

Aus dem Meß- und Prüflaboratorium und dem Rechenzentrum der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

## Eine neue Interpretation der Breitlinien-Kernresonanzspektren von linearem Polyäthylen\*)

Von Klaus Bergmann und Kurt Nawotki

Mit 12 Abbildungen und 4 Tabellen

(Eingegangen am 5. November 1966)

### 1. Einleitung

Breitlinien-Kernresonanzmessungen an Hochpolymeren dienen der Aufklärung ihrer molekularen Bewegungsmechanismen. Auf Grund ihrer stärkeren magnetischen Wechselwirkung besitzen starre Protonen eine breitere Absorptionslinie als bewegliche. Da ein fester Kunststoff bei einer bestimmten Temperatur im allgemeinen sowohl unbewegliche als auch bewegliche Protonen enthält, besitzt sein Spektrum durch Überlagerung verschieden breiter Komponenten eine komplizierte Struktur. Wir haben am Beispiel einiger amorpher Hochpolymerer gezeigt (1), wie man durch eine rechnerische Kurvenanalyse die einzelnen Komponenten („Elementarspektren“) voneinander trennen kann. Man erhält so eine Charakterisierung des Bewegungszustandes der Protonen, die mit den Ergebnissen der klassischen Zweiten-Moment-Methode (2) übereinstimmt.

Im Gegensatz zu den amorphen sind bei den partiell-kristallinen Hochpolymeren auf Grund der sehr dichten Protonenpackung die intermolekularen<sup>1)</sup> zweiten Momente nicht mehr klein gegenüber den intramolekularen. Da nur die intramolekularen, nicht aber die intermolekularen berechenbar sind, versagt die Zweite-Moment-Methode bei diesen Stoffen. Man hat sich dadurch zu helfen gesucht, daß man a) die Halbwertsbreite ( $n$ ) und b) die „beweglichen Anteile“, die man aus einer Linienauftrennung nach *Wilson* und *Pake* (3) gewinnt, als Funktion der Temperatur diskutiert (4–15). Bekanntlich haben *Wilson* und *Pake* (3) das Spektrum von partiell-kristallinen Stoffen in dem Temperatur-

bereich, in dem es Struktur zeigt, in eine breite und eine schmale Komponente zerlegt (Abb. 5), wobei sie der breiten die unbeweglichen und der schmalen die beweglichen Protonen zuordneten. Unter der Annahme, daß die unbeweglichen Protonen sich ausschließlich in den Kristalliten und die beweglichen sich nur in den amorphen Bereichen aufhalten, erhält man jedoch auf diese Weise einen Kristallinitätsgrad, der z. T. beträchtlich von dem mit Hilfe anderer Methoden gefundenen abweicht (Tab. 4).

In dieser Arbeit wenden wir unsere an einigen amorphen Hochpolymeren bewährte Methode der Zerlegung der gemessenen Breitlinienspektren in eine Anzahl von Elementarspektren (1) auch auf das partiell-kristalline lineare Polyäthylen an. Während wir im ersten Falle die einzelnen Elementarspektren den im Makromolekül vorhandenen Protonengruppen ( $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -Gruppe; starr, beweglich) zuordneten, interpretieren wir jetzt die drei verwendeten Elementarspektren (breit, mittel, schmal) durch die folgenden Grundtypen der Bewegung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen:

1. Unbewegliche  $\text{CH}_2$ -Gruppen.
2.  $\text{CH}_2$ -Gruppen, die eine behinderte Rotation um die C—C-Bindung ausführen.
3. Mikrobrownsche Bewegung von  $\text{CH}_2$ -Gruppen.

Es wird angenommen, daß dem ersten Bewegungstyp eine breite Linie, die wir aus Messungen an einer ca. 95% kristallinen Probe gewannen, dem zweiten die von *Andrew* und *Jenks* (16) berechnete, rund 6 Gauß breite Linie und dem dritten eine *Lorentz*sche Linie im Spektrum entsprechen. Die Vernachlässigung der mittleren Linie durch *Wilson* und *Pake* ist wohl hauptsächlich dem Umstand zuzuschreiben, daß sie von der schmalen und breiten Linie stark überlagert wird (Abb. 2) und im Spektrum nur in Ausnahmefällen [verstrecktes (17) und gequollenes Polyäthylen (18) – vgl. auch

\*) Auszugsweise vorgetragen auf der Frühjahrstagung des Regionalverbandes Hessen-Mittelrhein-Saar der Deutschen Physikalischen Gesellschaft e. V. in Mainz am 13. 4. 1966.

<sup>1)</sup> Die Terme „intermolekulare“ und „intramolekulare“ Wechselwirkung sind bei den Hochpolymeren etwas irreführend. Man versteht hierunter die magnetische Wechselwirkung der Protonen, die verschiedenen Gruppen (z. B.  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -Gruppen) angehören, bzw. diejenige innerhalb einer einzelnen Gruppe.

Abb. 10 – sowie Polytetrafluoräthylen<sup>2)</sup> (19)] direkt in Erscheinung tritt. Nach der Einführung der mittleren Komponenten verschwindet erwartungsgemäß die Diskrepanz zwischen den unbeweglichen und den kristallinen Anteilen des Polyäthylens in dem gesamten, der Analyse zugänglichen Temperaturbereich (Tab. 4). Darüber hinaus erhalten wir quantitative Angaben über die Verteilung der CH<sub>2</sub>-Gruppen auf die drei erwähnten Bewegungsmöglichkeiten.

## 2. Die Methode der Spektrenzerlegung

Wir denken uns die Kernresonanz-Spektren<sup>3)</sup> des Polyäthylens zusammengesetzt aus einer breiten, mittleren und schmalen Komponente  $y_b$ ,  $y_m$  und  $y_s$ , deren Anteile  $a_b$ ,  $a_m$  und  $a_s$  seien:

$$y_{\text{ber}} = a_b y_b(x, M) + a_m y_m(x, \beta_m) + a_s y_s(x, \beta_s) \quad [1]$$

mit  $a_b + a_m + a_s = 1$ .

In Gl. [1] bedeutet  $x$  die Feldstärke in G, und  $M$ ,  $\beta_m$  und  $\beta_s$  sind Parameter, die bei der Besprechung der einzelnen Elementarspektren erläutert werden. Zur Analyse der Spektren des Polyäthylens wird zu dem gemessenen Spektrum  $y_{\text{gem}}(x)$  ein nach Gl. [1] berechnetes Spektrum aufgesucht, derart, daß die Summe der Abweichungsquadrate  $\Phi$  ein Minimum wird:

$$\Phi = \sum [y_{\text{gem}}(x_i) - V \cdot y_{\text{ber}}(x_i)]^2 = \text{Minimum} \quad [2]$$

$$x_i = i \cdot 0,5 \text{ G} \quad (i = 1, 2, \dots)$$

( $V$  = Verstärkungsfaktor des Kernresonanz-Spektrometers)

Mit anderen Worten: Aus dem gemessenen Spektrum sollen bei vorgegebenem  $M$  die fünf unabhängigen Parameter  $V$ ,  $a_b$ ,  $a_m$ ,  $\beta_m$  und  $\beta_s$  mittels der Gln. [1] und [2] bestimmt werden.

Bevor wir die Spektrenzerlegung weiter diskutieren, müssen wir uns zunächst mit den drei Elementarspektren  $y_b$ ,  $y_m$  und  $y_s$  näher befassen.

### Die breite Komponente

Um das Spektrum der unbeweglichen CH<sub>2</sub>-Gruppen (breite Komponente) zu berechnen, gehen wir von den folgenden experimentellen Tatsachen aus:

<sup>2)</sup> Auf Grund des großen Volumens der F-Atome ist beim Polytetrafluoräthylen die intermolekulare Wechselwirkung der CF<sub>2</sub>-Gruppen kleiner als die der CH<sub>2</sub>-Gruppen des Polyäthylens. Deshalb überlagern sich die einzelnen Komponenten des Kernresonanzspektrums weniger stark.

<sup>3)</sup> Unter einem Spektrum  $y(x)$  – in (1) als abgeleitetes Spektrum  $y'(x)$  bezeichnet – verstehen wir die halbe Dispersionskurve, die sich durch Mittelwertbildung aus den beiden Kurvenhälften ergibt.

1. Die bei  $< -100$  °C gemessenen (Tief-temperatur-)Spektren von linearem Polyäthylen sind – unabhängig von der Kristallinität und Vorbehandlung der Probe – miteinander identisch.

2. Die bei  $\geq -100$  °C gemessenen Spektren weichen um so mehr von dem Tieftemperaturpektrum ab, je höher die Temperatur und je kleiner die Kristallinität der Probe sind.

Aus 2. folgt, daß die Spektren einer 100% kristallinen Polyäthylen-Probe im gesamten Temperaturbereich bis etwa  $+100$  °C<sup>4)</sup> mit dem Tieftemperaturpektrum identisch sind. Wir schreiben also für das Elementarspektrum der unbeweglichen CH<sub>2</sub>-Gruppen (breite Komponente):

$$y_b = N M^{-2} y_{\text{tief}}; \quad y_{\text{tief}} = f(x/M), \quad [3]$$

wo  $y_{\text{tief}}$  das gemessene Tieftemperaturpektrum von linearem Polyäthylen ist. Der Faktor  $M$  trägt einer schwachen Verschmälerung von  $y_b$  Rechnung, die man auf Grund der Ausdehnung des Kristallgitters in den Spektren einer hochkristallinen Probe bei steigender Temperatur beobachtet.  $N$  bedeutet einen Normierungsfaktor, der bewirkt, daß das Integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y_b dx = 2 \quad [4]$$

wird. (Die Fläche unter der Absorptionslinie ist gleich der Anzahl der Protonen pro CH<sub>2</sub>-Gruppe.) Das Elementarspektrum  $y_b(x)$  für  $M=1$  und der an einer 96% kristallinen Polyäthylen-Probe gemessene Faktor  $M$  sind in Tab. 1a und b wiedergegeben.

Tab. 1a. Das Elementarspektrum der breiten Komponente  $y_b$  für  $M=1$

$x$ [G]	$10^3 \cdot y_b$	$x$ [G]	$10^3 \cdot y_b$	$x$ [G]	$10^3 \cdot y_b$	$x$ [G]	$10^3 \cdot y_b$
0,0	0,0	5,0	10,8	10,0	14,1	15,0	0,3
0,5	1,4	5,5	12,9	10,5	11,4	15,5	0,2
1,0	2,4	6,0	15,3	11,0	9,0	16,0	0,1
1,5	3,0	6,5	17,1	11,5	6,9	16,5	0,0
2,0	3,6	7,0	19,0	12,0	5,0		
2,5	4,2	7,5	19,9	12,5	3,6		
3,0	5,0	8,0	20,2	13,0	2,4		
3,5	5,8	8,5	19,8	13,5	1,6		
4,0	7,0	9,0	18,5	14,0	1,0		
4,5	8,7	9,5	16,6	14,5	0,7		

Tab. 1b. Die Abhängigkeit des Maßstabfaktors  $M$  von der Temperatur

$T$ [°C]	$M$	$T$ [°C]	$M$	$T$ [°C]	$M$
-140	1,000	-60	0,985	+20	0,942
-120	1,000	-40	0,975	40	0,932
-100	1,000	-20	0,965	60	0,920
-80	0,992	0	0,955		

<sup>4)</sup> Beginn des  $\alpha$ -Relaxationsprozesses (14).

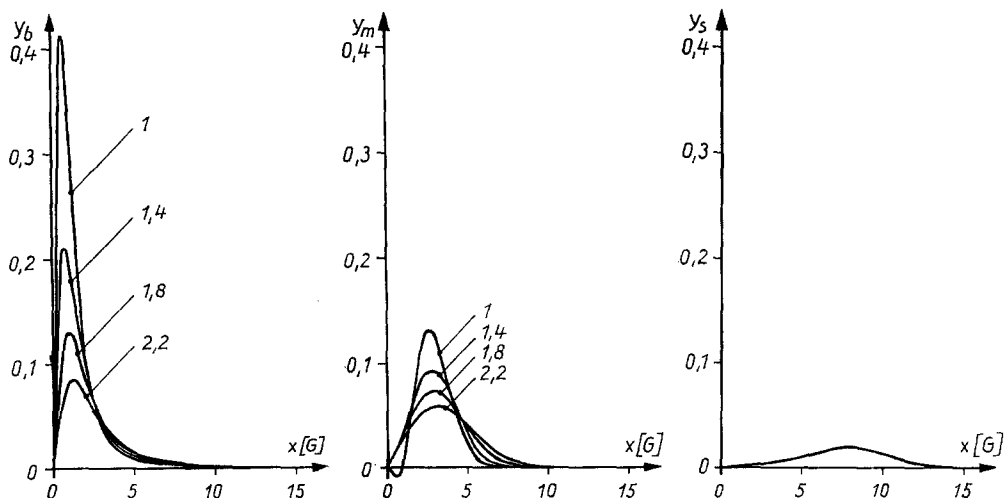


Abb. 1. Die drei Komponenten des Kernresonanzspektrums von linearem Polyäthylen. Die schmale (links) und die mittlere (Mitte) Komponente  $y_s(x, \beta_s)$  und  $y_m(x, \beta_m)$  sind für verschiedene Verbreiterungsparameter  $\beta_s$  bzw.  $\beta_m$  dargestellt. Auf Grund der Normierung ist eine Komponente um so höher, je schmäler sie ist

### Die mittlere Komponente

Das Spektrum der starren  $\text{CH}_2$ -Gruppe wurde von *Pake* berechnet (21). Ausgehend von der Gl. [12] von *Pake* (21), setzen wir  $x = (H - H^*)/2$ ,  $h = H_0 - H^*$ ,  $\beta_m = 2\beta$  und erhalten für die (behindert) rotierende<sup>5)</sup>  $\text{CH}_2$ -Gruppe:

$$y_m = \frac{16}{\sqrt{6}\pi} \cdot \frac{1}{\alpha \beta_m^3} \left\{ \int_{-\alpha}^{+\alpha} \frac{(2x+h) \exp\left[-\frac{2(2x+h)^2}{\beta_m^2}\right] + (2x-h) \exp\left[-\frac{2(2x-h)^2}{\beta_m^2}\right]}{\sqrt{1+\frac{h}{\alpha}}} dh \right\} \quad [5]$$

( $\alpha = 3\mu/2R^3$ ,  $\mu$  = magnetisches Moment des Protons,  $R$  = gegenseitiger Abstand der beiden Protonen in der  $\text{CH}_2$ -Gruppe,  $\beta_m$  = Verbreiterungsparameter,  $h$  = Integrationsvariable.) Für  $\alpha$  benutzen wir den an amorphen Hochpolymeren bestimmten Wert<sup>6)</sup>  $\alpha = (4,0 \pm 0,1) \text{ G}$ , der einem Protonenabstand  $R = (1,74 \pm 0,02) \text{ \AA}$  entspricht<sup>7)</sup>. Die obigen Transformationen ergeben sich dadurch, daß das Elementarspektrum der (um eine Achse senkrecht zur Protonenverbindungsline mit einer Frequenz  $\geq 10^4 \text{ Hz}$ ) rotierenden  $\text{CH}_2$ -Gruppe nur halb so breit wie das der starren ist (22). Da das von den benachbarten Protonen ausgehende Lokalfeld durch die Rotation der  $\text{CH}_2$ -Gruppe

<sup>5)</sup> Eine genaue Definition des Begriffs „behinderte Rotation“ ist bei *Andrew* (20) zu finden.

<sup>6)</sup> Eigene Messung, in Vorbereitung zur Veröffentlichung.

<sup>7)</sup>  $R$  stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von *Gutowsky* u. Mitarb. (23) an 1,2-Dichloräthan gefundenen Wert  $(1,70 \pm 0,02) \text{ \AA}$  überein.

nicht geändert wird, muß  $\beta$  in der oben angegebenen Weise transformiert werden. Das Elementarspektrum  $y_m$  ist ebenfalls normiert, d. h. es gilt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} y_m dx = 2. \quad [6]$$

### Die schmale Komponente

Die schmale Komponente im Polyäthylen-Spektrum können wir versuchsweise durch eine normierte *Gauß*-Kurve

$$y_s = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{x}{\beta_s^2} \exp\left(-\frac{x^2}{2\beta_s^2}\right) \quad [7]$$

oder durch eine normierte *Lorentz*-Kurve

$$y_s = \frac{4\beta_s x}{\pi(\beta_s^2 + x^2)^2} \quad [8]$$

darstellen. Der Zusammenhang zwischen dem  $\beta$ -Wert und der Abszisse des Maximums (halbe Wendepunktsbreite der Absorptionslinie) ist im Falle der *Gauß*-Kurve  $x_{\max} = \beta_s$  und im Falle der *Lorentz*-Kurve  $x_{\max} = \beta_s/\sqrt{3}$ . Das Experiment und logische Gründe sprechen für die *Lorentz*-Kurve (vgl. Abschn. 5).

In Abb. 1 sind die drei Elementarspektren des Polyäthylens dargestellt. Man erkennt, wie sich die maximale Höhe von  $y_m$  und besonders von  $y_s$  bei Verkleinerung des Verbreiterungsparameters – was einer Tempera-

turerhöhung des Polymeren entspricht – vergrößert, so daß die invariable breite Komponente  $y_b$  dagegen immer unscheinbarer wird. Gerade dies wird an den bei höherer Temperatur gemessenen Polyäthylen-Spektren beobachtet (vgl. Abb. 2). Während jedoch in Abb. 1 alle Spektren das gleiche Gewicht besitzen, ist bei den Spektren von linearem Polyäthylen wegen des Überwiegens der unbeweglichen Anteile die breite gegenüber der mittleren und schmalen Komponente begünstigt (Abb. 2).

Die Zerlegung der gemessenen Spektren des Polyäthylens in die Elementarspektren haben wir mit Hilfe der elektronischen Rechenanlage IBM 7090 auf folgende Weise ausgeführt: Im Speicher der Rechenanlage sind das nach Gl. [5] berechnete Elementarspektrum  $y_m$  für diskrete Werte von  $\beta_m$  und die nach Gl. [3] berechnete breite Komponente  $y_b$  eingespeichert. Für Zwischenwerte von  $\beta_m$  kann die Maschine durch Interpolation die zugehörigen Elementarspektren berechnen.  $y_s$  ist durch Gl. [8] gegeben.

Für die Analyse des Spektrums werden die zu den Abszissen  $x_i = i \cdot 0,5$  G ( $i = 1, 2, \dots$ ) gehörigen Ordinaten der Meßkurven abgelesen und in die Rechenanlage eingegeben. Die Maschine vergleicht nun die Mittelwerte  $y_{gem}(x_i) = 1/2 \cdot [y_{gem}(x_i) + y_{gem}(-x_i)]$  für alle halbzahlgigen  $x$ -Werte mit den nach Gl. [1] berechneten Spektren. Diese erhält man, indem man zunächst für die unbekannt Parameter Schätzwerte einsetzt und damit ein Spektrum synthetisiert. Im allgemeinen ist die Übereinstimmung anfangs schlecht. Nach dem Iterationsverfahren von *Marquardt* (24) werden die Parameter solange schrittweise systematisch abgeändert, bis die Abweichung zwischen der berechneten und der gemessenen Kurve gemäß Gl. [2] so klein wie möglich ist. In allen Fällen erhalten wir auf diese Weise eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Spektren (vgl. Abb. 2). Die Rechenzeit beträgt  $1/2$  bis 1 min pro Spektrum.

### 3. Die Apparatur

Die Spektren wurden mit einem Kerninduktionsspektrographen der Firma Trüb, Täuber & Co., Zürich, aufgenommen (25). Das Instrument arbeitet mit einem Permanentmagneten der Feldstärke von rund 6000 G bei einer Resonanzfrequenz von 25 MHz. Die stabförmige oder in ein Glasrohr (innerer Durchmesser 5,5 mm) eingeschlossene Probe wurde im untersuchten Temperaturbereich mit einem gekühlten bzw. erwärmten Stickstoffstrom temperiert.

Zur formgetreuen Aufnahme der Spektren bei einem möglichst hohen Signal/Rausch-Verhältnis haben wir die folgenden Regeln beachtet:

1. Die Senderamplitude wird so groß gewählt, daß das Signal gerade noch nicht gesättigt ist. Bei einem aus einer breiten und einer schmalen Linie bestehenden Spektrum wird auf die zuerst gesättigte Linie geachtet.

2. Die Modulationsamplitude  $H_{mod}$  wird bei den Spektren, die eine schmale Komponente besitzen, so gewählt, daß diese um weniger als 3% verbreitert wird. Wenn  $\delta x_s$  die Wendepunktsbreite der schmalen Komponente ist, dann hielten wir die Bedingung ein<sup>8)</sup>:

$$H_{mod} \leq \frac{1}{5} \delta x_s \leq \frac{2}{5\sqrt{3}} \beta_s = 0,23 \beta_s. \quad [9]$$

Jedoch konnten wir wegen des kleinen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht unter  $H_{mod} = 0,3$  G gehen. Infolgedessen sind einige Spektren übermoduliert (markiert in Abb. 4).

Aus Tab. 2 ist ersichtlich, daß eine zu große Modulationsamplitude die Spektrenzerlegung erheblich verfälschen kann. In Tab. 2 ist die höchstzulässige Modulationsamplitude nach Gl. [9] gleich 0,3 G. Bei nicht

Tab. 2. Die Abhängigkeit der Spektrenparameter von der Modulationsamplitude  $H_{mod}$ . Probe B (vgl. Abschn. 4), 22°C

$H_{mod}$ [G]	0,3	0,7	1	1,5
$\beta_s$ [G]	1,3	1,7	2,0	2,7
$\beta_m$ [G]	1,0	0,9	—	—
$a_s$	0,10	0,13	0,19	0,27
$a_m$	0,04	0,02	0,01	0,00
$a_b$	0,86	0,85	0,80	0,73

zu starker Übermodulation wird die schmale auf Kosten der mittleren Komponente betont, während die breite unverändert bleibt.

Die Spektren, die keine schmale Komponente besitzen, haben wir mit einer Amplitude von 0,8 G moduliert.

3. Die Zeitkonstante  $\tau$  der Signalverstärkung genügt der Bedingung<sup>9)</sup>

$$\tau \cdot v \leq \frac{1}{10} \delta x_s \quad [10]$$

( $v$  = Sweep-Geschwindigkeit des Magnetfeldes in  $G \cdot s^{-1}$ )

Eine Zeitkonstante, die der Gl. [10] gehorcht, vermeidet eine (unsymmetrische) Verzerrung der Spektren.

4. Auf eine genaue Einstellung der Phase des Signals ist besonders zu achten, da andernfalls die zentrale Partie der Spektren – besonders bei tiefen Temperaturen – verfälscht wird<sup>10)</sup>. Wir haben nur solche Spektren ausgewertet, bei denen sich die linke und rechte Kurvenhälfte zur Deckung bringen lassen, d. h. es gilt  $y(x) = -y(-x)$ .

Die  $T_1$ -Messungen haben wir nach dem Spin-Echo-Verfahren (27, 28) mit Hilfe des Kernspinresonanz-Impulsspektrometers der Firma Bruker-Physik AG ausgeführt. In dem angewandten  $180^\circ/90^\circ$ -Impulsprogramm war der  $180^\circ$ -Impuls  $4 \mu\text{sec}$  breit. Die Totzeit des Empfängers betrug  $5 \mu\text{sec}$ .

<sup>8)</sup> Eigene, unveröffentlichte Messungen.

<sup>9)</sup> Bloch, Hansen und Packard (26) finden  $\tau v \leq \frac{1}{6} \delta x_s$

für den Fall, daß das zweite Moment der Linie um nicht mehr als 0,5% vom wahren Wert abweicht.

<sup>10)</sup> Voraussetzung für einen Phasenabgleich sind: a) exakt linearer Feldsweep; b) präzise Zentrierung des Probenkopfes in der Modulationspule.

#### 4. Die untersuchten Proben

Es wurden vier aus der Schmelze und zwei aus der Lösung kristallisierte Proben des linearen Polyäthylens ©Lupolen 6011<sup>11)</sup> untersucht. Die einzelnen Proben wurden wie folgt behandelt:

*Probe A*<sup>12)</sup>. Unter einem Druck von 2950 at bei 190 °C isotherm kristallisiert. Die Kristallinität der Probe war unbeabsichtigt dadurch etwas herabgesetzt, daß die äußeren Partien des Stabes (Durchmesser 7 mm) im Stickstoffstrom kurzzeitig über den Schmelzpunkt erhitzt wurden. Dichte  $\rho = 0,985 \text{ gm}^{-3}$ , Kristallinität<sup>13)</sup>  $k_1 = 0,94$ .

*Probe B*. Aus der Schmelze abgekühlt und 24 h bei 126 °C im Vakuum getempert. Stab, Durchmesser 7 mm;  $\rho = 0,9695 \text{ gm}^{-3}$ ,  $k_1 = 0,82$ .

*Probe C*. Etwa 0,15 mm dicker Film, auf Aluminiumfolie in Heptan von -80 °C abgeschreckt. 16 h bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Film zur Messung im Probierrohrchen aufgerollt,  $\rho = 0,9432 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $k_1 = 0,63$ .

*Probe D*. Aus der Schmelze abgekühlte und 24 h bei 126 °C im Vakuum getemperte 1 mm dicke Plättchen unter CCl<sub>4</sub>-Überschuß [Merck, p. a.<sup>14)</sup>] im abgeschmolzenen Glasrohrchen 1 Woche bei 50 °C gelagert (CCl<sub>4</sub>-Aufnahme: 15 Gewichtsprozent). Im offenen, durch Trockenmittel von der Außenwelt abgeschlossenen Probenrohrchen unter CCl<sub>4</sub>-Überschuß gemessen.

*Probe E*<sup>15)</sup>. Aus 0,1%iger m-Xylol-Lösung bei 78 °C isotherm auskristallisiert, mit Methanol gewaschen und 48 h im Vakuum bei 50 °C getrocknet. Durch Röntgenmessungen wurde sichergestellt, daß die Einkristalle keine Vorzugsrichtung besaßen.

*Probe F*. Vorbehandlung wie Probe E, jedoch unter CCl<sub>4</sub>-Überschuß 3 Tage bei 80 °C im abgeschmolzenen Glasrohrchen gelagert. Im offenen, durch Trockenmittel von der Außenwelt abgeschlossenen Probenrohrchen unter CCl<sub>4</sub>-Überschuß gemessen.

#### 5. Ergebnisse und Diskussion

Zunächst haben wir an einigen Spektren der Probe C die Frage geklärt, durch welche Kombination der Elementarspektren sich die beste Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Spektren gemäß Gl. [2] erzielen läßt. In Tab. 3 erkennt man an der großen Fehlerquadratsumme  $\Phi$ , daß man ohne die mittlere Komponente bei der Analyse nicht auskommt. Dagegen erhält man bei Berücksichtigung der mittleren Komponente eine bessere Anpassung, wobei die Resultate - besonders bei den höheren Temperaturen - klar für die *Lorentz*- und gegen die *Gauß*-Kurve sprechen. Dieser Sachverhalt ist insofern verständlich, als man

allgemein die Wechselwirkung unbeweglicher Kernspins durch *Gauß*-Kurven und die stark beweglicher (wie sie in Polyäthylen bei höheren Temperaturen zweifelsohne vorliegen) durch *Lorentz*-Kurven charakterisiert (30, 31).

Tab. 3. Die Auswertung der Spektren von Probe C mit/ohne breite (*b*), mittlere (*m*) und schmale Komponente (*s* = *Lorentz*-Linie, *S* = *Gauß*-Linie). Die kleinste Fehlerquadratsumme  $\Phi$  ergibt sich für die Kombination *b, m, s*

<i>b</i>	<i>m</i>	<i>s</i>	<i>S</i>	<i>T</i> , °C	$\Phi$
+	-	+	-	-20	123
				0	178
				+20	465
+	-	-	+	-20	772
				0	1223
				+20	2418
+	+	+	-	-20	17
				0	31
				+20	71
				32	58
+	+	-	+	40	60
				-20	23
				0	93
				+20	186
+	+	-	+	32	222
				40	285

Während bei der (behinderten) Rotation die magnetische Wechselwirkung der beiden Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppe nur so weit herabgesetzt wird, daß das zweite Moment auf ein Viertel des starren Wertes absinkt (22), verschwindet diese nahezu völlig, wenn die Rotationsachse selbst noch Bewegungen ausführt, in deren Verlauf sie innerhalb von 10<sup>-4</sup> sec alle möglichen Orientierungen im Raum einnimmt (15). Die beiden Protonen der Gruppe verhalten sich dann praktisch wie zwei einzelne Protonen. Ihre Beweglichkeit [„mikrobrownsche Bewegung“ (32)] ist jedoch noch wesentlich kleiner als die der Protonen von Flüssigkeiten, deren Wendepunktsbreite um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als die der schmalen Komponente des Polyäthylens ist.

Die Spektrenzerlegung setzt die Bestimmung von fünf Unbekannten der Gl. [1] voraus. Sie führt nur in den Fällen zu eindeutigen Ergebnissen, in denen sich das gemessene Spektrum deutlich von der breiten Komponente  $y_b$  unterscheidet. Als Faustregel gilt, daß eine Analyse möglich ist, sobald die Fläche des Spektrums rund 20% größer ist als die des auf gleiche Höhe reduzierten Tieftemperaturpektrums (vgl. z. B. Abb. 2, Probe A bei +20 und -100 °C).

<sup>11)</sup> © = Registriertes Warenzeichen der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG, Ludwigshafen am Rhein.

<sup>12)</sup> Die Probe A wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. Illers zur Verfügung gestellt.

<sup>13)</sup> Berechnet aus der Dichte gemäß (29)

$$k_1 = (1,165 - \rho^{-1})/0,160.$$

<sup>14)</sup> Eine schmale Komponente auf Grund protonenhaltiger Verunreinigungen war im Spektrum nicht nachweisbar.

<sup>15)</sup> Wir danken Herrn Dr. Hendus für die Überlassung der Probe.

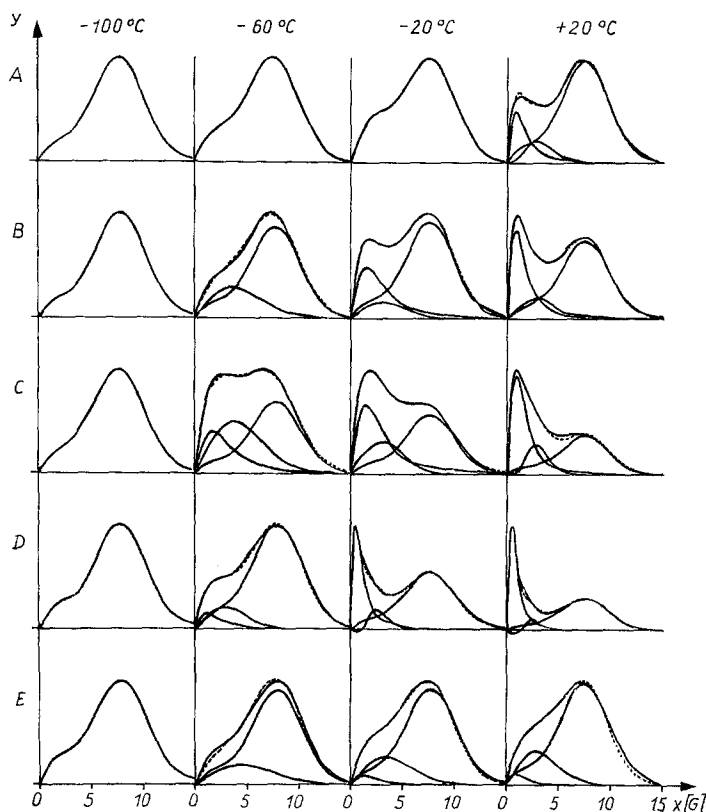


Abb. 2. Die Kernresonanzspektren von linearem Polyäthylen und ihre rechnerische Zerlegung (—) in die schmale, mittlere und breite Komponente. Gemessene (—) und nach Gl. [1] berechnete (---) Spektren. Zur Probenbezeichnung vgl. Abschn. 4

In Abb. 2 sind die bei 4 äquidistanten Temperaturen gemessenen (—) und berechneten (---) Spektren sowie deren Komponenten (—) für die Proben A bis E dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung ist – wie man sieht – fast in allen Fällen ausgezeichnet.

Damit ein sinnvoller Vergleich der Spektren möglich ist, haben wir diese in Abb. 2 auf gleiche Maximalhöhe gebracht. Dadurch erhalten die Spektren etwa dasselbe Aussehen, wie sie vom Spektrographen registriert werden. Die Fläche unter den Absorptionskurven (integriertes Spektrum) ist jedoch für die einzelnen Spektren der Abb. 2 verschieden groß. Die drei Spektren der Probe C bei  $-60$ ,  $-20$  und  $+20$  °C haben wir in Abb. 3 nochmals, diesmal in „naturgetreuem“ Maßstab, zusammen mit den flächengleichen Absorptionskurven  $Y(x)$  dargestellt. Man kann jetzt besser als in Abb. 2 erkennen, daß die breite Komponente bei steigender Temperatur beinahe unverändert bleibt, während sich die mittlere und besonders die schmale Komponente in ihrer Form so verändern, wie es nach Abb. 1 einer Verkleinerung der  $\beta$ -Werte entspricht. Den Absorptionskurven entnimmt man die angenäherte Konstanz der unbeweglichen Anteile  $a_b$ , die gleich dem

Verhältnis der Fläche unter der breiten Komponente zu der der Gesamtkurve ist.

Die mittels der Spektrenzerlegung erhaltenen Anteil- und Verbreiterungsparameter der Proben B bis E<sup>16)</sup> sind als Funktion der Temperatur in Abb. 4 aufgetragen. In der untersten Reihe befinden sich die  $\Phi$ -Werte der einzelnen Spektren, die um so größer sind, je kleiner das Signal-Rausch-Verhältnis der Spektren ist. Besonders markiert sind in Abb. 4 diejenigen Fälle, in denen a) der Parameter  $\beta_s$  (und damit laut Tab. 2 auch die Parameter  $a_m$  und  $a_s$ ) auf Grund einer Übermodulation gefälscht (●) und b) die Zahl der Variablen durch Festhalten eines Parameters (●) eingeschränkt ist.

Wie man in Abb. 4 erkennt, sind die unbeweglichen Anteile  $a_b$  – soweit meßbar – nur wenig temperaturunabhängig. Sie stimmen innerhalb der Fehlergrenzen ( $\pm 0,02$ ) mit den aus unabhängigen Messungen gefundenen kristallinen Anteilen  $k_1$  und  $k_2$  überein (Tab. 4). Es sind  $k_1$  die aus der Dichte<sup>17)</sup> und  $k_2$  die aus kalorimetrischen Messungen (29) ermittelten kristallinen Anteile. Im Gegensatz zu unseren  $a_b$ -Werten sind die nach der

<sup>16)</sup> Die Probe A konnte ihrer hohen Kristallinität wegen nur bei  $+20$  und  $40$  °C analysiert werden.

<sup>17)</sup> Vgl. Fußnote 2 in Abschnitt 4.

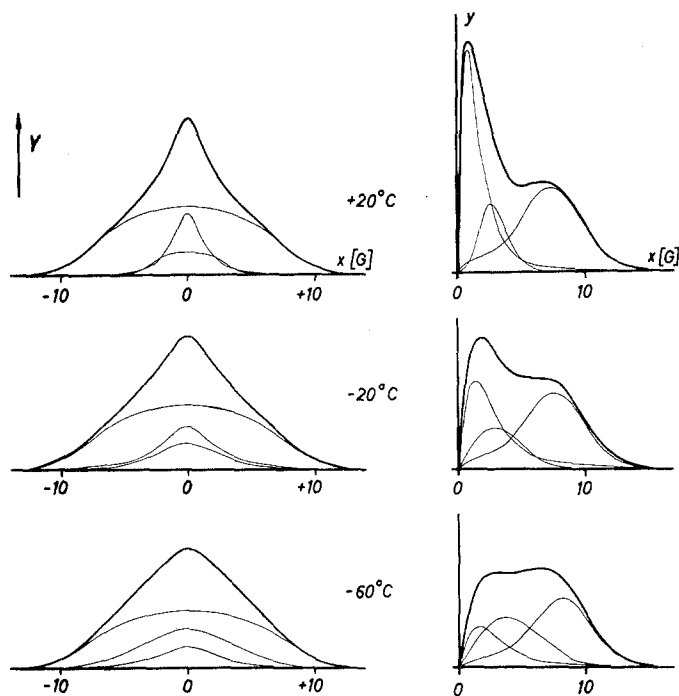


Abb. 3. Flächenegleiche Wiedergabe der Absorptionskurven  $Y(x)$  und deren 1. Ableitungen („Spektren“) von Probe C bei  $-60$ ,  $-20$  und  $+20$  °C

Methode von *Wilson* und *Pake* (3) bestimmten „unbeweglichen Anteile“  $u$  wesentlich größer als die  $k$ -Werte und überdies bei Probe C stark temperaturabhängig (Tab. 4).

Komponente. Durch Vergleich der Abb. 5 und 2 (Probe C,  $-20$  °C) erkennt man, daß im Gegensatz zu unserer Auswertung bei der *Wilson* und *Pakeschen* Methode a) die

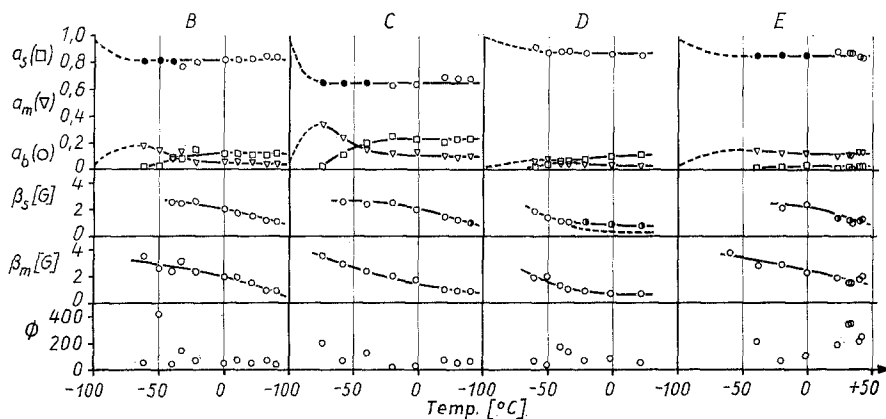


Abb. 4. Die aus der Analyse der Kernresonanzspektren der Proben B bis E gewonnenen Parameter als Funktion der Temperatur. ( $\beta_m$ ,  $\beta_s$  = Verbreiterungsparameter der mittleren und schmalen Komponente;  $a_b$ ,  $a_m$ ,  $a_s$  = Anteile der breiten, mittleren und schmalen Komponente;  $\Phi$  = Maß für die Abweichung zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum,  $\circ$  = schmale Komponente übermoduliert,  $\bullet$  = Parameter  $a_b$  festgehalten)

Das Versagen der Spektrenzerlegung nach *Wilson* und *Pake* (3) beruht hauptsächlich auf der Vernachlässigung der mittleren Komponente. Dies wird deutlich aus Abb. 5, in der das bei  $-20$  °C gemessene Spektrum der Probe C nach der Methode von *Wilson* und *Pake* analysiert ist: Die breite Komponente wird geradlinig durch den Ursprung fortgesetzt; die schmale Komponente ergibt sich aus der Differenz Spektrum minus breite

mittlere Komponente unberücksichtigt bleibt, b) die schmale Komponente zu schnell zur Abszissenachse abfällt und c) die breite Komponente geradlinig durch den Ursprung läuft. Auf Grund dieser Diskrepanzen erhält man nach *Wilson* und *Pake* im allgemeinen einen zu kleinen beweglichen Anteil.

Unterhalb des der Analyse zugänglichen Temperaturbereiches steigt  $a_b$  auf eins an (gestrichelte Kurve in Abb. 4). Unterhalb

Tab. 4. Vergleich der unbeweglichen Anteile  $a_b$  und  $u$  [nach Wilson und Pake (3)] miteinander und mit den aus Dichte- und kalorimetrischen Messungen bestimmten Kristallinitäten  $k_1$  und  $k_2$

Probe	$T, ^\circ\text{C}$	$a_b$	$u$	$k_1$	$k_2$
A	+22	0,91	0,97	0,94	—
	40	0,92	0,95		
B	-33	0,77	0,97	0,82	0,83
	-21	0,80	0,96		
	-10	0,79	0,95		
	0	0,82	0,95		
	+10	0,84	0,94		
	22	0,85	0,93		
C	40	0,84	0,93	0,63	0,66
	-58	0,60	0,95		
	-39	(0,55)	0,91		
	-20	0,63	0,87		
	-2	0,64	0,86		
	+20	0,69	0,84		
D	40	0,67	0,80	—	—
	-50	0,88	0,97		
	-40	0,90	0,95		
	-21	0,88	0,93		
	-1	0,87	0,92		
E	+22	0,86	0,92	—	0,84
	+23	0,89	0,97		
	33	0,88	0,96		
F	41	0,84	0,96	—	—
	-40	0,89	0,97		
	-18	0,89	0,96		
	-1	0,89	0,95		
	+23	0,90	0,95		

von ca.  $-100^\circ\text{C}$  sind nämlich alle Molekularbewegungen eingefroren. Die Spektren bestehen daher nur noch aus der breiten Komponente, die die unbeweglichen  $\text{CH}_2$ -Gruppen repräsentiert.

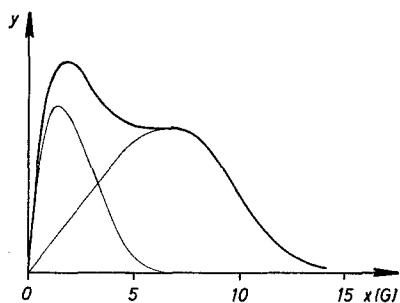


Abb. 5. Die Zerlegung des Kernresonanzspektrums der Probe C bei  $-20^\circ\text{C}$  nach Wilson und Pake (3)

Das Einsetzen der Molekularbewegungen bei  $-100^\circ\text{C}$  ist auch am Abfall des zweiten Momentes bei dieser Temperatur zu erkennen (Abb. 6)<sup>18)</sup>. Die Stufe ist um so ausgeprägter,

<sup>18)</sup> Auch dielektrische Messungen ergeben bei  $10^4$  Hz und  $-100^\circ\text{C}$  ein Verlustfaktormaximum. Aus frequenzabhängigen Messungen finden wir eine Aktivierungsenergie von 11 kcal/mol für den  $\gamma$ -Relaxationsprozeß.

je größer die Anzahl der beweglichen  $\text{CH}_2$ -Gruppen, d. h. je kleiner die Kristallinität der Probe ist.

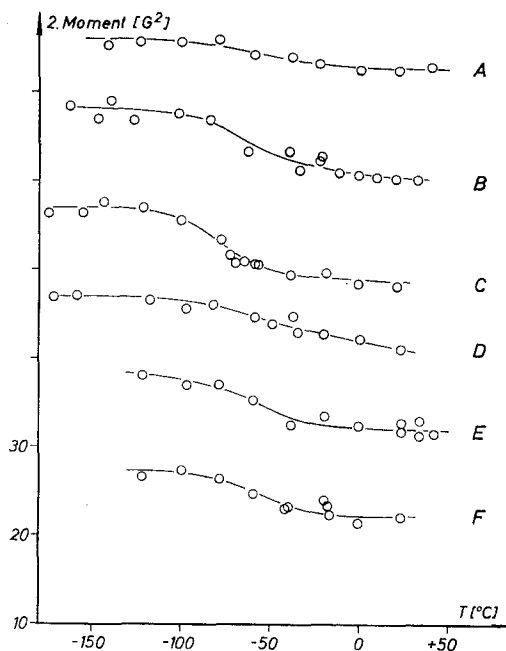


Abb. 6. Die zweiten Momente der Proben A bis F als Funktion der Temperatur. Die Kurven E, D, C ... sind um jeweils  $10 \text{ G}^2$  nach oben verschoben. Zur Probenbezeichnung vgl. Abschn. 4

Aus der Temperaturabhängigkeit der Parameter  $a_m$  und  $a_s$  (Abb. 4) läßt sich dies ablesen: Bei  $-100^\circ\text{C}$  taut die behinderte Rotation der  $\text{CH}_2$ -Gruppen auf ( $\gamma$ -Prozeß<sup>19)</sup>). Zuerst rotieren einige wenige Gruppen; im Temperaturbereich zwischen  $-80$  und  $-60^\circ\text{C}$ , wo die  $a_m$ -Kurve ihr Maximum erreicht, führen dagegen alle nicht kristallinen  $\text{CH}_2$ -Gruppen eine behinderte Rotation aus. Gleichzeitig wird die Bewegung dadurch intensiviert, daß die mikrobrownschen Bewegungen von Kettensegmenten einsetzen ( $a_s > 0$ ,  $\beta$ -Prozeß). Die Zahl der daran teilnehmenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen nimmt mit der Temperatur auf Kosten der rotierenden Gruppen weiter zu. Doch wird schon zwischen  $-20$  und  $0^\circ\text{C}$  ein Grenzwert für  $a_s$  erreicht, der nicht überschritten wird. Offenbar wird die Bewegung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen dadurch eingeschränkt, daß nicht alle Gruppen in der Lage sind, eine mikrobrownsche Bewegung auszuführen. Bei den aus der Schmelze kristallisierten Proben B und C

<sup>19)</sup> Modelle für den  $\gamma$ -Prozeß wurden von Schatzki (33, 34) („Kurbelwellenbewegung“) und von Pechhold, Blasenbrey und Woerner (35) („Doppelkinkenmechanismus“) vorgeschlagen.



beispielsweise können nur rund 70% der nichtkristallinen  $\text{CH}_2$ -Gruppen an der mikrobrownschen Bewegung teilnehmen.

Für die Existenz der nichtkristallinen  $\text{CH}_2$ -Gruppen, die keine mikrobrownsche Bewegung ausführen können, sind zwei Möglichkeiten denkbar:

a)  $\text{CH}_2$ -Gruppen, die Kristalldefekten angehören und dadurch nur eine beschränkte Bewegungsmöglichkeit besitzen.

b)  $\text{CH}_2$ -Gruppen, die den Grenzschichten (36, 37) zwischen den kristallinen und amorphen Bereichen<sup>20)</sup> angehören (Abb. 7).

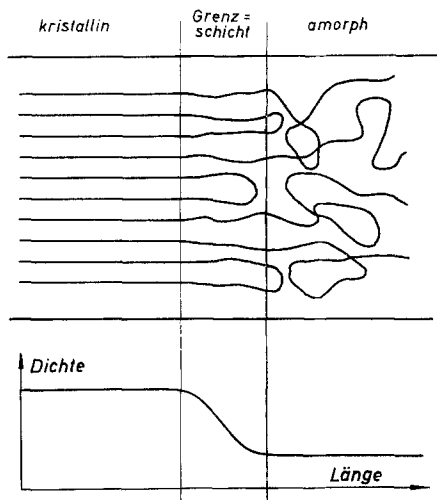


Abb. 7. Dreiphasenmodell des Polyäthylens [nach (36, 37)]. Zwischen den kristallinen und amorphen Bereichen liegt eine Grenzschicht, in der die Dichte kontinuierlich abfällt

Die Möglichkeit a) scheidet jedoch auf Grund folgender Versuche aus. Wir haben die Probe B mit 90%iger Salpetersäure bei 80 °C behandelt (38–40) und fanden, daß sich fast alle beweglichen  $\text{CH}_2$ -Gruppen auf diese Weise entfernen lassen. Das nach einer 32-stündigen Behandlungsdauer bei Raumtemperatur gemessene Spektrum ist in Abb. 8 zu sehen. Seine Auswertung zeigt, daß die Probe 99% unbewegliche und 1% bewegliche Anteile besitzt ( $a_b = 0,99$ ,  $a_s = 0,01$ ). Letztere dürften in der Hauptsache mit den bei der Säurebehandlung eingeführten  $\text{COOH}$ -Gruppen (38) identisch sein. Da die Salpetersäure die nichtkristallinen Anteile des Polyäthylens löst, bevor sie die kristallinen angreift (40), ist erwiesen, daß alle mit der Kernresonanzmessung erfaßbaren beweg-

<sup>20)</sup> Unter der amorphen Phase verstehen wir die Summe aller völlig ungeordneten Segmente, also derjenigen  $\text{CH}_2$ -Gruppen, die eine mikrobrownsche Bewegung ausführen können.

lichen Protonen sich außerhalb der Kristallite befinden. Das Fehlen der beweglichen Anteile bei der  $\text{HNO}_3$ -behandelten Probe läßt sich auch aus der Abwesenheit der bei -100 °C beginnenden Zweiten-Moment-Stufe erkennen (40).

Auch die Spektren der Probe D, welche durch Quellung mit Tetrachlorkohlenstoff aus der Probe B hervorgegangen ist, weisen darauf hin, daß die nichtkristalline Phase nicht einheitlich ist. Durch die Quellung wachsen nämlich überraschenderweise die unbeweglichen Anteile  $a_b$  von im Mittel 0,82 auf 0,88 an. Da ein Anwachsen der Kristallinität bei dieser Probe ausgeschlossen ist, deuten wir diese Erscheinung durch die Möglichkeit b), indem wir einmal annehmen, daß das Lösungsmittel vorwiegend in die amorphen Bereiche eindringt; zum anderen soll durch die Quellung der amorphen Bereiche auf

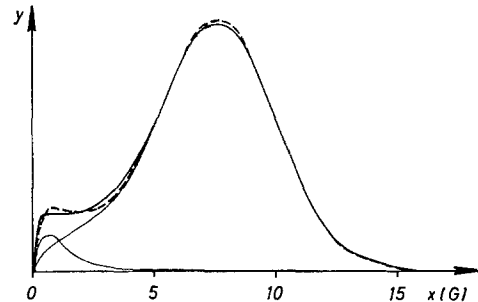


Abb. 8. Das Spektrum der Probe B nach einer 32-stündigen Behandlung mit 90%  $\text{HNO}_3$  bei 80 °C, gemessen bei 23 °C. Die beweglichen Anteile werden von 18 auf 1% reduziert. Linierung wie Abb. 2

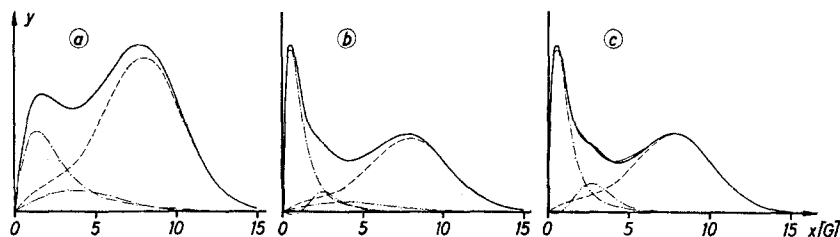
Grund einer gewissen Verspannung ein Teil der Segmente an seiner mikrobrownschen Bewegung behindert werden.

Wir wollen die Zunahme der unbeweglichen Anteile durch die Quellung an einem Beispiel erläutern. Wir gehen von dem (hypothetischen) Spektrum a der Abb. 9 einer 82% kristallinen Probe aus, welche 6% der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in den Grenzschichten und 12% in den amorphen Bereichen enthalte. Seine Parameter sind in Tab. 5 angegeben.

Tab. 5. Die Parameter der Abb. 9 ( $M = 1$ )

Spektrum	a	b	c
$a_b$	0,820	0,820	0,857
$a_m$	0,060	0,060	0
$a'_m$	0	0,030	0,053
$a_s$	0,120	0,090	0,090
$\beta_m$	3,00	3,00	—
$\beta'_m$	—	0,90	1,04
$\beta_s$	2,40	1,00	1,00

Abb. 9. Beispiel zur Deutung der scheinbaren Erhöhung der unbeweglichen Anteile  $a_b$  durch das Quellen des Polyäthylens. Erklärung im Text



Durch das Eindringen des Quellmittels in die amorphen Bereiche spaltet gemäß der zweiten Annahme die schmale Komponente des Spektrums a in die schmale und mittlere Komponente (---) des Spektrums b auf. Zusammen mit der mittleren Komponente (-·-·-) der nicht gequollenen Grenzschichten besitzt das Spektrum b zwei mittlere Komponenten. Bei der Analyse des Spektrums b nach unserem Auswerteverfahren wird jedoch nur ein  $\beta_m$ -Wert berücksichtigt. Infolgedessen wird die Komponente (-·-·-) etwa zur Hälfte zur Komponente (---) und zur Hälfte zur Komponente (-·-·-) des Spektrums c dazugerechnet. Dadurch erhöht sich der  $a_b$ -Wert von 0,82 auf 0,86. Trotz der Vereinfachung weicht das Dreikomponentenspektrum (—) nur geringfügig von dem Vierkomponentenspektrum (—) ab.

Die Verbreiterungsparameter  $\beta_s$  und  $\beta_m$  fallen mit steigender Temperatur (Abb. 4) ab, entsprechend der Abnahme der intermolekularen Wechselwirkung der Protonen. Vergleichen wir den Verbreiterungsparameter  $\beta_m$  des Polyäthylens mit den Verbreiterungsparametern der Polymethacrylsäureester (1), dann ergeben sich die folgenden Unterschiede:

a) Während bei den Polymethacrylsäureestern das intermolekulare zweite Moment wesentlich kleiner als das intramolekulare ist, sind die Verhältnisse auf Grund der besonders großen Protonenpackungsdichte beim Polyäthylen gerade umgekehrt. Für die rotierende  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Proben B und C gilt beispielsweise unterhalb von  $-10^\circ\text{C}$ : intermolekulares zweites Moment  $= \beta_m^2 \geq$  intramolekulares zweites Moment  $= \alpha^2/5 = 3,2 \text{ G}^2$ . Für die starre  $\text{CH}_2$ -Gruppe gilt dasselbe; andernfalls müßte die breite Komponente  $y_b$  des Polyäthylenspektrums mit dem Elementarspektrum der starren  $\text{CH}_2$ -Gruppen (21) identisch sein. Das Überwiegen der intermolekularen Wechselwirkung ist auch – wie schon in der Einleitung betont – dafür verantwortlich, daß die Zweite-Moment-Methode (2) beim Polyäthylen versagt.

b) Die Temperaturkoeffizienten  $d\beta_m/dT$  der Proben B und C sind ungefähr zehnmal größer als die Temperaturkoeffizienten  $d\beta/dT$  der sekundären Relaxationsprozesse der Polymethacrylsäureester. Im Unterschied zu den Polymethacrylsäureestern, deren Seitenketten bei starrer Hauptkette beweglich sind, findet die Bewegung des Polyäthylens direkt in der Hauptkette statt. Innerhalb der nicht-kristallinen Bereiche des Polyäthylens werden dadurch die Lokalfelder stärker temperaturabhängig als bei den Vergleichssubstanzen.

Durch die Quellung des Polyäthylens mit Tetrachlorkohlenstoff werden die amorphen Bereiche aufgelockert. Hierdurch resultiert eine Verkleinerung der  $\beta$ -Werte bei Probe D.

Gegenüber den aus der Schmelze kristallisierten Proben nimmt die aus Lösung kristallisierte Probe E eine Sonderstellung ein. Obwohl die Proben B und E sich in ihrer Kristallinität ( $a_b$ -Werte) und ihren  $\beta$ -Werten kaum unterscheiden, ist die schmale Spektralkomponente bei Probe E wesentlich schwächer als bei Probe B, während die mittlere Komponente viel stärker ist. Tatsächlich ist die schmale Komponente der Probe E ohne unser Auswerteverfahren gar nicht zu erkennen. Erst nach Lösungsmittelzugabe tritt sie neben der mittleren Komponente direkt in Erscheinung (Abb. 10). Leider lassen sich die Spektren der gequollenen Ein-

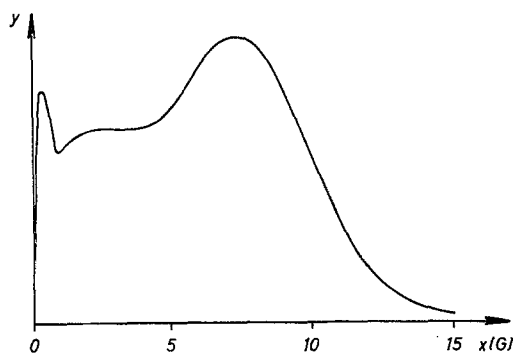


Abb. 10. Das Spektrum der mit  $\text{CCl}_4$  gequollenen „Einkristalle“ bei  $-20^\circ\text{C}$  läßt auf Grund der kleinen  $\beta$ -Werte der mittleren und schmalen Komponente drei Maxima erkennen

kristalle ohne eine beträchtliche Übermodulation nicht messen, weshalb wir auf ihre quantitative Auswertung verzichten müssen.

Die sehr kleine Intensität der schmalen Spektralkomponente bei Probe E weist auf ein beinahe vollständiges Fehlen der mikrobrownschen Bewegung bei dem aus Lösung kristallisierten Polyäthylen hin. Dieser Befund entspricht dem Modell von *Fischer* und *Lorenz* (41), nach dem die „Einkristalle“ aus ideal geordneten Kristalliten bestehen, die an ihren Grenzflächen fehlgeordnete Deckschichten aus Faltungsschleifen enthalten. Die Molekularbewegung der Probe E (Rotation der  $\text{CH}_2$ -Gruppen) ist auf die Deckschichten begrenzt, denn nach ihrer Entfernung mit Salpetersäure verschwinden die beweglichen Anteile fast vollständig (< 1%). Das Spektrum ist praktisch identisch mit Abb. 8 [vgl. auch (40)].

Als Ergänzung zu den Breitlinienmessungen haben wir noch die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  aller Proben als Funktion der Temperatur gemessen (Abb. 11). Bekanntlich (42) entspricht ein Minimum in der  $T_1$ -Kurve einem Relaxationsprozeß, dessen

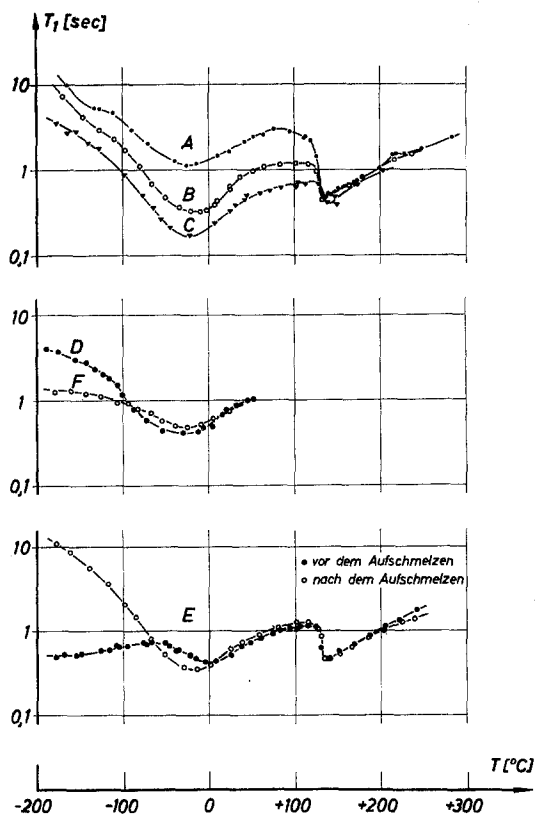


Abb. 11. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  der Proben A bis F als Funktion der Temperatur. Zur Probenbezeichnung vgl. Abschn. 4

Relaxationszeit  $\tau = 1/2 \pi \nu_c$  ist, wobei  $\nu_c$  die Meßfrequenz (50 MHz) bedeutet.

Die  $T_1$ -Kurven aller Proben außer E besitzen zwischen  $-10 \dots -15^\circ\text{C}$ , die Probe E bei  $0^\circ\text{C}$  ein Minimum. Dieses Minimum ordnen wir mit *Herring* und *Smith* u. a. (8, 43, 44) dem  $\gamma$ -Prozeß des Polyäthylens zu.

Die Ordinate der  $T_1$ -Minima ist eine Funktion der Probenkristallinität  $k$  (Abb. 11). Diese Abhängigkeit folgt aus der Proportionalität  $(1/T_1)_{\text{max}} \sim \Delta S$ , wo  $\Delta S$  die mit dem Relaxationsprozeß verknüpfte Änderung des zweiten Momentes ist (45). Nun ergab Abb. 6  $\Delta S \sim (1-k)$ , mithin  $(1/T_1)_{\text{max}} \sim (1-k)$  (Abb. 12).

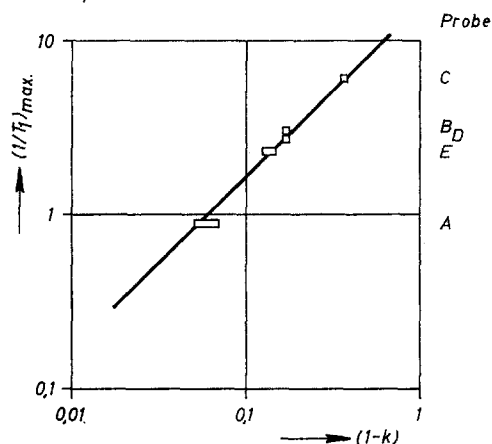


Abb. 12. Zusammenhang zwischen dem Maximum der reziproken Spin-Gitter-Relaxationszeit bei  $-15 \dots 0^\circ\text{C}$  und den nichtkristallinen Anteilen  $(1-k)$  der Proben A bis E

Jetzt wird auch klar, warum der  $\beta$ -Prozeß des Polyäthylens sich nicht durch ein Minimum der  $T_1$ -Kurve anzeigt. Da der  $\beta$ -Prozeß in der Zweiten-Moment-Kurve keine Stufe ergibt, folgt aus der Gleichung  $(1/T_1)_{\text{max}} \sim \Delta S = 0$ .

Das schwache  $T_1$ -Minimum bei  $-120^\circ\text{C}$  wird durch die Rotation der  $\text{CH}_3$ -Gruppen an den Kettenenden und Verzweigungsstellen<sup>21)</sup> erzeugt (43). Unsere Kontrollmessungen an Paraffinen und verzweigtem Polyäthylen bestätigen, daß  $(1/T_1)_{\text{max}}$  proportional dem Anteil der  $\text{CH}_3$ -Protonen ist.

Die  $T_1$ -Kurven der Einkristalle (Proben E und F) fallen durch ihren fast horizontalen Verlauf bei niederen Temperaturen auf. Eine ähnlich ungewöhnliche Kurve wurde von *McCall* und *Douglass* (43) an einer Polymethylen-Probe gemessen. Das auffallend breite  $T_1$ -Minimum muß durch einige wenige schon bei  $-180^\circ\text{C}$  bewegliche Segmente verursacht sein. Diese müssen natürlich auch im

<sup>21)</sup> Lineares Polyäthylen enthält etwa eine Verzweigungsstelle pro 1000 C-Atome (46).

Spektrum zu sehen sein. Beim genauen Betrachten der Abb. 2 erkennt man tatsächlich eine entsprechende schwache Schulter im Tieftemperaturspektrum ( $-100^\circ\text{C}$ ) der Probe E bei  $x \approx 2\text{G}$ , die bei den aus der Schmelze kristallisierten Proben weniger ausgeprägt ist. Durch Vergleich mit den Tieftemperaturspektren der aus der Schmelze kristallisierten Proben kann man den Anteil der betreffenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen zu 0,1% abschätzen. Nach *McCall* und *Douglass* (43) handelt es sich um  $\text{CH}_2$ -Gruppen in Kettenenden, die aus den Kristalloberflächen herausragen.

Nach dem Aufschmelzen der Probe E erhalten wir erwartungsgemäß eine  $T_1$ -Kurve, die sich von derjenigen der Probe B praktisch nicht unterscheidet. Auch durch das Quellen mit  $\text{CCl}_4$  ergibt sich kaum eine Änderung im Verlauf der  $T_1$ -Kurve, vgl. die Kurven B mit D und E mit F. Wegen des verdampfenden Lösungsmittels mußten die Messungen bei Raumtemperatur abgebrochen werden. Ein weiteres Minimum der  $T_1$ -Kurven liegt am Schmelzpunkt<sup>22)</sup>. Oberhalb des Schmelzpunktes fallen alle  $T_1$ -Kurven zusammen.

Wir danken den Herren Dr. *Feichtmayr*, Dr. *Heinze*, Dr. *Hendus* und ganz besonders Herrn Dr. *Illers* für anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise. Den Herren *Schmiedberger* und *Strebe* danken wir für die Ausführung der Messungen.

#### Zusammenfassung

Bei der Untersuchung der Molekularbewegungen in linearem Polyäthylen mittels der Breitlinien-Kernresonanz versagt die üblicherweise bei den amorphen Substanzen angewandte Zweite-Moment-Methode, da bei den sehr dicht gepackten  $\text{CH}_2$ -Gruppen die nicht berechenbaren intermolekularen Momente größer sind als die berechenbaren intramolekularen. Daher pflegt man in diesem Falle auf eine Analyse der Linienform zurückzugreifen, indem man nach *Wilson* und *Pake* die schmale von der breiten Komponente abtrennt und die Linienbreiten und „beweglichen Anteile“ als Funktion der Temperatur diskutiert. Hierbei ergibt sich aber eine von anderen Messungen abweichende Temperaturabhängigkeit der „beweglichen Anteile“. Zudem stimmen die „beweglichen Anteile“ nur schlecht mit den aus unabhängigen Messungen ermittelten nicht-kristallinen Anteilen überein.

In der vorliegenden Arbeit wird zusätzlich noch eine dritte Spektralkomponente von rund 6 Gauß Breite berücksichtigt, die zwar wegen der starken Überlagerung durch die schmale und breite Komponente im allgemeinen nicht direkt sichtbar, aber trotzdem stets vorhanden ist. Hierdurch werden – wie die Messungen zeigen – die obengenannten Schwierigkeiten vermieden.

Mit Hilfe einer elektronischen Rechenanlage werden die Polyäthylen-Spektren rechnerisch in ihre breite, mittlere und schmale Komponente zerlegt, die den unbeweglichen, behindert rotierenden und den eine mikrobrownsche Bewegung ausführenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen entsprechen. Hieraus wird der prozentuale Anteil der

$\text{CH}_2$ -Gruppen, die den drei genannten Bewegungstypen angehören, bestimmt.

Die Messungen werden anhand eines Dreiphasenmodells diskutiert. Für eine typische aus der Schmelze kristallisierte Probe erhalten wir folgendes Resultat: Neben 82% praktisch unbeweglichen  $\text{CH}_2$ -Gruppen, die den Kristalliten angehören, enthält das Polyäthylen noch 6% in den Grenzschichten der Kristallite und 12% in den amorphen Bereichen. Die nichtkristallinen Anteile, die somit insgesamt 18% ausmachen, führen ab  $-100^\circ\text{C}$  bei  $10^4$  Hz eine behinderte Rotation ( $\gamma$ -Prozeß) aus; ab  $-70^\circ\text{C}$  geht die behinderte Rotation in den amorphen Bereichen in eine mikrobrownsche Bewegung ( $\beta$ -Prozeß) über.

#### Summary

An extension of *Wilson* and *Pake's* analysis of the n.m.r. wide line spectra of partially crystalline polymers is reported. The spectra of polyethylene are decomposed into three components, a broad, medium, and a narrow one, corresponding to rigid, hindered rotating and microbrownian mobile  $\text{CH}_2$ -groups. In general the medium component is overlapped quite strongly by the narrow and broad components. So it can be only recognized as a third peak of the polyethylene spectra in some rare cases, in which the narrow component has been reduced in width and/or intensity, e. g., by swelling or stretching of the sample. With the three component analysis the "rigid fraction" of the  $\text{CH}_2$ -groups is found in accordance with the X-ray crystallinity.

The n.m.r. measurements on melt and solution crystallized samples of linear polyethylene are discussed in terms of a three phase model. For a typical melt crystallized sample of 82 per cent crystallinity, the following result is obtained: 82 per cent of the  $\text{CH}_2$ -groups belong to the crystallites, 6 per cent to the boundary zone of the crystallites, and 12 per cent to the amorphous regions. Whereas there is no motion within the crystallites (besides small angle oscillations), the non-crystalline  $\text{CH}_2$ -groups start a hindered rotation ( $\gamma$ -process) at  $-100^\circ\text{C}$ . Within the amorphous regions the rotation passes over to a microbrownian motion ( $\beta$ -process) at  $-70^\circ\text{C}$ .

#### Literatur

- 1) *Bergmann*, K. und *K. Nawotki*, in: Chem. Soc. Special Publication Nr. 20: Molecular Relaxation Processes, S. 135 (London 1966).
- 2) *van Vleck*, J. H., Phys. Rev. **74**, 1168 (1948).
- 3) *Wilson*, C. W. und *G. E. Pake*, J. Polymer Sci. **10**, 503 (1953).
- 4) *McCall*, D. W. und *W. P. Slichter*, J. Polymer Sci. **26**, 171 (1957).
- 5) *Rempel*, R. C., *H. E. Weaver*, *R. H. Sands* und *R. L. Miller*, J. Appl. Phys. **28**, 1082 (1957).
- 6) *Slichter*, W. P. und *D. W. McCall*, J. Polymer Sci. **25**, 230 (1957).
- 7) *Glück*, R. E., *R. P. Gupta*, *J. A. Sauer* und *A. E. Woodward*, Polymer **1**, 340 (1960).
- 8) *Herring*, M. J. und *J. A. Smith*, J. Chem. Soc. **1960**, 273.
- 9) *Peterlin*, A. und *E. Pirkmajer*, J. Polymer Sci. **46**, 185 (1960).
- 10) *Peterlin*, A., *F. Krásovec*, *E. Pirkmajer* und *J. Levstek*, Makromol. Chem. **37**, 231 (1960).
- 11) *Slichter*, W. P., J. Appl. Phys. **31**, 1865 (1960).
- 12) *Slichter*, W. P., J. Appl. Phys. **32**, 2339 (1961).
- 13) *Thurn*, H., Kolloid-Z. **179**, 12 (1961).
- 14) *Odajima*, A., *J. A. Sauer* und *A. E. Woodward*, J. Phys. Chem. **66**, 718 (1962).
- 15) *McCall*, D. W. und *E. W. Anderson*, J. Polymer Sci. **A 1**, 1175 (1963).

<sup>22)</sup> Genauer gesagt: am Ende des Schmelzbereichs.

- 16) Andrew, E. R. und G. J. Jenks, Proc. Phys. Soc. **80**, 663 (1962).
- 17) Hyndman, D. und G. F. Origlio, J. Polymer Sci. **39**, 556 (1959).
- 18) Fischer, E. W. und A. Peterlin, Makromol. Chem. **74**, 1 (1964).
- 19) Iwayanagi, S. und J. Miura, Rep. Prog. Polym. Phys. Jap. **5**, 222 (1962).
- 20) Andrew, E. R., Nuclear Magnetic Resonance, S. 166 (Cambridge 1956).
- 21) Pake, G. E., J. Chem. Phys. **16**, 327 (1948).
- 22) Gutowsky, H. S. und G. E. Pake, J. Chem. Phys. **18**, 162 (1950).
- 23) Gutowsky, H. S., G. B. Kistiakowsky, G. E. Pake und E. M. Purcell, J. Chem. Phys. **17**, 972 (1949).
- 24) Marquardt, D. W., J. Soc. Industr. Appl. Math. **11**, 431 (1963).
- 25) Wegmann, L., Chimia **13**, 24 (1959).
- 26) Bloch, F., W. W. Hansen und M. E. Packard, Phys. Rev. **69**, 127 (1946).
- 27) Hahn, E. L., Phys. Rev. **77**, 297 (1950).
- 28) Laukien, G., in: Flügge, Handbuch der Physik, Bd. 38/I, S. 156 (Berlin-Heidelberg-New York 1958).
- 29) Hendus, H. und K. H. Illers, Kunststoffe, im Druck.
- 30) Abragam, A. The Principles of Nuclear Magnetism, S. 433, 439 (Oxford 1961).
- 31) Pake, G. E. und E. M. Purcell, Phys. Rev. **74**, 1184 (1948).
- 32) Saito, N., K. Okano, S. Iwayanagi und T. Hideshima, in: Seitz/Turnbull, Solid State Physics, Vol. 14, S. 389 (New York 1963).
- 33) Schatzki, T. F., J. Polymer Sci. **57**, 496 (1962).
- 34) Schatzki, T. F., ACS Polymer Preprints **6/2**, 646 (1965).
- 35) Pechhold, W., S. Blasenbrey und S. Woerner, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **189**, 14 (1963).
- 36) Hoffmann, J. D. und J. I. Lauritzen, J. Res. Nat. B. Stand. **65 A**, 297 (1961).
- 37) Kilian, H. G., H. Linz, F. H. Müller und H. Ringsdorf, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **202**, 108 (1965).
- 38) Palmer, R. P. und A. J. Cobbold, Makromol. Chemie **74**, 174 (1966).
- 39) Peterlin, A. und G. Meinel, Polymer Letters **3**, 1059 (1965).
- 40) Peterlin, A., G. Meinel und H. G. Olf, Polymer Letters **4**, 399 (1966).
- 41) Fischer, E. W. und R. Lorenz, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **189**, 97 (1963).
- 42) Zitat 20, S. 115.
- 43) McCall, D. W. und D. C. Douglass, Polymer **4**, 433 (1963).
- 44) Hunt, B. J., J. G. Powles und A. E. Woodward, Polymer **5**, 232 (1964).
- 45) Zitat 20, S. 160.
- 46) Schnell, G., in: Nitsche/Wolf, Kunststoffe, 1. Bd., S. 609 (Berlin-Heidelberg-New York 1962).

Anschrift der Verfasser:

Dr. K. Bergmann und K. Nawotki,  
Badische Anilin- & Sodafabrik AG,  
6700 Ludwigshafen am Rhein

## Kolloide

*Du Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg (France)*

### Propriétés électriques des gels aqueux d'amphiphile

#### I. Technique expérimentale et résultats préliminaires de mesures de conductivité

*Par Jeanne François et Antoine Skoulios*

*Avec 5 figures*

(Reçu p. p. le 21 octobre 1966)

Il y a quelques années déjà, que sont connues les structures des phases mésomorphes des systèmes savon-eau (1). Leur caractéristique essentielle réside dans la localisation des chaînes paraffiniques dans de petits domaines, recouverts par les groupes polaires et séparés par l'eau. La grande variété des structures observées est liée à la diversité des formes que peuvent revêtir les domaines hydrophobes: cylindres, feuillets, sphères et aux modes d'assemblage de ces éléments dans l'espace.

L'emploi de la technique de diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg a permis de déterminer la structure des phases les plus fréquentes dans les mélanges aqueux de savon, et d'effectuer une étude systématique

du rôle des chaînes hydrocarbonées, des groupes polaires, de la teneur en eau et de la température dans la géométrie de ces édifices colloïdaux et la valeur de leurs paramètres structuraux. Il a permis également de mettre en évidence les incidences que peut avoir la polarité du milieu sur l'encombrement des groupes polaires au niveau des interfaces. C'est au cours d'une telle étude qu'on a montré notamment que le rôle principal dans ces systèmes est joué par les extrémités ioniques des molécules de savon et les interactions électriques qui règnent au sein des domaines aqueux (2).

Il apparaît cependant rapidement que, si l'on veut approfondir la connaissance de ces systèmes, il faut rendre au préalable claire la