

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

Untersuchungen zum Schmelzverhalten des verstreckten Polyäthylens mit Hilfe der Differential-Thermo-Analyse*

Von E. W. Fischer und G. Hinrichsen

Mit 13 Abbildungen in 17 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 26. Mai 1966)

1. Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit haben wir über Schmelz- und Rekrystallisationsvorgänge bei Polyäthylen-Einkristallen berichtet (1). Bei diesen Untersuchungen stellte sich heraus, daß die Schmelzkurven von Einkristallen, die oberhalb von 130 °C getempert worden waren, zwei Maxima aufwiesen. Das Auftreten eines zweiten Maximums („Vorpeak“) konnte dadurch erklärt werden, daß bei der Tempertemperatur die Probe partiell geschmolzen war und beim Abschrecken teilweise wieder kristallisierte. Die bei längeren Temperzeiten beobachtete Verringerung der Fläche des Vorpeaks ließ sich durch eine bei der Tempertemperatur stattfindende Kristallisation erklären, wobei die im geschmolzenen Zustand vorliegenden Moleküle an die noch vorhandenen Kristallite ankristallisierten.

Ferner ließ sich nachweisen, daß zwischen der Schmelzenthalpie und dem nach der Dichtegradientenmethode gemessenen spezifischen Volumen ein linearer Zusammenhang besteht. Schließlich konnten wir das aus röntgenographischen Messungen bekannte Anwachsen der Langperiode beim Tempern an Hand der Erhöhung des Schmelzpunktes bestätigen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir untersucht, inwieweit die an Einkristallen und schmelzkristallisiertem Material beobachteten Effekte auch bei dem verstreckten, massiven Polyäthylen auftreten können. Mit der DTA steht eine zusätzliche Methode zur Verfügung, um die Vorgänge des partiellen Schmelzens und der Rekrystallisation, die beim verstreckten Material früher mittels Röntgenweitwinkel- und Dichtemessungen untersucht worden sind (2), zu verfolgen.

Entsprechend dem von Hess und Kiessig (3) vorgeschlagenen Modell, das in der letzten Zeit von mehreren Autoren abgewan-

delt und verbessert wurde (4-8), liegt im verstreckten Polyäthylen eine kristallin-amorphe Schichtstruktur vor. Aus den mit Hilfe der DTA gemessenen Werten der Schmelzenthalpie des verstreckten Polyäthylens und aus dem Vergleich mit den Ergebnissen der Dichte- und Röntgenkleinwinkelmessungen an denselben Proben lassen sich Schlüsse auf die Struktur der nicht-kristallinen Bereiche im verstreckten Polymeren ziehen.

2. Experimentelle Methoden

2.1. DTA-Messungen

Die Durchführung der DTA-Messungen wurde in einer vor kurzem erschienenen Arbeit beschrieben (1). Wir verwendeten dafür eine modifizierte Form der DTA-Apparatur, Typ 404, der Firma Netzsch. Die Heizrate betrug 1 °C pro Minute; Kontrollmessungen wurden mit geringerer und höherer Aufheizgeschwindigkeit ausgeführt. Für die DTA-Messungen benötigten wir bei der oben genannten Heizrate jeweils eine Substanzmenge von 5 mg. Die Auswertung der Thermogramme wurde nach dem von Müller und Martin (9) und Adam und Müller (10) angegebenen Verfahren vorgenommen; zur Eichung wurden die Schmelzwärmen von Harnstoff und Indium verwendet. Der Fehler in der Berechnung der Schmelzenthalpie ist geringer als $\pm 1\%$, die Temperatur des Schmelzpunktes läßt sich genauer als auf $\pm 0,2$ °C angeben.

2.2. Dichtemessungen

Die Dichte der Proben wurde in einem mit Mischungen von Propylalkohol und Dioxan gefüllten Dichtegradientenrohr ermittelt (39), die Meßtemperatur betrug 30 °C. Die Bestimmung der Dichte ist auf $\pm 0,002$ [g/cm³] genau.

2.3. Röntgenmessungen

Die röntgenographische Langperiode bestimmten wir mit Hilfe einer Kleinwinkelkamera vom Kratky-Typ. Vergleichende Messungen wurden in einer Kammer mit Lochblendensystem (Kiessig-Typ) durchgeführt, die eine Aussage über die Orientierung der Kristallite ermöglichen. Außerdem wurde anhand von Faserdiagrammen die Orientierung der Ketten in den Kristalliten bestimmt.

2.4. Präparation der Proben

Zur Herstellung der Präparate wurde ein Niederdruck-Polyäthylen, 6001 L, der Fa. BASF benutzt, das uns als Platte mit einer Stärke von 3 mm zur Ver-

* Vorgetragen auf der Sitzung des Fachausschusses „Physik der Hochpolymeren“ der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 14. April 1966 in Mainz.

fügung stand. Die Proben wurden in einem Wasserbad von 70 °C mit konstanter Geschwindigkeit auf das 15- bis 18fache der Ausgangslänge verstreckt. Die für die Messungen erforderlichen Substanzmengen wurden stets dem mittleren, homogenen Teil des Streifens entnommen. Zum Tempern wurden die Präparate ungespannt in ein verschlossenes Glasröhrchen gegeben, das in einem Thermostaten, der sich auf der Tempertemperatur befand und dessen Temperaturkonstanz besser als ± 0.1 °C war, eingetaucht wurde. Im Anschluß an den Tempervorgang wurden die Proben in einem Eis-Wasser-Bad abgeschreckt. Bei längeren Temperzeiten wurde das verstreckte Material unter Vakuum in Glasröhrchen eingeschmolzen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Das partielle Schmelzen des verstreckten Polyäthylens

Beim Verstrecken von massivem Polyäthylen findet nicht nur eine Orientierung der Kristallite, sondern eine völlige Umkristallisation statt. Wie sich aus morphologischen Untersuchungen ergibt (2, 11–16), wird dabei das vor dem Verstrecken vorliegende kristallin-amorphe Gefüge weitgehend zerstört, und es bilden sich Kristallite mit einer neuen Langperiode aus, die von der Verstrecktemperatur abhängt (2). Diese Umkristallisation äußert sich auch in den DTA-Thermogrammen, vgl. Abb. 1. Der breite Schmelzpeak des unverstreckten Ausgangsmaterials nimmt infolge des Verstreckens der Probe an Schärfe zu, wobei sich der DTA-Schmelzpunkt, also das Maximum der Schmelzkurve von 131,5 °C auf 136 °C verschiebt. Zum Vergleich ist in Abb. 1 zusätzlich die Schmelzkurve einer Einkristall-Probe eingezeichnet.

Beim Tempern des verstreckten Materials unterhalb von 130 °C beobachtet man nur geringfügige Änderungen des in Abb. 1 dargestellten Thermogramms, sie werden im Abschnitt 3.3 diskutiert. Dagegen ändert sich die Form der Thermogramme wesentlich, wenn die Proben oberhalb von 130 °C getempert werden. Man erkennt aus den Thermogrammen der Abb. 2, daß die Schmelzkurven der oberhalb von 130 °C getemperten Proben zwei Maxima aufweisen, die wir als Vor- und Hauptpeak bezeichnen.

Das Auftreten von zwei Maxima bei verstreckten Hochpolymeren wurde von White (17) und Ke und Sisko (18) beobachtet und dahingehend gedeutet, daß das erste Maximum durch die Desorientierung der durch das Verstrecken orientierten Kristalle, das zweite durch das Aufschmelzen der Kristalle selbst verursacht wird. Nach unseren Versuchen läßt sich jedoch das Auftreten eines zusätzlichen Maximums in gleicher Weise wie bei den Einkristallen darauf zurückführen,

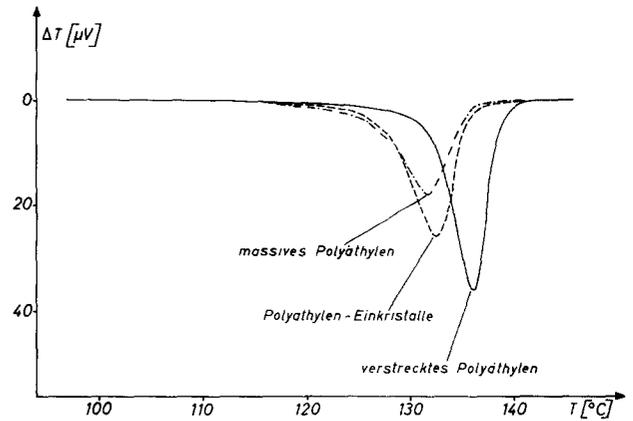


Abb. 1. DTA-Schmelzkurven von unverstrecktem und verstrecktem, massivem Polyäthylen. Zum Vergleich ist die Schmelzkurve einer Einkristallprobe eingezeichnet

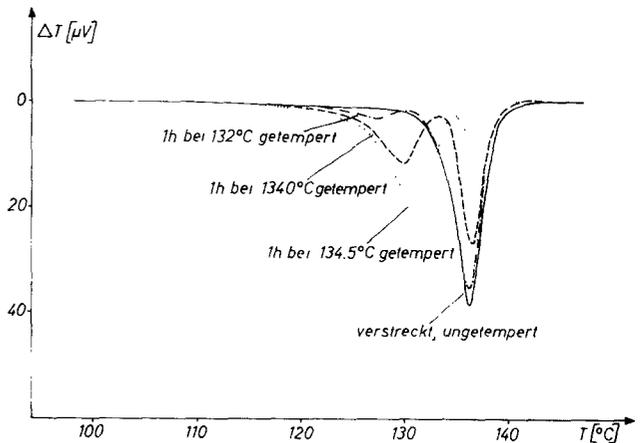


Abb. 2. DTA-Schmelzkurven von getemperten verstreckten Polyäthylen-Proben. Die Temperzeit betrug 60 Minuten

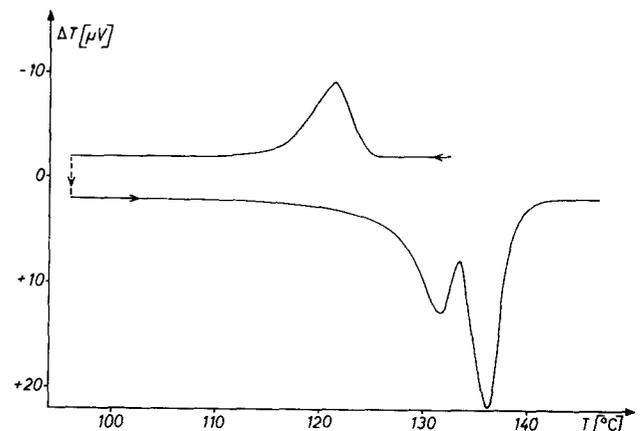


Abb. 3. Zur Entstehung des Vorpeaks: Die Probe wurde in der DTA-Apparatur 10 Minuten bei 132,5 °C getempert und die Kristallisationskurve aufgenommen. Der zweite Lauf gibt die Schmelzkurve der getemperten Probe wieder

daß die Probe beim Tempern partiell schmilzt. Beim Abschrecken der Probe im Anschluß an den Tempervorgang kristallisiert der größte Teil des geschmolzenen Materials wieder aus und verursacht den Vorpeak (19-25). Dies läßt sich unmittelbar nachweisen, indem man die Kristallisation beim Abkühlen in der DTA-Apparatur verfolgt. Zu diesem Zweck erhitzen wir in der DTA-Apparatur eine verstreckte Probe bis auf $132,5^\circ\text{C}$, hielten sie 10 Minuten auf dieser Temperatur und kühlten sie mit einer Geschwindigkeit von 1°C pro Minute wieder ab. Die Abb. 3 zeigt den Verlauf der ΔT -Werte während des Abkühlens und des darauffolgenden Aufheizens. Man erkennt, daß ein Teil der Probe während des ersten Aufheizvorganges und der Temperung aufgeschmolzen war, so daß er beim Abkühlen wieder auskristallisieren konnte. Die Schmelzkurve beim nachfolgenden Aufheizen weist zwei Maxima auf, wobei die Fläche des Vorpeaks mit der des Kristallisationspeaks gut übereinstimmt, der Hauptpeak gibt den Anteil der nicht aufgeschmolzenen Kristalle wieder.

Der Flächenanteil des Vorpeaks an der Gesamtfläche nimmt, wie aus der Abb. 4 ersichtlich ist, mit steigender Tempertemperatur zu, bis die Probe schließlich bei einer

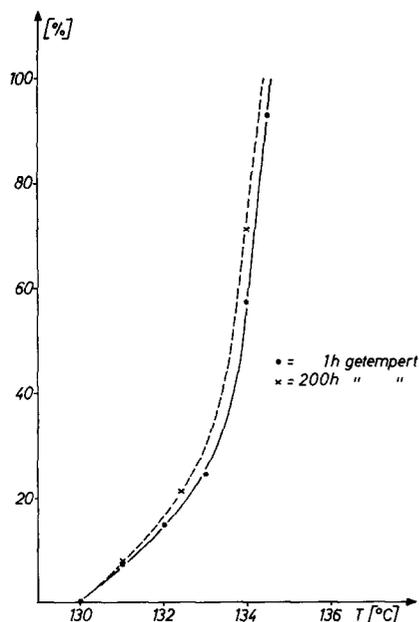


Abb. 4. Anteil der Fläche des Vorpeaks an der Gesamtfläche in Abhängigkeit von der Tempertemperatur

Temperatur von 136°C völlig aufgeschmolzen ist. Die Temperzeit wirkt sich dahingehend aus, daß der Anteil des Vorpeaks an der Gesamtfläche mit der Zeit ansteigt, und

zwar um so schneller, je höher die Tempertemperatur ist. Dies ergibt sich aus Abb. 5, in der der Flächenanteil des Vorpeaks über dem Logarithmus der Temperzeit für 133°C und 134°C aufgetragen ist. Im Gegensatz zu

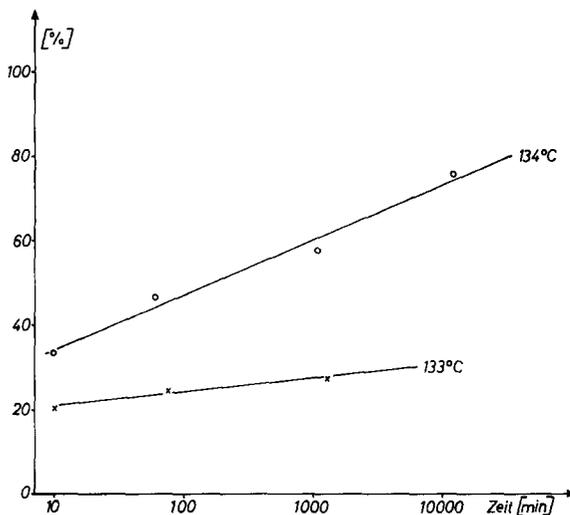


Abb. 5. Zusammenhang zwischen dem Anteil der Fläche des Vorpeaks an der Gesamtfläche und der Temperzeit. Die Tempertemperatur betrug 133° bzw. 134°C

den Ergebnissen an Einkristallen und schmelzkristallisiertem Material beobachtet man eine kontinuierliche Zunahme des geschmolzenen Anteils; es treten also keine Rekristallisationsvorgänge auf, die z. B. bei den Einkristallen ein Maximum in der zeitlichen Abhängigkeit der Fläche des Vorpeaks verursachen.

Die beim Abkühlen der Probe stattfindende Kristallisation läßt sich auch röntgenographisch nachweisen. Proben, die einen Vorpeak aufweisen, zeigen im Röntgenkleinwinkeldiagramm neben der Langperiode der ungeschmolzenen Kristalle, die im Bereich zwischen 300 \AA und 400 \AA liegt, eine zweite, nahezu konstante Langperiode von 220 \AA bis 240 \AA , wie aus Tab. 1 ersichtlich ist. Dieser Wert stimmt mit demjenigen überein, den man an einer aus der Schmelze abgeschreckten Probe erhält. In den Abb. 6a bis 6e sind die Röntgenkleinwinkeldiagramme von ungetemperten und getemperten Proben wiedergegeben. Man beobachtet, daß der bei der ungetemperten Probe wenig intensive Meridianreflex beim Tempern an Intensität zunimmt, während die Äquatorstreuung beträchtlich intensitätsärmer wird. Besonders bemerkenswert sind die Kleinwinkeldiagramme der Proben, deren DTA-Kurven einen ausgeprägten Vorpeak zeigen, vgl. Abb. 6c, d. Diese Diagramme zeigen,

daß der Reflex, der durch die beim Abkühlen der Probe entstehenden Kristallite hervorgerufen wird, auf dem Meridian liegt. Ein Präparat, das eine Stunde bei 134,5 °C getempert wurde und nur einen verschwindend kleinen Anteil an Kristallen besitzt, die im

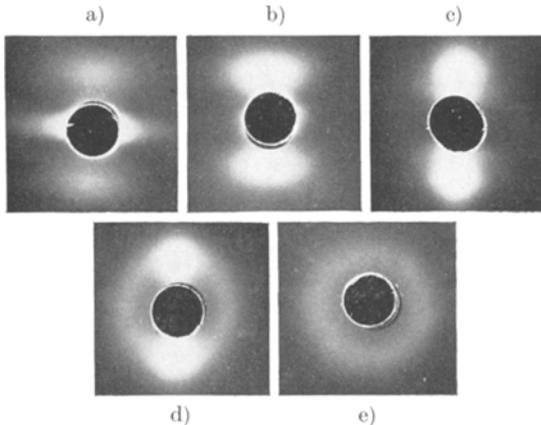


Abb. 6. Röntgenkleinwinkeldiagramme von ungetempertem und getempertem verstrecktem Polyäthylen. a) ungetempert, b) 60 Minuten bei 110 °C getempert, c) 60 Minuten bei 134 °C getempert, d) 60 Minuten bei 134,5 °C getempert und e) 60 Minuten bei 136 °C getempert (aufgeschmolzen)

Temperaturbereich des Hauptpeaks schmelzen, ergibt im Kleinwinkeldiagramm einen Debye-Kreis mit einem deutlichen Maximum auf dem Meridian. Ähnliche Diagramme erhielten Posner et al. (26) an stark geschrumpften und an strahlungsvernetzten Präparaten.

Aus den Ergebnissen unserer Messungen und aus dem Vergleich zwischen DTA-Kurven und Kleinwinkeldiagrammen der getemperten Proben können wir folgende Schlüsse ziehen:

1. Beim Tempern der Proben unterhalb von 130 °C bildet sich keine zusammenhängende Schmelz-Phase aus, die beim Abschrecken der Probe nach dem Tempern teil-

weise neu kristallisieren könnte und dadurch einen Vorpeak in den DTA-Diagrammen verursachen würde. Bei diesen Temperaturen findet lediglich ein Dickenwachstum der Kristalle statt, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird. Offensichtlich ist die Kettenbeweglichkeit bereits groß genug, um durch Verringerung von Grenzflächen einen thermodynamisch günstigeren Zustand des Systems hervorzurufen.

2. Bei Tempertemperaturen oberhalb von 130 °C läßt sich das partielle Schmelzen der Proben durch einen Vorpeak in den Thermogrammen nachweisen. Insofern stimmt das Schmelzverhalten des verstreckten Materials mit dem der Einkristalle überein. Dagegen wird in den DTA-Versuchen im Falle des verstreckten Polyäthylens keine Neukristallisation während des Temperns gefunden. Diese Beobachtung befindet sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen röntgenographischer Untersuchungen von Fischer und Schmidt (2). Intensitätsmessungen der Reflexe der Röntgenweitwinkeldiagramme von einkristallinen und verstreckten Proben, die bei der jeweiligen Tempertemperatur geröntgt wurden, ergaben, daß bei den Einkristallen ein Anwachsen der Reflexintensität mit der Zeit zu verzeichnen ist, daß dagegen bei einer verstreckten Probe, die bei 132 °C getempert wurde, die Intensität kontinuierlich abnahm.

Das partielle Schmelzen der verstreckten Proben kann unseres Erachtens auf zwei Arten erfolgen. Einerseits können nämlich Fibrillen in ihrer gesamten Länge aufschmelzen, und zwar um so mehr, je höher die Tempertemperatur bzw. je länger die Tempezeit war, während die übrigen Fibrillen ungeschmolzen verbleiben. Andererseits können aber auch innerhalb der einzelnen Fibrillen Kristallite aufschmelzen, die dann von benachbarten, ungeschmolzenen umgeben sind.

Tab. 1. Temperatur der Maxima des Vor- und des Hauptpeaks sowie Werte der Langperioden von oberhalb von 133 °C getempertem verstrecktem Polyäthylen

Temperatur [°C]	Temperaturzeit [Min.]	Schmelzpunkt des Vorpeaks [°C]	Schmelzpunkt des Hauptpeaks [Å]	1. Reflex [Å]	2. Reflex [Å]
133	10	128,2	136,3	332	—
133	75	128,5	136,3	351	231
133	1000	128,6	136,6	387	221
134	1	126,9	136,0	—	—
134	10	129,6	136,1	368	239
134	60	130,5	136,4	380	219
134	1000	130,7	136,7	395	231
134	12000	131,0	138,0	390	216
134,5	60	130,8	135,9	—	232
136	(aufgeschmolzen)	—	131,5	220	—

erstens eine durch den Schmelzprozeß bedingte Fraktionierung und zweitens den Einfluß von Verspannungen in den nichtkristallisierten Kettenteilen. Wir hatten an Hand der Ergebnisse unserer Versuche an Polyäthylen-Einkristallen dargelegt, daß die Verschiebung des Vorpeaks durch eine Fraktionierung bei der Neukristallisation hervorgerufen werden kann. Beim verstreckten Polyäthylen konnten wir keine Neukristallisation feststellen, so daß die Abhängigkeit der Temperaturlage des Vorpeaks von seiner Fläche nicht über diesen Prozeß erklärt werden kann. Demgegenüber ist eine Fraktionierung beim Schmelzen, wie sie von *Anderson* (28) diskutiert worden ist, denkbar, da der Schmelzpunkt für Kettenmoleküle mit zunehmendem Molekulargewicht ansteigt. Nimmt man daher an, daß beim Tempern oberhalb von 130 °C zunächst die niedermolekularen und dann im Laufe der Zeit auch die höhermolekularen Anteile aufschmelzen, so ließen sich die in Abb. 8 dargestellten Ergebnisse als Fraktionierungseffekt deuten. Im Falle der Einkristalle konnten wir jedoch mit großer Sicherheit eine Fraktionierung während des Aufschmelzens ausschließen. Wir beobachteten nämlich, daß trotz der großen Zunahme der Fläche des Vorpeaks die Temperaturlage seines Maximums nahezu unverändert blieb.

Andererseits lassen sich auch alle beobachteten Vorgänge erklären, wenn man die Verspannungen der nichtkristallisierten Kettenstücke in Betracht zieht. Ist die Probe nur partiell geschmolzen, so wird es eine gewisse Zahl von Ketten geben, die zu einem Teil in noch vorhandene Kristallite eingebaut sind, während der andere Teil derselben Ketten in geschmolzenem Zustand vorliegt. Beim Abkühlen kristallisieren diese Kettensequenzen aus und bilden Kristalle, die beim Aufschmelzen den Vorpeak verursachen. Diejenigen Kettenstücke, die die beim Abschrecken entstandenen mit den ungeschmolzenen Kristalliten verbinden, können „verspannt“ sein, d. h. die Konformationsentropie pro Kettenglied kann kleiner sein als die eines Kettengliedes in der Schmelze. Der Schmelzpunkt $T_m = \Delta H/\Delta S$ eines Kristalliten, der von verspannten Ketten umgeben ist, wird daher niedriger sein als der eines Kristalliten, der mit unverspannten Ketten im Gleichgewicht steht, da der größere Entropiezuwachs ΔS beim Aufschmelzen eines solchen Kristalliten einen niedrigeren Schmelzpunkt verursacht. Je weiter nun der Aufschmelzprozeß fortgeschritten ist, um so größer ist die Zahl der

Ketten, die als Ganzes in der Schmelze vorliegen, und um so geringer ist demzufolge die Zahl der Ketten, die bei der Kristallisation in verschiedene Kristalle eingebaut werden. Mit dieser Vorstellung läßt sich ebenfalls die Verschiebung des Vorpeaks zu höheren Temperaturen erklären.

3.2. Der Vergleich zwischen Schmelzenthalpie- und Dichtewerten

Man beobachtet häufig in den Röntgenweitwinkeldiagrammen hochverstreckter Polyäthylen-Proben, daß der „amorphe Halo“ eine anisotrope Intensitätsverteilung aufweist. Daraus läßt sich schließen, daß die in den amorphen Bereichen vorliegenden Ketten eine Orientierung besitzen, die der in den Kristalliten nahekommt. Kernresonanzmessungen ergeben, daß die Beweglichkeit der Ketten in den amorphen Bereichen durch Anquellen der Probe kaum zu erhöhen ist (29). Demgegenüber zeigen Messungen an Einkristallen einen beträchtlichen Anstieg der Kettenbeweglichkeit bei Anwesenheit von Quellmitteln (30). Diese Beobachtungen an verstrecktem Polyäthylen lassen darauf schließen, daß die in den amorphen Bereichen befindlichen Kettenstücke unter Spannungen stehen, die durch den Verstreckprozeß erzeugt worden sind (31). Die verspannten Kettenteile sind dadurch charakterisiert, daß sie eine größere Zahl aufeinanderfolgender CH_2 -Gruppen in Trans-Stellung enthalten als eine Kette in der Schmelze. Da die Trans-Stellung gegenüber der Gauche-Stellung energetisch bevorzugt ist, nimmt der Wärmeinhalt durch den Einfluß von Verspannungen ab (32). Berücksichtigt man noch zusätzlich, daß die gegenseitige Anordnung der Moleküle in den amorphen Bereichen verbessert wird, wodurch eine Verringerung der intermolekularen Kräfte hervorgerufen wird, so ist dadurch eine weitere Erniedrigung der Enthalpie der Probe bedingt. Der Einfluß beider Effekte muß dann durch einen größeren Wert der Schmelzenthalpie nachgewiesen werden können.

In Abb. 9 ist der Zusammenhang zwischen der Schmelzenthalpie und dem spezifischen Volumen dargestellt; die gestrichelt eingezeichnete Gerade gibt den linearen Zusammenhang dieser beiden Größen für Polyäthylen-Einkristalle und schmelzkristallisiertes Material wieder (1, 33). Dabei wurde der Beitrag der Grenzflächenenergie zur Schmelzenthalpie berücksichtigt. Die unkorrigierten Werte der Schmelzenthalpie der verstreckten Proben liegen nicht auf dieser Geraden. Um

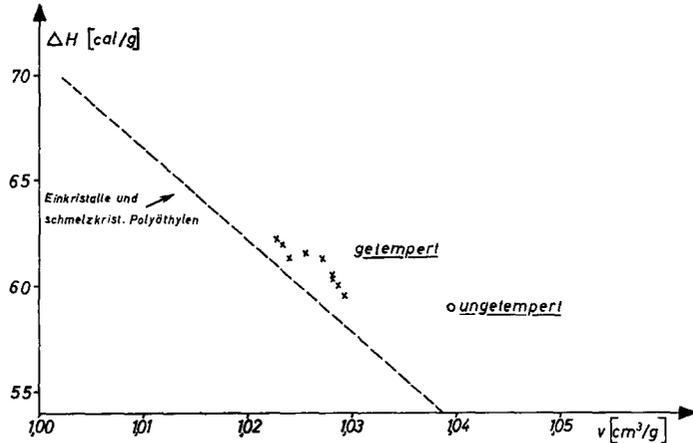


Abb. 9. Zusammenhang zwischen der Schmelzenthalpie und dem spezifischen Volumen von ungetempertem und getempertem verstrecktem Polyäthylen. Die gestrichelte Gerade gilt für Einkristalle und schmelzkristallisiertes Polymeres

sie dorthin zu bringen, müßte man eine negative Grenzflächenenergie annehmen. Man erkennt auch, daß der Abstand der Meßpunkte von der Geraden abnimmt, wenn man die Probe tempert.

Man kann diese Abweichungen dadurch erklären, daß man den fehlgeordneten Bereichen im verstreckten Polyäthylen eine Enthalpie H_{def} zuordnet, die niedriger ist als der Wert H_{am} der unterkühlten Schmelze. Es ergibt sich dann für die gemessene Schmelzenthalpie H_{gem} bei Vernachlässigung der Energie der lateralen Grenzflächen der Kristalle (31)

$$\Delta H_{\text{gem}} = H_{\text{am}} - \alpha \left(H_{\text{kr}} + \frac{2\sigma_e}{l \cdot \rho_c} \right) - (1 - \alpha) H_{\text{def}} \quad [1]$$

Dabei bedeuten:

H_{kr} = die Enthalpie des kristallinen Anteils

α = der kristalline Massenanteil
 $= (v - v_a) / (v_c - v_a)$

σ_e = die spezifische Grenzflächenenergie der Deckflächen der Kristalle

ρ_c = die Dichte des Idealkristalles

l = die Dicke eines Kristalliten in Kettenrichtung $\approx \alpha \cdot L$

Gl. [1] läßt sich umformen zu

$$H_{\text{am}} - H_{\text{def}} = \frac{\Delta H_{\text{gem}}}{1 - \alpha} - \frac{\alpha}{1 - \alpha} \left(H_{\text{am}} - H_{\text{kr}} - \frac{2\sigma_e}{l \cdot \rho_c} \right) \quad [1a]$$

Tab. 2. Differenz zwischen den Enthalpien der unterkühlten Schmelze und der fehlgeordneten Bereiche in verstrecktem Polyäthylen

Temperatur [°C]	Temperaturzeit [Min]	Schmelzenthalpie [cal/g]	Dichte ¹⁾ [g/cm³]	Langperiode [Å]	a)	b)	c)
					$H_{\text{am}} - H_{\text{def}}$ [cal/g]	$H_{\text{am}} - H_{\text{def}}$ [cal/g]	$H_{\text{am}} - H_{\text{def}}$ [cal/g]
ungetempert		59,0	0,962	186	22,2	28,5	38,1
110	60	59,5	0,971	208	9,7	18,4	29,3
119	60	60,3	0,9725	245	10,1	17,3	27,7
125	60	61,2	0,973	279	8,2	20,1	29,8
128	60	60,3	0,973	299	10,1	16,2	24,6
130	60	60,0	0,972	314	9,6	14,4	22,5
113	12000	61,5	0,974	242	11,7	20,3	29,6
125	12000	61,9	0,977	310	9,1	15,6	26,0
128	12000	62,2	0,9775	340	10,5	16,4	26,4
131	12000	61,3	0,9765	372	6,5	12,1	20,3
136	(aufgeschmolzen)	45,7	0,952	220	-12,4	-7,9	-1,2

a) Die Berechnung der Enthalpiedifferenz $H_{\text{am}} - H_{\text{def}}$ erfolgte ohne Berücksichtigung der Grenzflächenenergie ($\sigma_e = 0$).

b) Berechnung der Enthalpiedifferenz mit $\sigma_e = 60 \text{ erg/cm}^2$.

c) Berechnung der Enthalpiedifferenz mit $\sigma_e = 150 \text{ erg/cm}^2$.

¹⁾ Der Kristallisationsgrad wurde mit Hilfe der von Chiang und Flory (38) gemessenen Werte des spezifischen Volumens des amorphen bzw. kristallinen Zustandes berechnet.

Aus unseren Röntgen-, Dichte- und DTA-Messungen sind uns die Werte von ΔH_{gem} , α , σ_e und l bekannt; setzen wir den Wert der Differenz $H_{\text{am}} - H_{\text{kr}}$ mit 70 cal/g ein, den wir aus unseren Messungen an Einkristallen erhielten (33) und der in guter Übereinstimmung mit den berechneten (34, 35) und von Wunderlich und Dole (36) und Mandelkern et al. (22) gemessenen Werten steht, so läßt sich die Differenz $H_{\text{am}} - H_{\text{def}}$ berechnen, sofern die Größe der spezifischen Grenzflächenenergie bekannt ist.

Da dieser Wert für die Kristalle des verstreckten Materials unbekannt ist, haben wir die Differenz für $\sigma_e = 0$; 60 und 150 erg/cm² berechnet und in Tab. 2 zusammengestellt. In der Abb. 10 ist die Enthalpiedifferenz $H_{\text{am}} - H_{\text{def}}$ als Funktion der Temperatur für den Fall $\sigma_e = 0$ aufgetragen. Für von Null verschiedene Werte von σ_e erhält man ähnliche Kurven, nur die Absolutwerte der Differenz ändern sich. Wir können deshalb, ohne diesem Punkt besonderes Gewicht beizumessen, feststellen, daß sich die Enthalpiedifferenz $H_{\text{am}} - H_{\text{def}}$ vom ungetemperten zum getemperten Zustand um ungefähr 10 cal/g ändert. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Peterlin und Meinel (31), die eine Änderung um den gleichen Betrag für eine Probe angeben, die bei 118 °C getempert worden war. Die nach Gl. [1a] berechnete Differenz $H_{\text{am}} - H_{\text{def}}$ hängt vor allem vom Kristallisationsgrad α ab, der aus Dichtemessungen ermittelt wurde. Wir haben bisher vorausgesetzt, daß die Dichtemessungen an den verstreckten Proben richtige Werte für die Kristallinität liefern. Der aus Abb. 10 ersichtliche Abfall der Differenz $H_{\text{am}} - H_{\text{def}}$ um ungefähr 10 cal/g könnte jedoch auch dadurch verursacht werden, daß die Dichte der ungetemperten Probe infolge von Hohlräumen, die durch den Verstreckprozeß entstanden sein könnten, im Dichtegradientenrohr falsch gemessen wird. Für diese Annahme sprechen die Ergebnisse unserer Röntgenkleinwinkeluntersuchungen. Das Kleinwinkelendiagramm der ungetemperten Probe, vgl. Abb. 6a, weist eine intensive Äquatorstreuung auf, die nahezu verschwindet, wenn die Probe bei 110 °C getempert worden ist (s. Abb. 6b). Gleichzeitig steigt die Dichte um 0,009 g/cm³ an, während der Wert der Schmelzenthalpie nahezu konstant bleibt. Man könnte daher vermuten, daß der bei 110 °C beobachtete Abfall der Differenz $H_{\text{am}} - H_{\text{def}}$ durch die Änderung der Dichte vorgetäuscht wird und nicht mit dem Abbau

der Verspannungen in den fehlgeordneten Bereichen des verstreckten Polyäthylens zusammenhängt.

Nach Abb. 10 bleibt die Enthalpiedifferenz $H_{\text{am}} - H_{\text{def}}$ im Temperaturbereich zwischen 110 °C und 130 °C nahezu konstant, auch die Temperatur wirkt sich nicht auf diese Größe aus. Auch dieser Befund spricht für die Vermutung, daß die Dichteänderungen für den Abfall maßgebend sind.

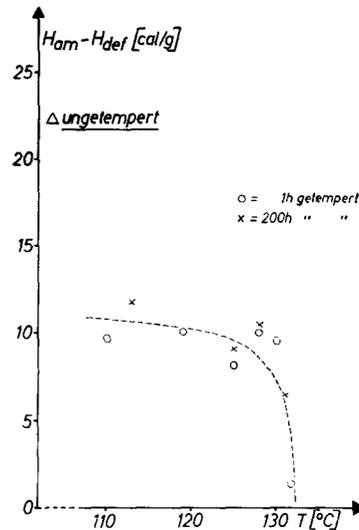


Abb. 10. Differenz der Enthalpien der unterkühlten Schmelze und der fehlgeordneten Bereiche in verstrecktem Polyäthylens in Abhängigkeit von der Temperatur

Trotzdem scheinen die Verspannungen der Kettenstücke in den fehlgeordneten Bereichen eine wesentliche Rolle zu spielen. Dies ergibt sich aus dem Abfall der Differenz $H_{\text{am}} - H_{\text{def}}$ bei Temperaturen oberhalb von 130 °C, vgl. Abb. 10, der dadurch zustande kommt, daß sich in diesem Temperaturbereich die Enthalpie stärker verringert als die zugehörige Dichte. Die bei diesen Temperaturen einsetzenden Änderungen der Schmelzenthalpie und Dichte werden durch das partielle Schmelzen verursacht, das im vorhergehenden Abschnitt beschrieben worden ist. Bei diesem Vorgang nimmt der Anteil der nichtkristallisierten Bereiche mit echter amorpher Struktur zu, während die Zahl der fehlgeordneten Bereiche, die infolge der kristallähnlichen Struktur einen geringeren Wärmeinhalt aufweisen, mit steigender Temperatur und längerer Temperatur abnimmt. Bei einer Temperatur von 136 °C erreicht der Wert der Differenz $H_{\text{am}} - H_{\text{def}}$ den einer völlig aufgeschmolzenen Probe. Auf Grund der in Abb. 10 dargestellten Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Differenz $H_{\text{am}} - H_{\text{def}}$

nehmen wir an, daß die Verspannungen der nichtkristallisierten Kettenstücke in den fehlgeordneten Bereichen erst durch das partielle Schmelzen abgebaut werden.

3.3. Der Einfluß des Temperns auf die Kristallinität

In Abb. 11 ist der Verlauf der Schmelzenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei Temperzeiten wiedergegeben. Ähnliche Kurven erhält man, wenn man statt der Schmelzenthalpie die Dichte aufträgt. Beide Kurven in Abb. 11 durchlaufen ein Maximum, das bei der kürzeren Zeit bei 125 °C, bei der längeren bei 128 °C liegt. Durch das Tempern wird nur ein geringfügiger Anstieg der Schmelzenthalpie bewirkt. Aus früher durchgeführten Dichtemessungen hatte sich ebenfalls eine geringere Änderung der Kristallinität beim Tempern ergeben als bei den aus Lösungen gewonnenen Einkristallen und dem schmelzkristallisierten Material (2). Man könnte diese Abweichung ebenfalls auf die Unterschiede in der Struktur der fehlgeordneten Bereiche zurückführen. Bei den Einkristallen und dem schmelzkristallisierten Polyäthylen galt die Gleichung (2, 37)

$$\rho = \rho_c - \frac{A}{L}, \quad [3]$$

wobei ρ_c die Dichte des Idealkristalles, A eine Konstante bedeutet, die nur von der Temperatur, nicht aber von der Temperzeit

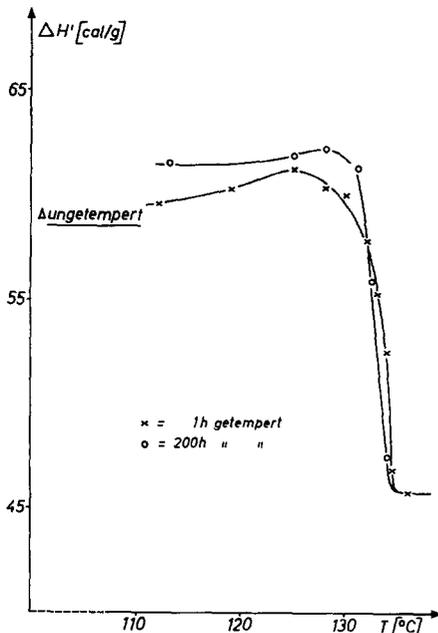


Abb. 11. Abhängigkeit der Schmelzenthalpie von verstrecktem Polyäthylen von der Temperzeit

abhängt und die Beschaffenheit der fehlgeordneten Grenzschicht charakterisiert. Ist d die mittlere Dichte dieser Grenzschicht und $\Delta\rho$ die Dichtedifferenz gegenüber den Kristallen, so gilt $A = d\Delta\rho$ (2, 37). Berücksichtigt man, daß die Dichtedifferenz zwischen der kristallinen und der amorphen Schicht wegen der zahlreichen durchlaufenden Ketten, die einen „kristallähnlichen“ Zustand der fehlgeordneten Bereiche hervorrufen, geringer ist als bei Einkristallen, so ergibt sich, daß die Größe A kleiner ist als für Einkristalle und schmelzkristallisiertes Polyäthylen. Es ist daher verständlich, daß der Anstieg der Dichte bzw. der Schmelzenthalpie mit der Temperatur und Zeit geringer ausfällt als bei den aus der Schmelze oder aus Lösungen kristallisierten Proben.

Der steile Abfall der Kurven bei Temperaturen oberhalb von 130 °C wird dadurch verursacht, daß die Proben partiell, d. h. ein Teil der Kristallite, schmelzen. Der geschmolzene Anteil der Probe kristallisiert beim Abschrecken im Anschluß an das Tempern teilweise wieder aus. Daher ist der gemessene Wert der Schmelzenthalpie um so kleiner, je größer der Anteil der aufgeschmolzenen Kristallite war.

Für Einkristalle haben wir gezeigt, daß sich mit zunehmender Temperzeit und Temperatur der Schmelzpunkt erhöht,

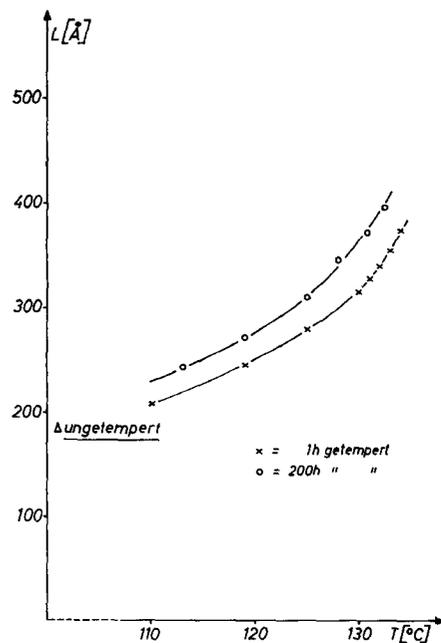


Abb. 12. Abhängigkeit der röntgenographischen Langperiode von verstrecktem Polyäthylen von der Temperatur. Die beiden Kurven gelten für 1 h bzw. 200 h getemperte Proben

wobei gleichzeitig der Schmelzpeak an Schärfe zunimmt (1). Diese Erscheinung konnten wir auf das Dickenwachstum der Kristalle zurückführen. Beim verstreckten Polyäthylen beobachtet man eine Zunahme der röntgenographischen Langperiode beim Tempern; in Abb. 12 sind die Werte der Langperioden der im Rahmen dieser Arbeit getemperten Proben in Abhängigkeit von der Tempertemperatur für zwei Temperzeiten aufgetragen. Es wird jedoch keine bemerkenswerte Verschiebung des Schmelzpunktes beobachtet, wie aus Abb. 13 zu ersehen ist, noch nimmt die Schärfe des Schmelzpeaks zu, lediglich bei oberhalb von 132 °C getemperten Proben steigt der Schmelzpunkt mit zunehmender Temperzeit geringfügig an.

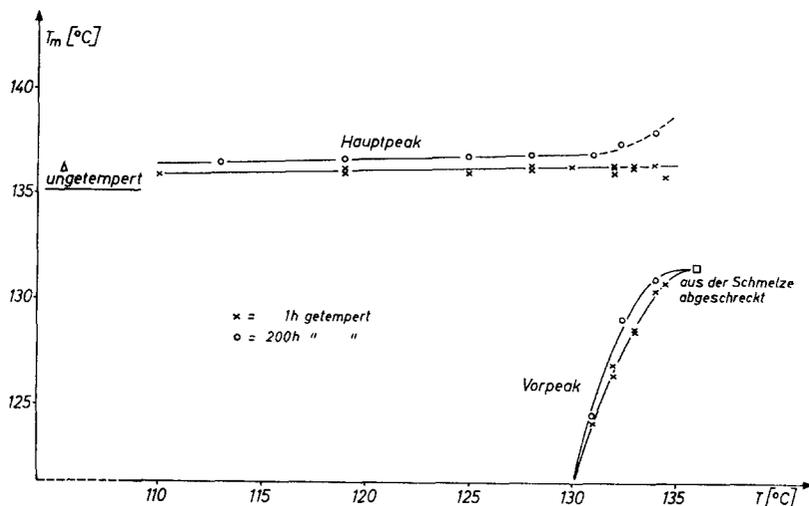


Abb. 13. Einfluß der Tempertemperatur auf die Temperaturlage der Maxima des Vorpeaks und Hauptpeaks von verstrecktem Polyäthylens. Die Kurven gelten für Proben, die 1h bzw. 200h getempert wurden

Dieses Verhalten findet seine Erklärung wahrscheinlich in der Tatsache, daß das kurz unterhalb des Schmelzpunktes mit hoher Geschwindigkeit ablaufende makroskopische Schrumpfen der Probe auf seine Ausgangslänge mit einer Zerstörung der kristallinamorphen Schichtstruktur verbunden ist. Unabhängig von den Temperbedingungen liegt also bei der Temperatur des Schmelzpunktes die gleiche Struktur vor, so daß der Schmelzpunkt sowohl von der Tempertemperatur als auch von der Temperzeit unbeeinflusst bleibt.

Herrn Professor Dr. H. A. Stuart danken wir für sein stets förderndes Interesse sowie Herrn Dr. G. F. Schmidt für zahlreiche, anregende Diskussionen. Der Firma Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, danken wir für die freundliche Überlassung des untersuchten Polyäthylens. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für apparative Unterstützung zu danken.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse wurde das Schmelzverhalten von verstrecktem Niederdruck-Polyäthylens in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung untersucht. Analog zu den Beobachtungen an Einkristallen und schmelzkristallisiertem Polyäthylens weisen auch verstreckte Proben, die oberhalb von 130 °C getempert und anschließend abgeschreckt wurden, im DTA-Schmelzversuch ein zusätzliches Maximum auf. In gleicher Weise wie bei den Einkristallen findet das Auftreten eines solchen „Vorpeaks“ seine Erklärung darin, daß bei der Tempertemperatur die Probe partiell geschmolzen war und der geschmolzene Anteil beim Abkühlen teilweise wieder kristallisierte. Im Gegensatz zu den Einkristallen findet bei der Tempertemperatur selbst keine Neukristallisation statt. Die Temperaturlage des Maximums des Vorpeaks hängt von Tempertemperatur und -zeit ab; dabei wird ein Zusammenhang zwischen dem Flächenanteil und der Temperatur des Maximums des Vorpeaks gefunden. Für die Verschiebung des Vorpeaks werden zwei mögliche

Ursachen diskutiert, und zwar zum einen die Fraktionierung während des partiellen Schmelzens und zum anderen die Verspannungen in den Kettenteilen, die die ungeschmolzenen mit den beim Abschrecken entstandenen Kristalliten verbinden.

Der aus der Größe der Schmelzenthalpie bestimmte Kristallisationsgrad liegt beträchtlich höher als der aus den Dichtewerten berechnete. Ordnet man den fehlgeordneten Bereichen im verstreckten Polyäthylens wegen der durch den Verstreckprozeß entstandenen Verspannungen der nichtkristallisierten Kettenteile einen Wert der Enthalpie H_{def} zu, der geringer ist als der der unterkühlten Schmelze H_{am} , so läßt sich die Differenz $H_{am} - H_{def}$ bei Kenntnis der Werte der Schmelzenthalpie, Dichte, Langperiode und spezifischen Grenzflächenenergie abschätzen. Dabei ist zu beachten, daß bei den Dichtemessungen an den verstreckten Proben systematische Fehler auftreten können, die zu falschen Werten für $H_{am} - H_{def}$ führen können. Die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der gemessenen Werte dieser Differenz werden diskutiert.

Die Werte der Schmelzenthalpie und der Dichte können durch Tempern von unterhalb 130 °C geringfügig erhöht werden. Im Gegensatz zu den Beobachtungen an Einkristallen wird beim verstreckten Polyäthylens keine

Erhöhung des Schmelzpunktes festgestellt, obwohl die röntgenographische Langperiode beträchtlich ansteigt. Wir führen dieses Verhalten auf den Schmelzprozeß des verstreckten Polyäthylens zurück.

Summary

By means of DTA equipment the melting behaviour of drawn low pressure polyethylene was measured in dependence on the thermal history. In analogy to the observations of single crystals and bulk polyethylene the drawn material annealed beyond 130 °C and subsequently quenched produces a second maximum of the melting curve. Likewise to the single crystals the appearance of such a "side-peak" is explained by partial melting of the specimen at the annealing temperature and following recrystallization during cooling down. In contrary to the behaviour of single crystals a crystallization at the annealing temperature does not take place.

The temperature of the maximum of the side peak depends on annealing temperature and time; thereby an interrelation between area and temperature of the maximum of the side peak is found. Two possible explanations for the shifting of the side-peak are discussed: 1. A fractionation process taking place during partial melting and 2. the strain imposed those chain sequences which connect the unmolten crystals with the arisen during quenching ones.

The crystallinity obtained from heat of fusion is considerably higher than that calculated from density measurements. Attributing to the disordered regions in drawn polyethylene an enthalpy H_{def} which because of the strain of the non-crystallized chain sequences is lower than that of the supercooled melt, H_{am} , the difference $H_{am} - H_{def}$ can be estimated when heat of fusion, density, long period, and specific surface energy are known. One must take into account the systematic deviation of the density measurements of drawn specimens which can produce wrong values of difference $H_{am} - H_{def}$. Dependence of measured values on temperature and time are discussed.

Enthalpy and density show a little increase by annealing at temperatures below 130 °C. In contrary to the observations on single crystals no amount of melting point is found although long period increases considerably. This behaviour may be attributed to the melting process of drawn polyethylen.

Literatur

- 1) Fischer, E. W. und G. Hinrichsen, Kolloid-Z. u. Z. Polymere (im Druck).
- 2) Fischer, E. W. und G. F. Schmidt, Angew. Chemie **15**, 551 (1962).
- 3) Hess, K. und H. Kiessig, Z. Phys. Chemie (A) **193**, 196 (1944).
- 4) Fischer, E. W. und H. Goddar, J. Polymer Sci., Part C (im Druck).
- 5) Bonart, R. und R. Hosemann, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **186**, 16 (1962).
- 6) Olf, H. und A. Peterlin, J. Polymer Sci. **A2**, 587 (1966).
- 7) Beresford, D. R. and H. Bevan, Polymer **5**, 247 (1964).
- 8) Dismore, P. F. and W. O. Statton, private Mitteilung (wird veröffentlicht in J. Polymer Sci.).
- 9) Müller, F. H. und H. Martin, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **172**, 97 (1960).
- 10) Adam, H. und F. H. Müller, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **192**, 29 (1963).
- 11) Kobayashi, K., unveröffentlicht, zitiert nach P. H. Geil, "Polymer Single Crystals" (1963).
- 12) Anderson, F. R., J. Appl. Physics **35**, 64 (1964).
- 13) Hay, I. L. and A. Keller, Nature **204**, 862 (1964).
- 14) Peterlin, A., P. Ingram, and H. Kiho, Makromolek. Chemie **86**, 294 (1965).
- 15) Peterlin, A., J. Polymer Sci. **C9**, 61 (1965).
- 16) Ingram, P., H. Kiho, and A. Peterlin, Polymer **7**, 135 (1966).
- 17) White, T. R., Nature **175**, 895 (1955).
- 18) Ke, B. and A. W. Sisko, J. Polymer Sci. **50**, 87 (1961).
- 19) Holden, W. H., J. Polymer Sci. **C6**, 43 (1963).
- 20) Clampitt, B. H., Anal. Chem. **35**, 577 (1963).
- 21) Gray, A. P. and K. Casey, J. Polymer Sci. **B2**, 381 (1964).
- 22) Mandelkern, L., J. G. Fatou, R. Denison, and J. Justin, J. Polymer Sci. **B3**, 803 (1965).
- 23) Watanabe, N., H. Mizumachi, K. Takamizawa, and T. Oyama, Rep. Prog. Pol. Phys. Jap. **VIII**, 147 (1965).
- 24) Wunderlich, B. and T. Arakawa, J. Polymer Sci. **A2**, 3697 (1964).
- 25) Kardos, J. L., E. Baer, P. H. Geil, and I. L. König, Kolloid-Z. u. Polymere **204**, 1 (1965).
- 26) Posner, A. S., L. Mandelkern, C. R. Worthington, and A. F. Diorio, J. Appl. Phys. **31**, 536 (1960).
- 27) Mandelkern, L., in "Growth and Perfection of Crystals", Edited by R. H. Doremus, B. W. Roberts, and D. Turnbull (New York 1958).
- 28) Anderson, F. R., J. Polymer Sci. **C8**, 275 (1965).
- 29) Olf, H. G. and A. Peterlin, J. Appl. Phys. **35**, 3108 (1964).
- 30) Fischer, E. W. und A. Peterlin, Makromolek. Chemie **74**, 1 (1964).
- 31) Peterlin, A. and G. Meinel, J. Appl. Phys. **36**, 3028 (1965).
- 32) Flory, P. J., C. H. Hoeve, and A. Ciferri, J. Polymer Sci. **34**, 337 (1959).
- 33) Fischer, E. W. und G. Hinrichsen, Polymer **7**, 196 (1966).
- 34) Billmeyer, F. W., J. Appl. Phys. **28**, 1114 (1957).
- 35) Dole, M., J. Chem. Phys. **20**, 781 (1952).
- 36) Wunderlich, B. and M. Dole, J. Polymer Sci. **24**, 201 (1957).
- 37) Fischer, E. W., Faserforschung und Textiltechnik **15**, 545 (1964).
- 38) Chiang, R. and P. J. Flory, J. Americ. Chem. Soc. **83**, 2857 (1961).
- 39) Fischer, E. W. und R. Lorenz, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **189**, 97 (1963).

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. E. W. Fischer und Dr. G. Hinrichsen, Laboratorium für Physik der Hochpolymeren am Institut für physikalische Chemie der Universität, 65 Mainz