes oberhalb  $+75^\circ \text{C}$ .

Bei dem Polyäthylen mit 6,9  $\text{CH}_3/1000 \text{ C}$  schließt sich an die  $\text{CH}_2$ -Bewegungsstufe ein Bereich mit geringerer Steigung etwa zwischen  $-40^\circ \text{C}$  und  $+40^\circ \text{C}$  an. Dieser Anstieg ist wahrscheinlich mit den Bewegungen der Molekülteile in den amorphen Bereichen in der Umgebung von Verzweigungen und Endgruppen verknüpft, die im elektrischen und mechanischen Falle das Verlustmaximum im Bereich um  $0^\circ \text{C}$  hervorrufen. Der Schmelzprozeß, der vermutlich bei diesem Produkt den stärkeren Anstieg der Funktion

oberhalb  $+40^\circ\text{C}$  hervorruft, setzt, wie man dies von ultrarotspektroskopischen und röntgenographischen Messungen her weiß, bei um so tieferen Temperaturen ein, je mehr Verzweigungen das Polyäthylen hat. Bei einem Produkt mit ca.  $30\text{ CH}_3/1000\text{ C}$  beginnt er bereits ungefähr ab  $-20^\circ\text{C}$  (49).

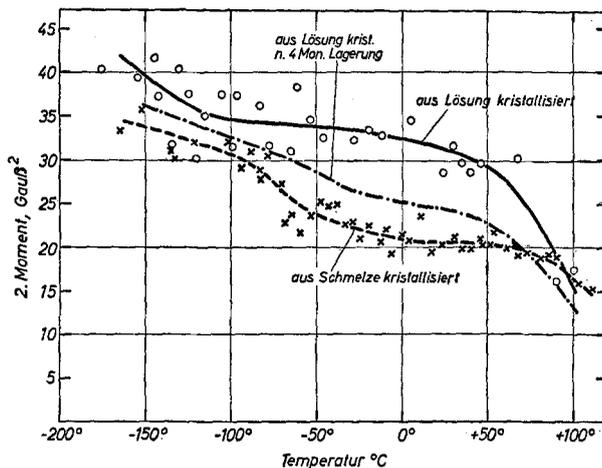
Die Steilheit im Anstieg des Kurventeils oberhalb der  $\text{CH}_2$ -Stufe nimmt bei den übrigen Polyäthylenen der Abb. 9 mit dem Verzweigungsgrad weiter zu, wie dies zu erwarten ist. Da der damit verknüpfte Bewegungsprozeß im Bereich der Verzweigungsstellen und der des mit zunehmender Verzweigung bei immer tieferen Temperaturen beginnenden Schmelzens der Kristallite sich mit zunehmender Verzweigung immer stärker überlappen, verschwindet schließlich der Knick in den Kurven der Linienformfunktion.

Ist der Anstieg der Werte der Linienformfunktion nicht mit einer Veränderung des Dispersionssignals verknüpft, die auf die Heranbildung einer beweglichen Komponente mit steigender Temperatur hinweist, so kann dieser Anstieg darauf hindeuten, daß sich die Verteilung der Proton-Proton-Abstände der unbeweglich festliegenden Molekülteile geändert hat. Dieser Fall ist bei den aus der Schmelze kristallisierten Polyäthylenen nicht eingetreten. Wie noch näher erläutert wird, scheint er jedoch bei dem aus Lösung kristallisierten Polyäthylen eine Rolle zu spielen.

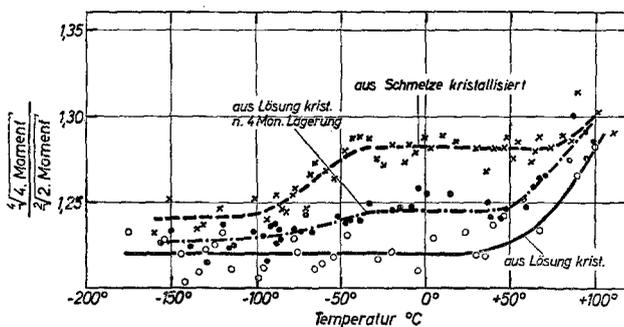
#### Aus Lösung kristallisierte Polyäthylene

Nach Till (33), Keller (34) und Fischer (35) sind mindestens bei den aus Lösungen ausgefallten sogenannten Einkristallen aus linearen Polyäthylenen die Moleküle mit einer bestimmten Faltungslänge gefaltet und in Lamellen derart angeordnet, daß die Lamellendicke der Faltungslänge entspricht. Die von diesen Autoren untersuchten sogenannten Einkristalle aus linearem Polyäthylen waren aus einer etwa  $0,1\%$ igen heißen Xylollösung auskristallisiert. Bei der Diskussion dieser Untersuchungen (36) spielte die Frage eine Rolle, ob es überhaupt noch amorphe Bereiche im ursprünglichen Sinne gibt (37). Bevor man diese Frage diskutieren kann, ist zunächst einmal zu klären, ob die aus Lösung gewonnenen sogenannten Einkristalle nicht einen Sonderfall darstellen,

d. h. ob und inwieweit sich ihre Eigenschaften von denen unterscheiden, welche eine aus der Schmelze gewonnene Probe aufweist. Die folgenden vergleichenden Untersuchungen sollten einen Beitrag zur Klärung dieser Frage liefern (52). Ähnliche Messungen sind bisher von Peterlin und seinen Mitarbeitern (10) und von Woodward, Odajima, Gupta und Sauer (11) und von Slichter (27) bekannt geworden.



a)



b)

Abb. 11. Lineares Polyäthylen (Probe B, Tabelle 1). —○— aus Lösung kristallisiert, sofort gemessen. —●— aus Lösung kristallisiert, nach 4 Monaten gemessen. —×— aus der Schmelze kristallisiert. a) Temperaturkurve des 2. Momentes. b) Temperaturkurve der Linienformfunktion

#### Lineares Polyäthylen

Mit dem linearen Polyäthylen, Probe B (Tabelle 1) wurden bei  $+140^\circ\text{C}$   $0,1\%$ ige Lösungen in Xylol hergestellt. Die Abkühlung der Lösungen auf  $+78^\circ$  erfolgte in einem Wärmeschrank im Verlaufe von mehreren Stunden. Die hierbei ausgefallenen Kristalle wurden im Wärmeschrank bei  $+78^\circ\text{C}$  abfiltriert und teilweise bei  $+50^\circ\text{C}$ , teilweise bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet. In dieser Weise wurden

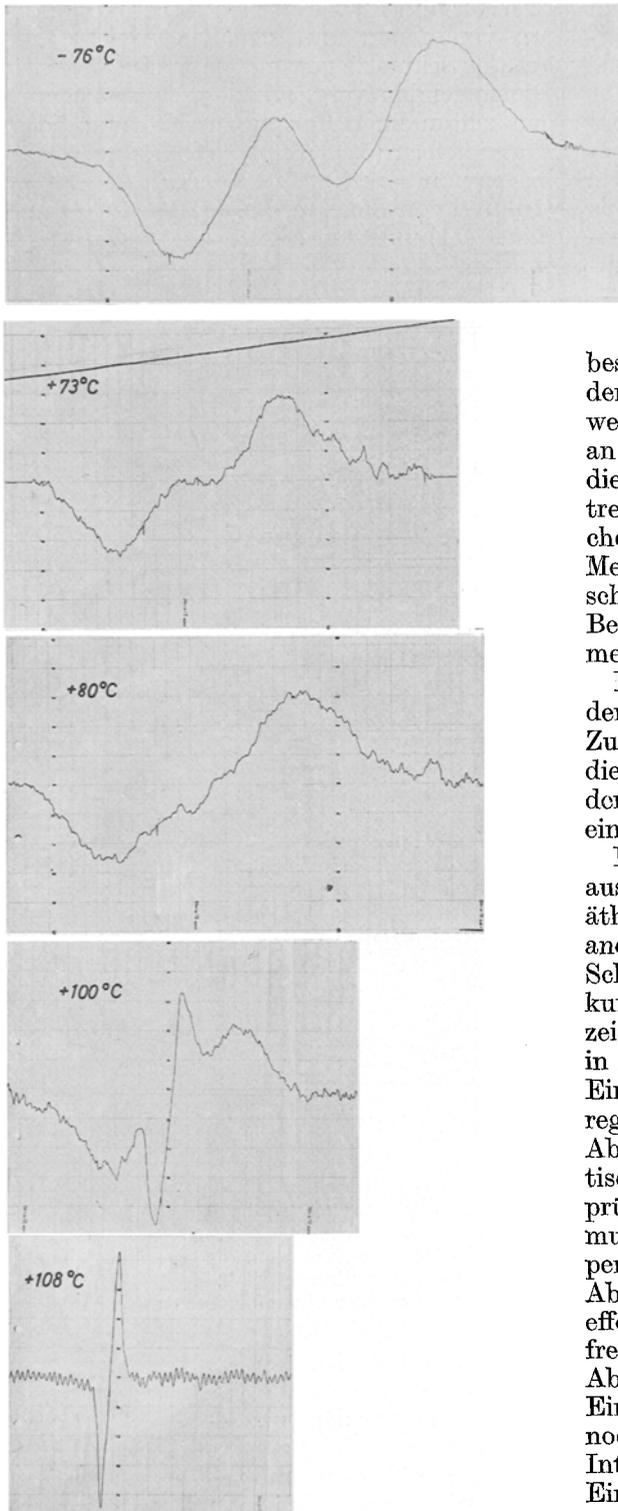


Abb. 12. Dispersionskurven des aus 0,1%iger Xylollösung bei  $+78^\circ\text{C}$  auskristallisierten linearen Polyäthylens (Probe B, Tabelle 1), gemessen bei  $-76^\circ$ ,  $+73^\circ$ ,  $+80^\circ$ ,  $+100^\circ$  und  $+108^\circ\text{C}$

aus einer Reihe von Lösungsansätzen Proben von Polyäthylenkristallen gewonnen. Obwohl in den Herstellungsbedingungen für die einzelnen Proben keine Unterschiede erkennbar waren, zeigten die Messungen, die an jeder von ihnen durchgeführt wurden, Unterschiede in der Kernresonanzlinienform. Die Zeiten zwischen Fällung und Messung variierten zwischen 2 und 5 Tagen. Es ist nicht gelungen, die Herstellungsbedingungen herauszufinden, die einen bestimmten Probentyp ergeben. Im folgenden sollen zunächst die Ergebnisse beschrieben werden, die unmittelbar nach der Herstellung an dem Kristallpulver gemessen wurden, das die extreme Linienform (im folgenden „Extremprobe“ genannt) aufwies. An dem gleichen Kristallpulver wurden mit einer neuen Methode die mechanisch-dynamischen Eigenschaften als Funktion der Temperatur im Bereich zwischen etwa 50 und 100 Hz gemessen (29).

In den Abb. 10 und 11 sind die Ergebnisse der Kernresonanzmessungen aufgezeichnet. Zum Vergleich sind jeweils die Kurven für die aus Xylollösung gewonnenen und die aus der Schmelze kristallisierten Proben nebeneinander angegeben.

Die extreme Kernresonanzlinienform des aus Lösung kristallisierten linearen Polyäthylens hat bei tiefen Temperaturen ein anderes Aussehen als die Linie des aus der Schmelze kristallisierten. Die Dispersionskurve der aus Lösung gewonnenen Probe zeigt, daß das zugehörige Absorptionssignal in Linienmitte an Stelle des Maximums eine Einsattelung besitzt. Abb. 12 zeigt einige registrierte derartige Dispersions-signale. In Abb. 13 sind die Zusammenhänge schematisch dargestellt. Es ist experimentell überprüft, daß das beobachtete zusätzliche Maximum und Minimum in Linienmitte der Dispersionskurve, das einer Einsattelung der Absorptionslinie entspricht, kein Sättigungseffekt ist. Bei der Verminderung der Hochfrequenzspannung ( $H_1$ -Feld) trat zwar eine Abnahme der Intensität des Signals auf, die Einsattelung in Linienmitte war aber auch noch bei den kleinsten, überhaupt meßbaren Intensitäten vorhanden. Dies zeigt, daß die Einsattelung kein Sättigungseffekt ist. Nach einer persönlichen Mitteilung von Gupta wurde diese Einsattelung auch bei den Messungen von Woodward, Odajima, Gupta und Sauer (11) beobachtet.

Abb. 13 gibt an, wie sich die Kernresonanzlinienform des aus Lösung kristallisierten,

linearen Polyäthylens (Extremprobe) mit der Temperatur ändert. Die Einsattelung in Linienmitte ist am tiefsten und bleibt völlig unverändert im Bereich unterhalb von  $+30^\circ\text{C}$ . Bei etwa  $+30^\circ\text{C}$  beginnt eine Verflachung der Einsattelung, die mit steigender Temperatur zunimmt. Für Temperaturen unter  $+50^\circ\text{C}$  wurde überprüft, daß sich innerhalb der benötigten Meßzeit von 4 Tagen stets die in Abb. 13 angegebenen Linienformen einstellen, unabhängig von der Richtung der Temperaturänderung. Bei  $+57^\circ\text{C}$  ist die Einsattelung verschwunden<sup>14)</sup>, und das Signal hat nun erst bei dieser relativ hohen Temperatur die Form, die das Signal des aus der Schmelze kristallisierten, linearen Polyäthylens schon unterhalb  $-100^\circ\text{C}$  aufweist (vgl. Abb. 1, L 6,  $-119^\circ\text{C}$ ). Im Bereich um  $+90^\circ\text{C}$  tritt zum ersten Male eine schmale Komponente so deutlich hervor, daß sie separierbar ist (siehe Abb. 12). Die schmale Komponente wächst mit steigender Temperatur, wie dies auch *Peterlin* und seine Mitarbeiter (10) und *Slichter* (27) beobachtet haben, rasch an. In der Nähe von  $+108^\circ\text{C}$  verschwindet die breite Komponente völlig, d. h. für die Kernresonanzmethode erscheinen alle Molekülteile beweglich. Nach einer persönlichen Mitteilung von *Hendus* haben röntgenographische Messungen an dem gleichen Kristallpulver ergeben, daß bei etwa  $100^\circ\text{C}$  das Wachstum der Kleinwinkelperiode einsetzt [siehe auch bei *Statton* und *Geil* (30)]. Zwischen dem raschen Anwachsen der schmalen Komponente, dem Verschwinden der breiten Komponente in der Nähe von  $+108^\circ\text{C}$  und dem Wachstum der Kleinwinkelperiode scheinen Zusammenhänge zu bestehen. Es ist bemerkenswert, daß in dem Temperaturbereich zwischen etwa  $+100^\circ\text{C}$  und  $+110^\circ\text{C}$ , in dem aus röntgenographischen Messungen auf eine Umlagerung der Moleküle in den gittergeordneten Bereichen geschlossen wird, die Kernresonanzmethode das Beweglichwerden aller Protonen anzeigt. Diese Zusammenhänge sollen mit der röntgenographischen und der Kernresonanzmethode insbesondere bezüglich ihrer Temperatur-Zeit-Abhängigkeit noch näher untersucht werden<sup>15)</sup>.

<sup>14)</sup> Beim Dispersionssignal verbleibt jedoch in Linienmitte ein horizontaler Kurventeil, der im Absorptionssignal einer abgeflachten Kuppe entspricht (Abb. 13,  $+57^\circ\text{C}$ ).

*Gutowsky* und *Pake* (16) haben gezeigt, daß eine Linienform mit einer Einsattelung in der Mitte auftritt, wenn bei Unbeweglichkeit der Atomkerne im wesentlichen nur ein einziger Proton-Proton-Abstand die Linienbreite bestimmt. Diese Voraussetzung ist normalerweise bei einem hochpolymeren partiell-kristallinen Stoffe wie dem Polyäthylen nicht erfüllt.

Eine Einsattelung kann auch erwartet werden, wenn sich die Proton-Proton-Abstände verkürzen, die sonst einen Beitrag

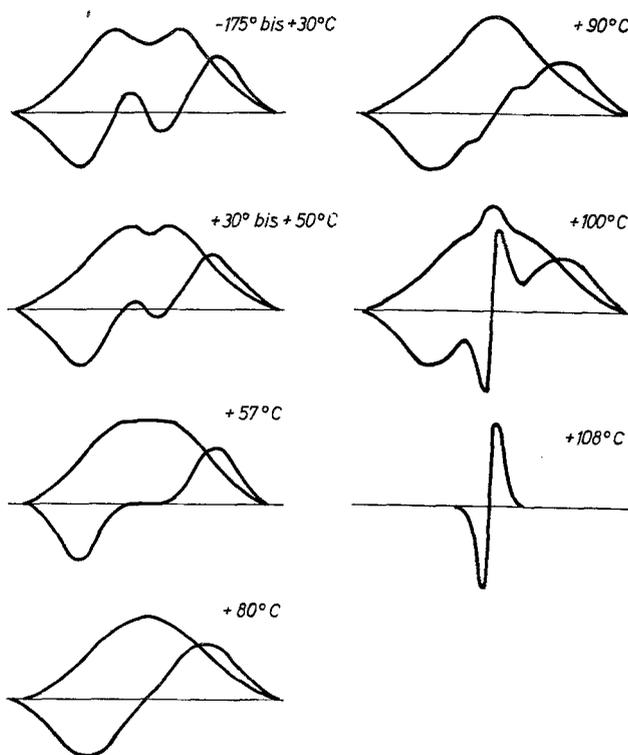


Abb. 13. Kernresonanzkurvenformen des aus 0,1%iger Xylol-lösung bei  $+78^\circ\text{C}$  auskristallisierten linearen Polyäthylens (Extremprobe) bei verschiedenen Temperaturen (schematisch)

zu den mehr nach der Linienmitte zu liegenden Teilen geliefert haben. Ihr Beitrag verschiebt sich bei Verkleinerung der Abstände zu den Flanken der Linie hin.

Der beobachtete Abstand der beiden relativen Maxima rechts und links der Einsattelung beträgt bei tiefen Temperaturen etwa 9 Gauß und nimmt mit steigender Temperatur auf etwa 8 Gauß bei  $-10^\circ\text{C}$  ab. Diese Abnahme läuft parallel zu der im gleichen Temperaturbereich erfolgenden Ab-

<sup>15)</sup> Nach einer persönlichen Mitteilung von *Fischer* haben seine röntgenographischen Messungen eine Temperatur-Zeit-Abhängigkeit für die Veränderungen in diesem Bereich ergeben [vgl. auch (51)].

nahme der Halbwertsbreite. Sie ist vermutlich durch die thermische Ausdehnung der Probe verursacht und weist ebenfalls darauf hin, daß hier ein Proton-Proton-Abstandseffekt vorliegt. Die Unterschiede in der Linienform deuten an, daß in einem aus Lösung kristallisierten, linearen Polyäthylen eine andere, und zwar eine einheitlichere Proton-Proton-Abstandsverteilung vorliegt als in einem aus der Schmelze kristallisierten.

Die Halbwertsbreite der unbeweglichen Komponente der aus Lösung kristallisierten Polyäthylene (Abb. 10) zeigt unterhalb von  $+30^\circ\text{C}$  nur eine kleine Änderung, wie sie auf Grund der Abstandsänderung infolge der thermischen Ausdehnung zu erwarten ist. Eine bewegliche Komponente läßt sich, wie schon erwähnt wurde, erst oberhalb von  $+80^\circ\text{C}$  abtrennen. Entsprechend fehlt das Minimum, das bei  $-20^\circ\text{C}$  als geometrischer Zerlegungseffekt bei den aus der Schmelze kristallisierten Proben auftritt.

Wie die Temperaturkurve der unbeweglichen Anteile bestätigt (Abb. 10), bleiben bei der Extremprobe bis etwa  $+80^\circ\text{C}$  alle Molekülteile des aus Lösung kristallisierten, linearen Polyäthylens unbeweglich. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß diese Proben eine höhere Kristallinität besitzen als die aus der Schmelze kristallisierten. Vergleichende röntgenographische Messungen, die *Hendus* (18) an den gleichen aus der Lösung kristallisierten Proben durchgeführt hat, zeigen aber, daß die Kristallinität bei Zimmertemperatur in dem aus Lösung gewonnenen linearen Polyäthylen nur unwesentlich höher sein kann als in dem unter sehr langsamer Abkühlung aus der Schmelze gewonnenen. Das bedeutet also, daß auch in dem aus der Lösung kristallisierten, linearen Polyäthylen etwa ebenso viele amorphe Bereiche im Sinne der Röntgenographie vorhanden sind wie in den aus der Schmelze gewonnenen Proben. Auch die Güte der kristallinen Ordnung unterscheidet sich bei beiden Proben nach diesen röntgenographischen Messungen nicht. Man kann deshalb folgern, daß die Moleküle der im röntgenographischen Sinne amorphen Bereiche bei dem aus Lösung kristallisierten, linearen Polyäthylen unterhalb von  $+80^\circ\text{C}$  (im Sinne der Kernresonanz) unbeweglich sind. Bei  $+73^\circ\text{C}$  hat das Signal noch die gleiche Form wie bei  $+57^\circ\text{C}$  (Abb. 12 und 13), d. h. es ist noch kein Anzeichen für das Auftreten einer beweglichen, schmalen Komponente zu erkennen. In dem relativ engen Temperaturbereich zwischen etwa  $+80^\circ\text{C}$

und  $+108^\circ\text{C}$  findet unter den angewandten experimentellen Temperatur-Zeit-Bedingungen bei der Extremprobe der Übergang von der Unbeweglichkeit bis zur völligen Beweglichkeit aller Protonen statt.

Die Temperaturkurven des 2. (Abb. 1a) und ebenso des 4. Momentes verlaufen für die aus Lösung kristallisierte Probe bei höheren Werten als die aus der Schmelze gewonnenen. Dies deutet darauf hin, daß bei der einen Probe die für die Linienform ausschlaggebenden Proton-Proton-Abstände im Mittel kleiner sind als bei der anderen.

Die Temperaturkurve der Linienformfunktion (Abb. 11b) zeigt bereits oberhalb von  $+30^\circ\text{C}$  eine Änderung in der Probe bei dem aus Lösung kristallisierten, linearen Polyäthylen.

Da bei den gemessenen Kurven der Extremprobe jedoch, wie erwähnt, bis  $+73^\circ\text{C}$  keine Anzeichen für eine bewegliche Komponente zu erkennen sind (siehe Abb. 12), kann die Änderung der Linienformfunktion im Temperaturbereich zwischen etwa  $+30^\circ$  und  $+73^\circ\text{C}$  wahrscheinlich nicht durch eine beginnende Molekülbeweglichkeit hervorgerufen worden sein. Man kann vielmehr annehmen, daß sich hier eine Änderung der Protonenabstandsverteilung der bis etwa  $+80^\circ\text{C}$  unbeweglich festliegenden Molekülteile bemerkbar macht. Solche Änderungen sind, wie schon diskutiert wurde, bei den Molekülteilen in den amorphen Bereichen zu suchen.

Die Stufe, die für eine aus der Schmelze kristallisierte Probe im Bereich zwischen  $-100^\circ\text{C}$  und  $-30^\circ\text{C}$  liegt, fehlt beim aus Lösung kristallisierten Material. Sie wurde, wie oben erwähnt, mit den  $\text{CH}_2$ -Gruppenbewegungen in den amorphen Bereichen in Verbindung gebracht. Vergleichende mechanisch-dynamische Messungen an dem aus Lösung kristallisierten Pulver aus linearem Polyäthylen haben ergeben (29), daß das mit diesem  $\text{CH}_2$ -Bewegungsmechanismus verknüpfte Verlustmaximum im Bereich um  $-120^\circ\text{C}$  (bei einigen Hz) tatsächlich praktisch nicht vorhanden ist. Es erschien erst wieder, wenn die Pulverteilchen über den Schmelzpunkt erwärmt worden waren.

Die Werte der Linienformfunktion des aus Lösung kristallisierten Polyäthylens liegen außerdem auch bei Temperaturen unter  $-100^\circ\text{C}$  niedriger als diejenigen des aus der Schmelze kristallisierten. Auch dies deutet darauf hin, daß die Proton-Proton-Abstände im Mittel kleiner sind als beim ersteren Material. Diese Unterschiede scheinen nach dem derzeitigen Stand der röntgenographi-

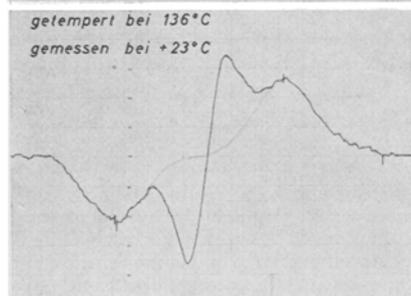
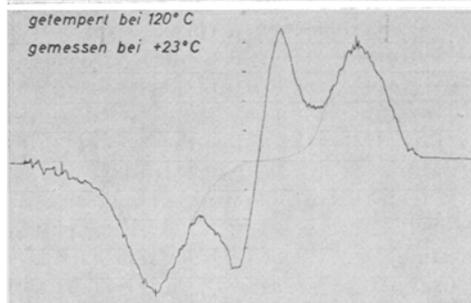
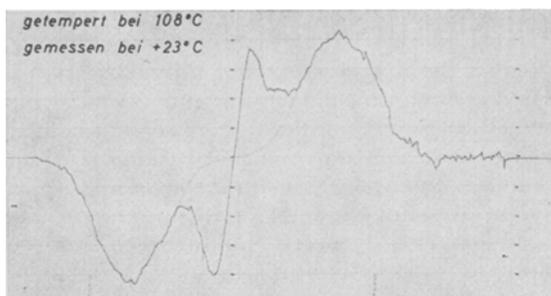
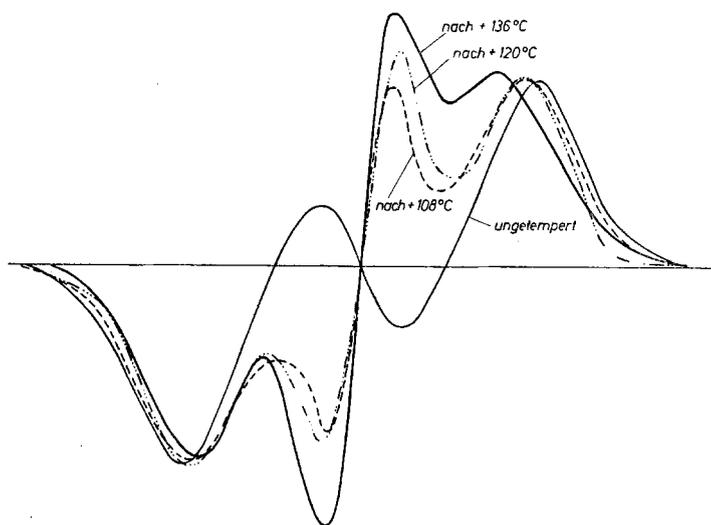


Abb. 14. Dispersionssignal von aus Lösung kristallisiertem linearem Polyäthylen (Extremprobe) bei +22°C ungetempert, Temperung bei +108°, +120° und +136°C (jeweils 10 Minuten).

oben: Schematisch übereinander gezeichnete,  
unten: registrierte Kurven

schen Untersuchungen und nach diesen Ergebnissen nicht auf unterschiedlichen Abständen oder Beweglichkeiten in den kristallinen Bereichen zu beruhen und müßten daher in den amorphen Bereichen zu finden sein.

Die Beweglichkeit der Molekülteile in den amorphen Bereichen des linearen, aus Lösung kristallisierten Polyäthylens wird durch Erwärmen auf Temperaturen zwischen +108°C und Schmelztemperatur verändert. Abb. 14 zeigt die bei +23°C gemessenen Dispersionskurven nach Erwärmen auf +108°, +120° und +136°C (Temperzeit jeweils 10 Minuten)<sup>16)</sup>.

Bei Zimmertemperatur sind um so mehr Moleküle in den amorphen Bereichen beweglich, je höher die Temperatur ist. Erst nach Erwärmung über die Schmelztemperatur hinaus stellt sich die Form der Kurve und die Beweglichkeit der Molekülteile in den amorphen Bereichen ein, wie man sie bei Proben kennt, die aus der Schmelze kristallisiert wurden. Dieser Befund stimmt mit den Beobachtungen von Woodward, Odajima, Gupta und Sauer (11) überein.

Das Kristallpulver der „Extremprobe“ wurde bei Zimmertemperatur etwa 4 Monate aufbewahrt. Nach dieser Zeit wurden die Kernresonanzmessungen und die mechanisch-dynamischen Messungen mit ihnen wiederholt. Beide Methoden zeigen, daß während dieser Zeit in dem Kristallpulver Veränderungen vor sich gegangen sind. Das bedeutet, daß die in der „Extremprobe“ vorliegende Molekülanordnung nicht stabil ist. Möglicherweise hängen die Schwierigkeiten, die bei dem Versuch auftreten, eine „Extremprobe“ zu kristallisieren, mit dieser Instabilität zusammen. Nach 4 Monaten hatte sich die Form der Kernresonanzlinie der Form angenähert, ohne sie zu erreichen, welche das aus der Schmelze gewonnene lineare Polyäthylen zeigt, und stimmt etwa überein mit der Linienform der „Normalproben“ der aus Lösung gewonnenen Kristalle. Bei ihnen tritt keine Einsattelung in der Mitte der Absorptionskurve auf. In Abb. 10 und 11 sind die nach 4 Monaten gemessenen Kurven

<sup>16)</sup> Um den Kurvenvergleich zu erleichtern, sind in Abb. 14 oben die gemessenen Kurven durch Dehnung der x-Achse auf gleiche Gauß-Werte und Dehnung der y-Achse auf gleiche Amplitude der breiten Komponente des Dispersionssignals, d. h. auf gleichen Maßstab gebracht worden.

strichpunktiert eingezeichnet. Es ist ohne weiteres die Tendenz zum Übergang zu der aus der Schmelze kristallisierten Probe zu erkennen, obwohl die meisten Eigenschaften noch näher bei denen der „Extremprobe“ liegen. Wie in der aus der Schmelze kristallisierten Probe werden die ersten Molekülbewegungen in der Kurve der unbeweglichen Anteile (Abb. 10) nun auch in der Gegend von  $-70^\circ\text{C}$  erkennbar. Auch dieser Befund wird durch die am gleichen, 4 Monate alten Kristallpulver durchgeführten mechanisch-dynamischen Messungen mit dem Quarzfadenschwinger bestätigt. Während bei der Extremprobe das mechanische Verlustmaximum bei  $-120^\circ\text{C}$  nahezu völlig verschwunden war, treten deutliche Andeutungen von ihm nach einer Lagerzeit von 4 Monaten wieder hervor.

### Verzweigtes Polyäthylen

Aus dem verzweigten Polyäthylen, Probe H (Tabelle 1) wurden in entsprechender Weise wie beim linearen Polyäthylen bei  $+22^\circ\text{C}$  aus Xylollösung auskristallisierte Proben gewonnen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Temperaturkurven der Halbwertsbreite, des 2. und 4. Moments

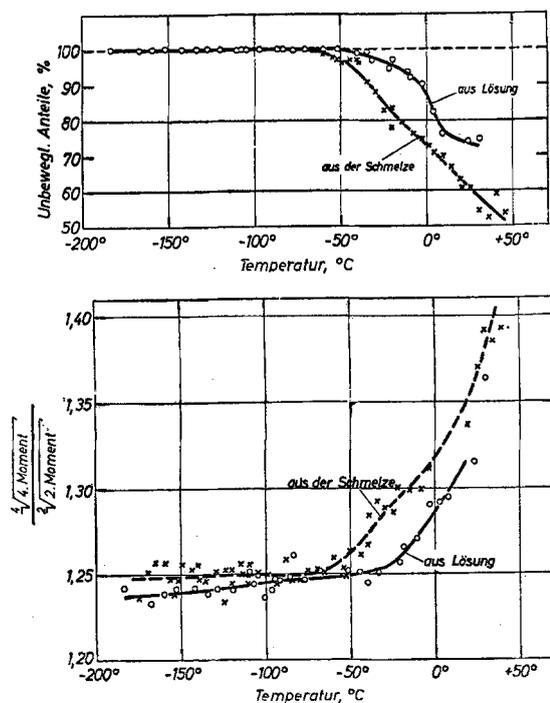


Abb. 15. Verzweigtes Polyäthylen (Probe H, Tabelle 1). —○— aus Lösung kristallisiert. —×— aus der Schmelze kristallisiert. oben: Temperaturkurve der unbeweglichen Anteile. unten: Temperaturkurve der Linienformfunktion

unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der aus der Schmelze kristallisierten Proben. Dagegen lassen die Temperaturkurven der unbeweglichen Anteile und der Linienformfunktion erkennen, daß Unterschiede bestehen (Abb. 15). Die Moleküle in den amorphen Bereichen werden in dem aus Lösung kristallisierten, verzweigten Polyäthylen erst bei einer  $20\text{--}30^\circ$  höheren Temperatur beweglich als bei den aus der Schmelze gewonnenen Proben. Dieser Befund stimmt überein mit den Ergebnissen, die an dem gleichen Polyäthylenpulver mit mechanisch-dynamischen Untersuchungen erzielt wurden. Bei den mechanisch-dynamischen Messungen an dem aus Lösung kristallisierten Pulver aus verzweigtem Polyäthylen tritt das Tieftemperaturmaximum bei  $-120^\circ\text{C}$  nicht auf. Aus Lösung kristallisiertes verzweigtes Polyäthylen und lineares Polyäthylen verhalten sich in diesem Punkte gleich. Beim verzweigten Polyäthylen ist das Verzweigungsmaximum um etwa  $30$  bis  $40^\circ$  zu höheren Temperaturen verschoben.

Die Kombination von Kernresonanz-, mechanisch-dynamischen und röntgenographischen Messungen zeigt, daß in einem aus Lösung kristallisierten Polyäthylen andere Molekülbeweglichkeiten in den amorphen Bereichen vorliegen als in einer aus der Schmelze kristallisierten Probe. Man kann deshalb Schlüsse, die auf Grund von Messungen an einem aus Lösung kristallisierten Polyäthylen gewonnen wurden, nicht ohne weiteres auf Polyäthylene übertragen, die aus der Schmelze kristallisiert sind.

Dem Leiter des Meß- und Prüflaboratoriums, Herrn Professor Dr. K. A. Wolf sowie den Herren Dr. Baur, Dr. Hendus, Dr. Schnell und Dr. Schmieder danke ich für anregende Diskussionen. Herrn Dr. Hendus, Herrn Dr. Schmieder und Herrn Dr. Schnell bin ich für die Überlassung noch unveröffentlichter Ergebnisse zu besonderem Dank verpflichtet.

### Zusammenfassung

Die Temperaturkurven von Halbwertsbreite, unbeweglichen Anteilen, 2. Moment, 4. Moment und  $(4. \text{Moment})^{1/4} / (2. \text{Moment})^{1/2}$  wurden für verschiedene Polyäthylene in Abhängigkeit von Verzweigungsgrad und von der Grenzviskosität gemessen. Die Ergebnisse werden diskutiert. Bei aus Xylollösung kristallisierten linearen und verzweigten Polyäthylenen ist die Molekülbeweglichkeit in den amorphen Bereichen stark behindert, verglichen mit der in einer Probe, die aus der Schmelze kristallisiert wurde.

### Schrifttum

- 1) Newman, R., J. Chem. Phys. **18**, 1303 (1950).
- 2) Andrew, E. R., J. Chem. Phys. **18**, 607 (1950).

- 3) Wilson, C. W. und G. E. Pake, J. Polym. Sci. **10**, 503 (1953).
- 4) Wilson, C. W. und G. E. Pake, Phys. Rev. **89**, 896 (1953).
- 5) McCall, D. W. und W. P. Slichter, J. Polym. Sci. **26**, 171 (1957).
- 6) Rempel, R. C., H. E. Weaver, R. H. Sands und R. L. Miller, J. appl. Phys. **28**, 1082 (1957).
- 7) Slichter, W. P., Growth and Perfection of Crystals, Herausgeber: Doremus, Roberts u. Turnbull (New York 1958).
- 8) McCall, D. W., D. C. Douglas und E. W. Anderson, J. Chem. Phys. **30**, 1272 (1959).
- 9) Hyndman, D. und G. F. Origlio, J. Polym. Sci. **34**, 556 (1959).
- 10) Peterlin, A., F. Krasovec, E. Pirkmajer und I. Levstik, Kurzmitt. IUPAC-Symp., Wiesbaden IA, **13** (1959).
- 11) Sauer, J. A., private Mitteilung und Woodward, Odajima, Gupta und Sauer, Vortrag New York-Meeting d. Amer. Chem. Soc. (Sept. 1960).
- 12) Wegmann, L., Chimia **13**, 24 (1959).
- 13) Van Vleck, J. H., Phys. Rev. **74**, 1168 (1948).
- 14) Thurn, H., Kolloid-Z. (In Vorbereitung).
- 15) Alpert, N. L., Phys. Rev. **72**, 637 (1947) und Phys. Rev. **75**, 398 (1949).
- 16) Gutowsky, H. S. und G. E. Pake, J. Chem. Phys. **18**, 162 (1950).
- 17) Siehe z. B. E. R. Andrew, Nuclear magnetic resonance, S. 167, (London 1956).
- 18) Hendus, H. (unveröffentlichte röntgenographische Messungen).
- 19) Schmieder, K. und K. Wolf, Kolloid-Z. **134**, 149 (1953).
- 20) Swan, P. R., J. Polymer. Sci. **42**, 525 (1960).
- 21) Hendus, H., G. Schnell, H. Thurn und K. A. Wolf, Erg. exakt. Naturwiss. **31**, 220 (1959).
- 22) Hendus, H. und G. Schnell, Kunststoffe **51**, 69, (1961).
- 23) Siehe z. B. bei Cramér, Mathematical methods of statistics (Princeton 1951).
- 24) Pake, G. E. und E. M. Purcell, Phys. Rev. **74**, 1184 (1948).
- 25) Lösche, A., Kerninduktion, S. 298 (Berlin 1957).
- 26) Bloembergen, N., E. M. Purcell und R. V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
- 27) Slichter, M. P., Conference on Physics of Polymers (Bristol, 10. Jan. 1961).
- 28) Schmieder, K. (unveröffentlichte Messungen).
- 29) Thurn, H., Kolloid-Z. **173**, 72 (1960).
- 30) Statton, W. O. und P. H. Geil, J. Appl. Polym. Sci. **3**, 357 (1960).
- 31) Matthews, J. L., H. S. Peiser und R. B. Richards, Acta cryst. **2**, 85 (1949).
- 32) Collins, R. L., J. Polym. Sci. **27**, 67 (1958) und **27**, 75 (1958).
- 33) Till, P. H., J. Polym. Sci. **24**, 301 (1957).
- 34) Keller, A., Phil. Mag. **2**, 1171 (1957) u. Kolloid-Z. **165**, 15 (1959).
- 35) Fischer, E. W., Z. Naturforsch. **12a**, 753 (1957).
- 36) Stuart, H. A., Kolloid-Z. **165**, 3 (1959).
- 37) Diskussionsbemerkungen, Kolloid-Z. **165**, 38 (1959).
- 38) Powles, J. G., Polymer **1**, 219 (1960).
- 39) Sauer, J. A. und A. E. Woodward, Rev. Mod. Phys. **32**, 88 (1960).
- 40) Smith, J. A. S., Chem. Soc. Spec. Publ. **12**, 199 (1958).
- 41) Collins, R. L., Bull. Amer. Phys. Soc. **1**, 216 (1956).
- 42) Fuschillo, N., R. Rhian und J. A. Sauer, J. Polym. Sci. **25**, 381 (1957).
- 43) Miller, R. L., Bull. Amer. Phys. Soc. **2**, 125 (1957).
- 44) Nishioka, A., H. Komatsu und Kakiuchi, J. Phys. Soc. Japan **12**, 283 (1957).
- 45) Slichter, W. P. und D. W. McCall, J. Poly. Sci. **25**, 230 (1957).
- 45) Slichter, W. P., Makromol. Chem. **34**, 67 (1959).
- 47) Heering, M. J. und J. A. S. Smith, J. Chem. Soc. **53**, 273 (1960).
- 48) Hendus, H. und Gg. Schnell, Kunststoffe (In Vorbereitung).
- 49) Walter, E. R. und F. P. Reding, J. Polym. Sci. **21**, 561 (1956).
- 50) Vonk, C. G., Sympos. Macromol. IUPAC, (Wiesbaden 1959), Vortrag IB, 11.
- 51) Fischer, E. W., Conference on Physics of Polymers (Bristol, 10. 1. 61).
- 52) Thurn, H., Kolloid-Z. **174**, 73 (1961).

Aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Hannover  
und der Textilforschungsanstalt Krefeld

## Über einige Röntgen-Struktur-Untersuchungen an Polyamidfasern\*)

Von J. Juilfs und H. Berg

Mit 5 Abbildungen in 6 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 26. Mai 1961)

### 1. Einleitung und Aufgabenstellung

In den letzten Jahren haben wir uns vornehmlich mit den Zusammenhängen zwischen den Struktur- und technologischen Eigenschaften von Fasern beschäftigt. Uns interessierte besonders, wie sich die Struk-

turmerkmale der Fasersubstanz beim Dehnungsvorgang ändern. – Von allgemeinerem Interesse dürften einige vor allem auch röntgenographische Befunde an Polyamidfasern sein, die in diesem Zusammenhang ermittelt wurden. Aus dieser Gruppe von Ergebnissen soll hier berichtet werden, da sie vielleicht einen Beitrag für die allgemeine Diskussion um die Struktur von verstreckten Fasern liefern können, zu welcher am Schluß dieser Notiz einige Bemerkungen gemacht werden.

\*) Vorgetragen von J. Juilfs anlässlich der Bunsen-Tagung in Karlsruhe am 11. Mai 1961. Einige der dargestellten Effekte wurden auch in der Dissertation von H. Berg (Technische Hochschule Hannover 1961) behandelt.