

Polymer Science · Polymere

Faculty of Science, Shizuoka University, Shizuoka, (Japan)

Das Doppelschmelzverhalten der β -Phase des isotaktischen Polypropylens

Y. Fujiwara

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Oktober 1973)

1. Einleitung

Seit einigen Jahren wurde das Doppelschmelzverhalten kristalliner Polymere bei der Messung im DSC-Kalorimeter von vielen Seiten untersucht und es wurde als Rekrystallisation oder Reorganisation im Material ausgelegt (1–7). Die häufigsten gebrauchten Proben waren Polyäthylenterephthalat und isotaktisches Polystyrol, die in den meisten Fällen aus der Schmelze oder aus dem Glaszustand kristallisiert wurden.

Polymere, in solcher Weise kristallisiert, sind gewöhnlich aus Mikrosphärolithen aufgebaut, in denen jeder einzelne aus radialen Lamellen zusammengesetzt ist.

Die hier verwendete Probe ist die β -Phasentextur des isotaktischen Polypropylens mit einachsiger Orientierung des hexagonalen Kristallgitters, hergestellt mittels der orientierten Kristallisation. Die so erreichte β -Probe entspricht einem radialen Ausschnitt von negativen Sphärolithen des isotaktischen Polypropylens, worin die Lamellen parallel zur Orientierungsachse geordnet sind (8). Weil die Schmelztemperatur des β -Kristalls des isotaktischen Polypropylens mehr als 10 °C niedriger als des α -Kristalls ist, so findet man beim Erhitzen der β -Probe zuerst Schmelzen des β -Kristalls, gefolgt vom Rekrystallisieren zum α -Kristall. Dabei tritt aber in vielen Fällen das Doppelschmelzen des β -Kristalls auf. Weil die verwandten Proben die scharfe Orientierung des Kristallgitters

besitzen, kann man an ihnen die Umwandlung der Orientierung während des Schmelzens und der Rekrystallisation verfolgen.

Die angewendeten Meßmethoden waren Thermoanalyse mit DSC-Kalorimeter, sowie Röntgenweitwinkelbeobachtungen und polarisationsmikroskopische Beobachtungen.

2. Experimentelles

2.1 Herstellung der Proben

Die Schnitte aus 0,2 mm dicken Platten von technischem isotaktischem Polypropylen (Isotaktizität 97%) wurden zwischen den Deckgläsern schmelzgedrückt, und danach wurden sie in ein Orientierungsgerät eingespannt. Das Gerät besteht aus einem Erhitzer (ca. 200 °C) und einem Kühler (ca. 20 °C). Die Proben werden mit einer bestimmten Durchlaufgeschwindigkeit durch den Temperaturgradienten zwischen Erhitzer und Kühler hindurchgeführt. Die Kristallisation findet in dem Spalt zwischen Erhitzer und Kühler statt. Es entstehen orientierte Proben.

Zunächst wächst die orientierte α -Phase. Aus ihr entsteht aber, nach dem zufälligen Auftreten eines Keimes, die β -Phase, die sich keilförmig von der Keimstelle ab über den Film ausbreitet und schließlich den ganzen übrigen Teil des Probefilms einnimmt. Auf diese Art kann man die orientierte β -Probe leicht herstellen. Jedoch ist es nicht leicht erreichbar, für die Messungen genügende Mengen von orientierten α -Proben herzustellen, weil der Keim des β -Kristalls bald entsteht, besonders bei größeren Transportgeschwindigkeiten. Deshalb war es nicht möglich, Messungen an der orientierten α -Phase durchzuführen. Der β -Kristall hat eine hexagonale Struktur und b -Achsen-Orientierung (8, 10). Er ist – wie der α -Kristall – sehr stabil und formt sich bei Zimmer-

temperatur nicht zum α -Kristall um, wenn man ihn nicht einer Bearbeitung, wie Verstrecken oder Rollen, unterzieht.

In der β -Probe findet man mit einem Mikroskop oder sogar mit dem bloßen Auge noch manche kornförmige α -Phasen-Bereiche verteilt. Jedes „Korn“ ist ein einzelner positiver Sphärolith, der aus dem Keim des α -Kristalls bei primärer Keimbildung in unterkühlter Schmelze in der Nähe der Kristallisationsfront im Orientierungsapparat entstanden und gewachsen ist.

Der Korngehalt nimmt ab, je kleiner der Unterkühlungsgrad, d.h. je kleiner die Transportgeschwindigkeit, und ferner je dünner die Dicke des Probefilms ist. Doch war es nicht möglich, β -Proben herzustellen, die vollständig frei von den Körnern sind. Daher ist es notwendig, den Einfluß des Kornes zu berücksichtigen, das bei verschiedenen Messungen an β -Proben mehr oder weniger das Ergebnis der β -Phase selbst beeinflussen könnte.

2.2 Meßverfahren

Die DSC-Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer DSC-1B-Gerät durchgeführt. Der orientierte Film der β -Phase (ca. 0,1 mm Dicke) wurde mit einem Lochseisen (6 mm Durchmesser) ausgeschnitten, in die Aluminiumpfanne eingelegt und dann in N_2 -Atmosphäre gemessen. Die Temperaturen wurden mit Hilfe einer Indium-Normalprobe für alle verwendeten Aufheizgeschwindigkeiten kalibriert.

Die Röntgenweitwinkelbeugung wurde mit einem Rigaku RU-3 Apparat durchgeführt. Die Aufnahmebedingungen waren: Durchmesser der Lochblende ca. 0,1 mm, Probe-Film-Abstand 15 mm, Ni-filtrierte Kupfer-Strahlen, Zimmertemperatur.

Die lichtmikroskopischen Beobachtungen wurden mit einem Polarisationsmikroskop durchgeführt. Ein Stück von ca. 5 mm \times 5 mm eines ziemlich dünnen Teils der orientierten Probe wurde zwischen zwei Deckgläsern (0,1 mm Dicke) eingeklemmt und wurde im mit durchfließender Heißluft erhitzten Heizapparat auf den mikroskopisch gelegten. Aufheizen oder Abkühlen mit einer bestimmten Geschwindigkeit mittels Autokontrolle oder rasche Temperaturveränderung von Hand waren möglich. Zur Bequemlichkeit für die Erfassung des zeitlich fortschreitenden Schmelz- oder Rekristallisationsprozesses wurde im mikroskopischen Gesichtsfeld ein Temperaturgradient eingestellt, der auch beim Aufheizen erhalten wurde.

Damit war es möglich, die Doppelbrechungsveränderung während des Aufheizprozesses gleichzeitig in einem Gesichtskreise einzusehen.

3. Ergebnisse

3.1 DSC-Messung

DSC-Thermogramme der β -Probe werden für einige Durchlaufgeschwindigkeiten in Abb. 1 gezeigt. Das Schmelzverhalten verändert sich mit der Durchlaufgeschwindigkeit (Transportgeschwindigkeit) der Probe bei der

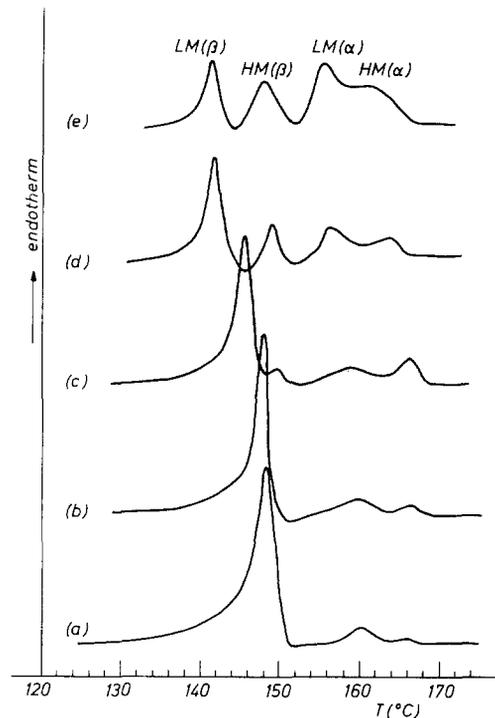


Abb. 1. DSC-Thermogramme der β -Probe des isotaktischen Polypropylens, kristallisiert aus der Schmelze mit verschiedenen „Transport“geschwindigkeiten (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 2.0, (d) 3.2, (e) 5.0 mm/h. Aufheizgeschwindigkeit 10 °C/min.

orientierten Kristallisation. Weil größere „Transport“geschwindigkeiten niedriger Kristallisationstemperatur entspricht, nimmt die Kristallisationstemperatur in der Abbildung nacheinander von (a) nach (e) ab. Deutlich sind drei bis vier endotherme Piks erkennbar. Die zwei Piks bei höheren Temperaturen werden im weiteren als Folge des Schmelzens des α -Kristalls gedeutet. Die anderen Piks bei niedrigen Temperaturen, die nur ein Pik in den Fällen (a) und (b), aber zwei in den Fällen (c), (d) und (e) sind, werden sich später als Schmelzverhalten des β -Kristalls erweisen. Wenn die Transportgeschwindigkeit einen bestimmten Wert überschreitet, d.h. wenn die Kristallisationstemperatur niedriger als eine bestimmte Temperatur für eine gegebene Aufheizgeschwindigkeit wird, tritt die Erscheinung des Doppelschmelzens auf. Wenn die Transportgeschwindigkeit diesen Grenzwert überschreitet, beginnt der zweite Pik aufzutreten und mit Zunahme der Transportgeschwindigkeit entwickelt er sich immer stärker. Wir wollen diese zwei Piks nach der

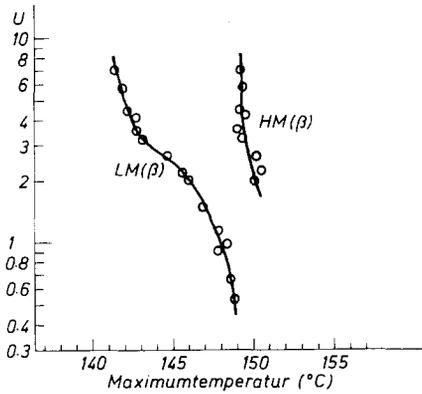


Abb. 2. Schmelztemperatur (Maximumtemperatur der Piks) der β -Probe für isotaktisches Polypropylen gegen die „Transport“geschwindigkeit u . Aufheizgeschwindigkeit $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Nomenklatur von *Lemstra et al.* als $LM(\beta)$ (Niedertemperaturseite) und $HM(\beta)$ (Hochtemperaturseite) bezeichnen (5). In derselben Weise wollen wir die zwei Piks, die von dem Schmelzen des α -Kristalls herrühren, als $LM(\alpha)$ und $HM(\alpha)$ bezeichnen. Vielleicht mag $LM(\alpha)$ durch das Schmelzen von Körnern verursacht werden, welche in der β -Probe eingeschlossen sind. $LM(\alpha)$ entwickelt sich mit größeren Transportgeschwindigkeiten, weil der Korngehalt mit der Transportgeschwin-

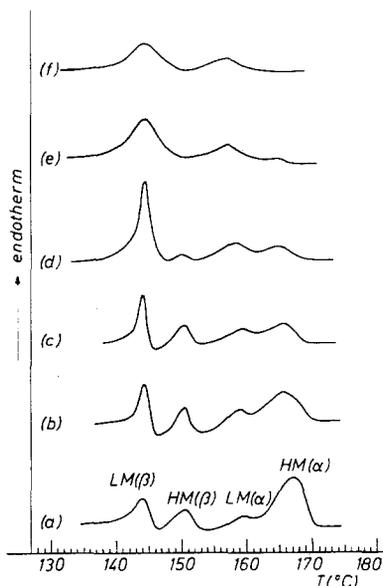


Abb. 3. Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit über Schmelzverhalten. β -Probe isotaktisches Polypropylens. Transportgeschwindigkeit 2.7 mm/h , Aufheizgeschwindigkeit (a) $1,25$, (b) $2,5$, (c) 5 , (d) 10 , (e) 20 , (f) $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

digkeit zunimmt. Andererseits kommt $HM(\alpha)$ wahrscheinlich dem Schmelzen der α -Kristalle, rekristallisiert nach dem Schmelzen der β -Kristalle, zu.

Weil das Hauptthema dieses Berichtes aber das Doppelschmelzen des β -kristallinen Anteils ist, wird der α -Pik nicht weiter diskutiert.

In Abb. 2 ist die Maximaltemperaturlage der $LM(\beta)$ - und $HM(\beta)$ -Piks gegen die Transportgeschwindigkeit aufgetragen. Mit der Zunahme der Transportgeschwindigkeit verschieben sich die $LM(\beta)$ -Maxima nach niedriger Temperatur, jedoch verschieben sich die $HM(\beta)$ -Maxima kaum.

In Abb. 1 und 2 wurde die Aufheizgeschwindigkeit von $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ verwendet. Mit anderen Aufheizgeschwindigkeiten ergeben sich andere Kurven des Schmelzverhaltens. Leider ist es mit unserer Herstellungsmethode der Proben nicht möglich, die Kristallisationstemperatur unmittelbar zu messen, folglich ist es auch nicht möglich, den Zusammenhang zwischen den Schmelz- und Kristallisationstemperaturen systematisch zu untersuchen. Es ist nur möglich, qualitativ zu zeigen, daß, je größer die Transportgeschwindigkeit ist, desto niedriger die Kristallisationstemperatur ist, und je kleiner die Transportgeschwindigkeit, desto kleiner der Unterkühlungsgrad ist.

Abb. 3 zeigt den Unterschied des Schmelzverhaltens, wenn die Aufheizgeschwindigkeit von $1,25$ bis zu $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ gesteigert wird. Für dieselben Proben weist im Fall der großen Aufheizgeschwindigkeiten das Thermogramm nur einzelne β -Piks auf, im Falle von Aufheizgeschwindigkeit niedriger als ein bestimmter Wert erkennt man zwei β -Piks. Aus diesen Messungen folgt, daß das Doppelschmelzen der β -Phase – wie bei anderen Polymeren – auf dem Schmelzen und der Rekristallisation oder Reorganisation der ursprünglichen Kristalle beruht (1–7).

Um diesen Umstand weiter zu verfolgen, wurde die Technik der Unterbrechung der Aufheizung von *Roberts* angewandt (3). Das hier angewendete Programm war wie folgt:

Aufheizen bis zu einer Temperatur in der Nähe von dem $LM(\beta)$ -Maximum; Konstanthalten dieser Temperatur während bestimmter Zeitdauer; dann weiteres Aufheizen mit der gleichen Aufheizgeschwindigkeit.

Abb. 4 zeigt das Ergebnis. Die erste Kurve in der Abbildung zeigt das Thermogramm

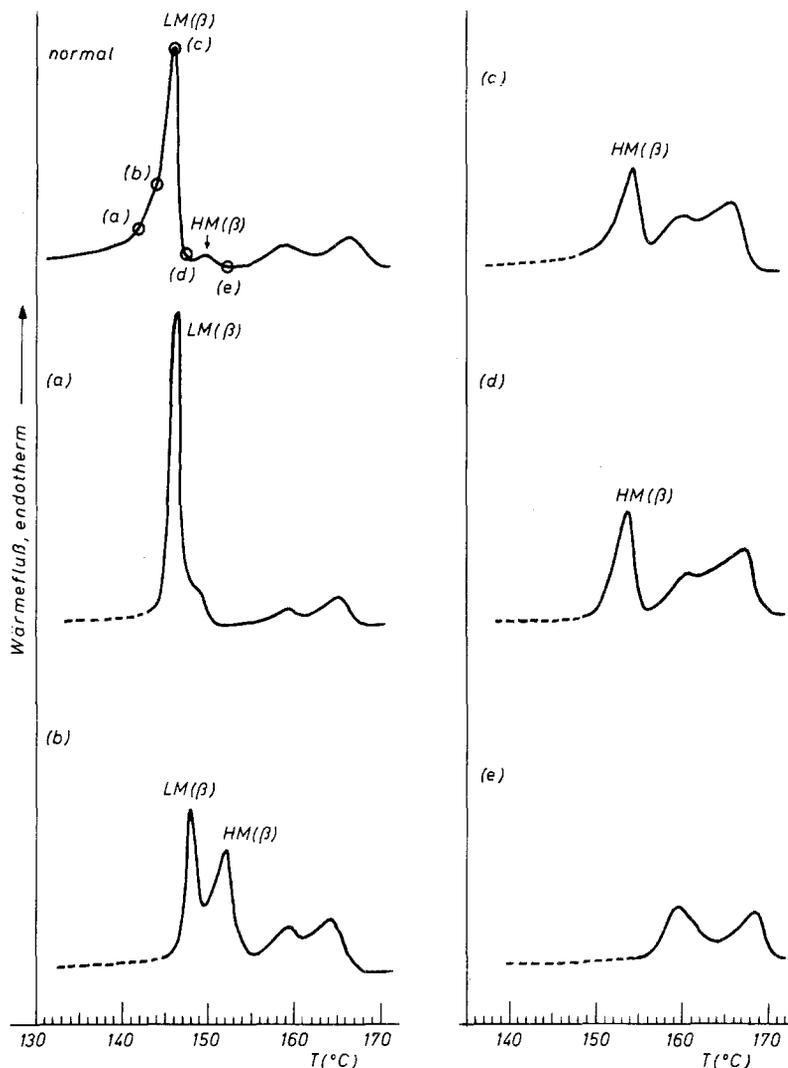


Abb. 4. Einfluß der Unterbrechung des Aufheizens auf das Thermogramm an einer β -Probe von isotaktischem Polypropylen. Transportgeschwindigkeit 2.0 mm/h. Aufheizgeschwindigkeit $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Die erste Kurve (links oben) zeigt das normale, d.h. nicht unterbrochene Thermogramm. Die weiteren Kurven (a) bis (e) sind die Thermogramme, bei denen das Aufheizen jeweils bei der auf dem normalen Thermogramm mit (a), (b) usw. bezeichneten Temperatur unterbrochen, einige Minuten gehalten und dann die Probe mit der gleichen Aufheizgeschwindigkeit weiter aufgeheizt wurde

beim normalen Aufheizen, dagegen zeigen die fünf weiteren Kurven (a) bis (e) die Thermogramme, in denen jeweils das Aufheizen bei den auf dem normalen ersten Thermogramm mit (a), (b) usw. bezeichneten Temperaturen unterbrochen, einige Minuten gehalten und danach mit gleicher Geschwindigkeit weiter aufgeheizt worden ist. Beim normalen Aufheizen tritt $HM(\beta)$ kaum auf. Aber beim Aufheizen mit Unterbrechung, steigert man die konstant gehaltene Temperatur entlang der $LM(\beta)$ -Kurve, findet man, daß sich $HM(\beta)$ bei dem wiederaufgenommenen Aufheizen

größer und klarer entwickelt. Weil das Schmelzen der originalen Kristallite bei dieser konstant gehaltenen Temperatur kaum stattfindet, geschieht im Falle (a) kaum eine Rekristallisation in dieser Zeitdauer. Folglich tritt $HM(\beta)$ bei der Wiederaufnahme der Aufheizung kaum auf. Im Fall (b) findet, weil die ursprünglichen Kristalle bei dieser gehaltenen Temperatur zum Teil schmelzen, die Rekristallisation dieses Anteils statt. Dies hat zur Folge, daß beide Paks von $LM(\beta)$ und $HM(\beta)$ bei Wiederaufnahme des Aufheizens auftreten. In den Fällen (c), (d) findet man, daß sich $HM(\beta)$ infolge

der Unterbrechung der Aufheizung deutlich entwickelt hat. Im Fall (e) aber tritt irgendein β -Pik nicht mehr auf.

In den eben besprochenen Fällen wurde das Aufheizen gerade aus der konstant gehaltenen Temperatur wiederaufgenommen. Nun wurde ein anderes Aufheizprogramm angewandt; Aufheizen bis zu einer Temperatur an die Nähe von dem $LM(\beta)$ -Maximum, isothermes Tempern bei dieser Temperatur während bestimmter Zeitdauer, dann Abkühlung zu einer Temperatur etwas unterhalb des Piks der normalen Kurve, und zuletzt Wiederaufnahme des Aufheizens von dieser Temperatur aus mit der gleichen Aufheizgeschwindigkeit. Die so erhaltenen Kurven oberhalb der konstanten Temper-Temperatur waren wesentlich nicht verändert.

Mit dieser Methode kann man das Auftreten der $LM(\beta)$ -Endotherme noch in den Fällen (c), (d) und (e) verfolgen. Doch wenn $LM(\beta)$ beim ersten Aufheizen einmal aufgetreten ist, erscheint es nicht mehr beim wiederholten

Aufheizen. Abgesehen von α -Piks ergibt das wiederholte Aufheizen nur $HM(\beta)$ - oder überhaupt keinen Pik. Die punktierte Linie an der linken Seite jeder Kurve in Abb. 4 zeigt den Teil der Registrierung, der unterhalb der Temper-Temperatur liegt und deshalb beim wiederholten Aufheizen unverändert bleibt.

Das Aussehen des wiederholten DSC-Thermogramms, besonders des Verhaltens der β -Piks, ist nicht verändert, wenn die Probe nach der Temperbehandlung bis zur Zimmertemperatur gekühlt und dann wieder aufgeheizt wird (5). Damit kann man die Probe herstellen, die beim Aufheizen nur den $HM(\beta)$ -, aber nicht den $LM(\beta)$ -Pik gibt. (Vgl. Abb. 4(c), (d)). Solche Probe wurde mit Röntgenweitwinkelbeugung untersucht.

3.2 Röntgenweitwinkelbeugung

Mit der oben beschriebenen Behandlung wurde die nur den $HM(\beta)$ -Pik zeigende Probe hergestellt und damit die Weitwinkelbeu-

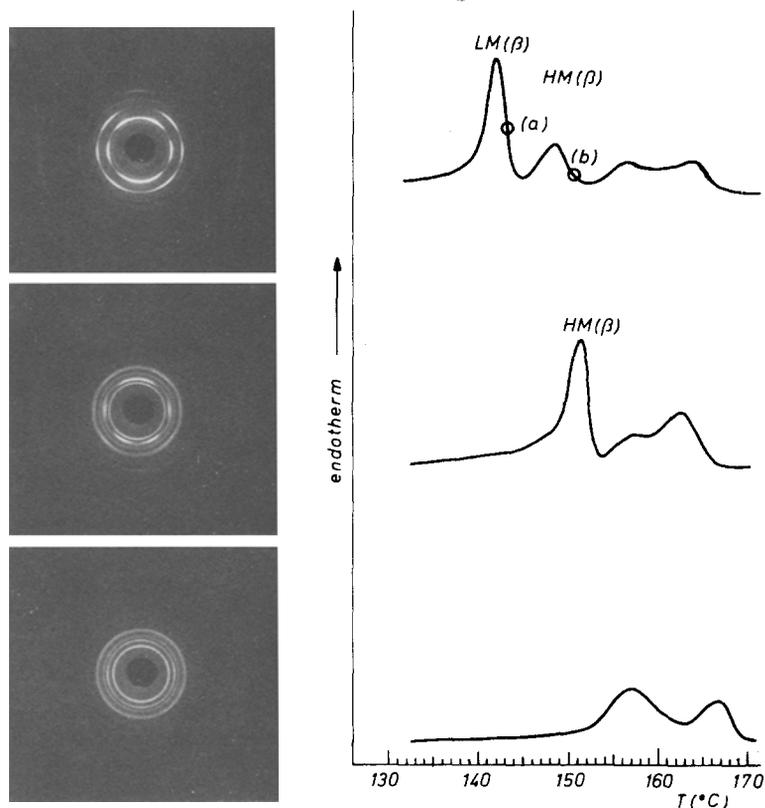


Abb. 5. Weitwinkelbeugungsdiagramme von isotaktischem Polypropylen. Transportgeschwindigkeit 3.5 mm/h. Jedes Bild (a) (b), zeigt das Weitwinkeldiagramm bei Zimmertemperatur, wobei jede Probe erst auf die rechts oben bezeichneten Temperaturen aufgeheizt, einige Minuten gehalten und dann rasch zur Zimmertemperatur abgekühlt wurde. Transportrichtung der Probe vertikal. Auf der rechten Seite ist das wiederholte Thermogramm für jede Probe gezeigt

gung untersucht: Die β -Probe wurde in dem DSC-Gerät mit der Aufheizgeschwindigkeit von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bis zur Temperatur gerade oberhalb des Piks LM (β) aufgeheizt und bei dieser Temperatur das Aufheizen unterbrochen. Dann wurde auf Zimmertemperatur abgeschreckt (Probe (a)). Dieselbe Probe wurde mit derselben Aufheizgeschwindigkeit bis zur Temperatur gerade oberhalb des Piks HM (β) aufgeheizt, das Aufheizen unterbrochen und dann ebenfalls auf Zimmertemperatur abgekühlt (Probe (b)). Diese Proben wurden aus den Pfannen herausgenommen und damit die Weitwinkelaufnahmen bei Zimmertemperatur durchgeführt. Danach wurden diese Proben in neue Pfannen eingelegt, mit der gleichen Aufheizgeschwindigkeit im DSC aufgeheizt und die Thermogramme erneut registriert.

Diese Ergebnisse zeigt die Abb. 5. Im Weitwinkeldiagramm der ursprünglichen Probe findet man die hexagonalen Reflexe mit b -Achsen-Orientierung, welche die orientierte β -Phase zeigt (8).

Nicht-orientierte monokline Ringe entsprechend der α -Phase des Kornes, sind kaum bemerkbar. Das Diagramm der Probe (a) zeigt das Gemisch der hexagonalen Reflexe wie die ursprüngliche Probe und der nicht-orientierten monoklinen Ringe. Probe (b) zeigt keinen hexagonalen Reflex, sondern nur die monoklinen Ringe. Der β -Kristall war vollständig geschmolzen und zum α -Kristall rekristallisiert. Aus dem wiederholten Thermogramm ergibt sich, daß orientierte hexagonale Reflexe in Probe (a) der den HM (β)-Pik ergebenden Struktur entsprechen.

3.3 Mikroskopische Beobachtung

Um das Doppelschmelzverhalten der β -Probe mikroskopisch zu untersuchen, wurde die Beobachtung unter Benutzung des mit einem Temperaturgradienten ausgerüsteten Heizapparates ausgeführt. Abb. 6 zeigt eine mikroskopische Aufnahme in polarisiertem Licht der β -Probe während des Aufheizprozesses mit der Aufheizgeschwindigkeit von ca. $10^\circ\text{C}/\text{min}$, wobei der Temperaturgradient von ca. $10^\circ\text{C}/\text{mm}$ den Probenfilm entlang während des Aufheizprozesses aufrechterhalten wurde. Infolge des Temperaturgradienten im Gesichtsfeld konnte folgendes gleich-

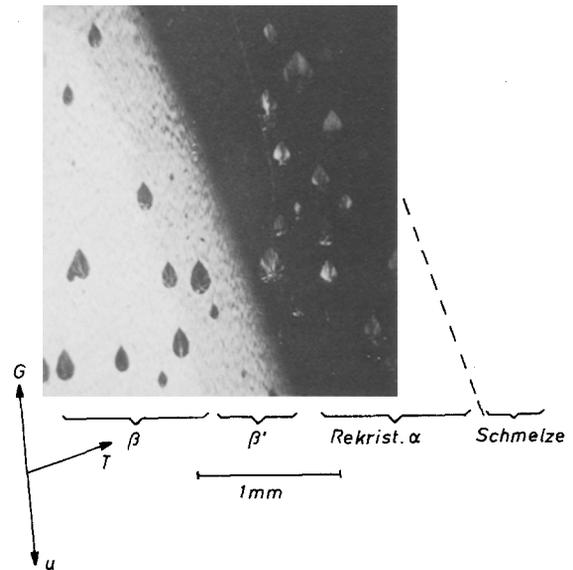


Abb. 6. Mikroskopische Aufnahme in polarisiertem Licht während des Aufheizens mit dem Temperaturgradient ca. $10^\circ\text{C}/\text{mm}$ in der Probe. u bezeichnet die Transportrichtung (umgekehrt zur Wachstumsrichtung G), und T bezeichnet die Richtung des Temperaturgradienten, β -Probe des isotaktischen Polypropylens. Transportgeschwindigkeit 2.9 mm/h. Aufheizgeschwindigkeit ca. $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Gekreuzte Nicols

zeitig beobachtet werden: Wenn man vom Nieder- zum Hochtemperaturbereich geht, sieht man erstens den Teil, in dem die β -Phase noch hell bleibt, zweitens den verdunkelten Teil, drittens den Teil, in dem sich der verdunkelte Bereich wieder etwas erhellt, und viertens den Teil, wo endlich alles aufgeschmolzen und damit verdunkelt ist. Im dritten Teil ist das Streifenmuster der ursprünglichen β -Phase noch erhalten, jedoch ergibt sich aus der Weitwinkelbeugung dieses Teils bei Zimmertemperatur, daß diese Textur eine nicht-orientierte α -Phase ist. Weil das Doppelbrechungsvermögen des α -Kristalls schwächer als das des β -Kristalls ist, sieht diese Textur matt aus. Es ist an dieser Mikroaufnahme zu beachten, daß der ein wenig dunklere Saum in der β -Phase mit bestimmter Breite entlang der Dunkellinie zwischen der β - und der α -Phase existiert.

Falls die Probe vergleichsweise kleine Transportgeschwindigkeit hat, ist dieser Saum nicht erkennbar, und der helle Teil geht unmittelbar in die dunkle Schmelze über. Es wird

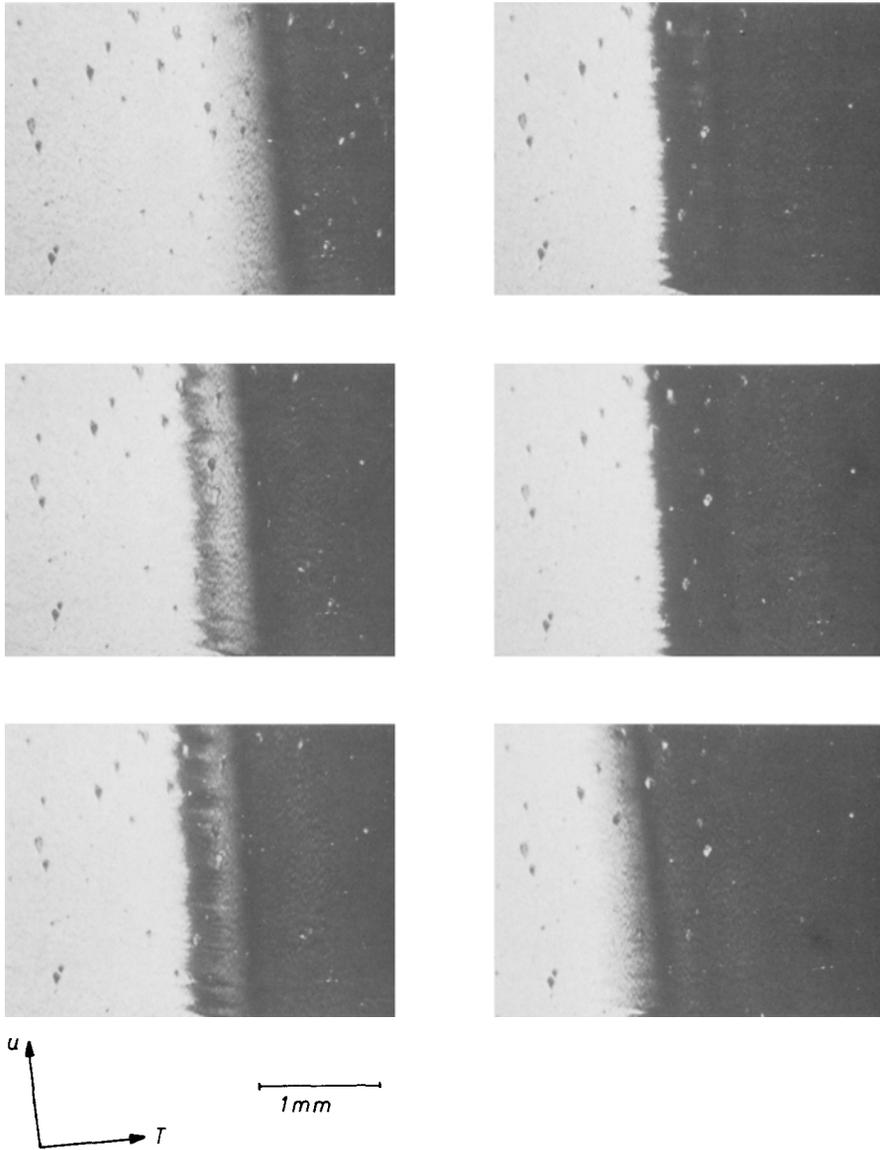


Abb. 7. Serie der Aufnahmen wie in Abb. 6, während des Aufheizens mit dem Temperaturgradienten, aber Aufheizgeschwindigkeit während des Aufheizens extrem erhöht. β -Probe aus isotaktischem Polypropylen. Transportgeschwindigkeit 2.0 mm/h. Gekreuzte Nicols.

vermutet, daß — wie unten zu sehen ist — dieser Saum der Teil ist, in welchem nach dem Schmelzen der β -Phase sofort die stabilere, die $HM(\beta)$ -Endotherme ergebende Struktur rekristallisiert. Um die die $HM(\beta)$ -Endotherme ergebende Struktur von der ursprünglichen β -Struktur zu unterscheiden, wollen wir sie β' nennen. Die Reihe von der Strukturveränderung beim Aufheizen ist dann wie folgt zu verstehen: Schmelzen der β -Phase und Rekristallisation zu β' (zum Teil zu α), β' -

Schmelzen, Teilrekristallisation zu α aus der Schmelze, und endlich vollkommenes Schmelzen. Es ist beachtenswert, daß man die dunkle Linie zwischen β' und rekristallisiertem α beobachten kann, aber nicht zwischen β und β' .

Die Verhältnisse verändern sich jedoch, wenn die Aufheizgeschwindigkeit während des Aufheizens zu außerordentlich großen Werten gesteigert wird. Abb. 7 zeigt die Veränderung. Am Anfangszustand (a), entspre-

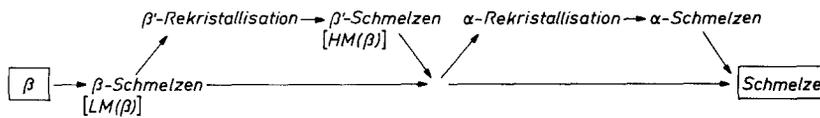


Abb. 8. Schmelzdiagramm der β -Phase aus isotaktischem Polypropylen

chend Abb. 6, sind die Teile — β , β' , Schmelze, rekristallisiertes α , und Schmelze — erkennbar. Wenn man die Temperatur schnell von Hand bei fortbestehendem Temperaturgradienten steigert, so findet man die folgende Veränderung: Die Teile der Hochtemperaturseite der β -Phase, d.h. linke Seite der β - β' -Grenze fängt zu schmelzen und sich zu verdunkeln an (b). In diesem Zustand kann man insgesamt zwei dunkle Linien beobachten. Diese neue Dunkellinie verbreitert sich und wächst zu einem dunklen Band (c), (d). Mit weitergehendem raschem Aufheizen schmilzt die bandförmig gebliebene β' -Textur und geht in das breitere Dunkelband über. Folglich ergeben sich nur vier Teile, — β , Schmelze, rekristallisiertes α , und Schmelze (e). Wenn man das rasche Aufheizen unterbricht (die Probetemperatur steigert sich dabei wegen der thermischen Trägheit noch etwas), kommt es bald dazu, daß alle Teile sich wie im Fall (a) zeigen, (f). Sonst erkennt man in dieser Abbildung die geradlinige Streifengruppe im Dunkelband an der β - β' -Grenze (vgl. (b), (c), (d)), senkrecht zur Transportrichtung zueinander parallel angeordnet.

Diese Streifen haben den Ursprung in den winzigen Schwankungen der Transportgeschwindigkeit, also der Kristallisationstemperatur, während der orientierten Kristallisation.

4. Diskussion

Die Ergebnisse der DSC-Messungen sind im übrigen dem Bericht von *Lemstra et al.* (5) über isotaktisches Polystylen ganz ähnlich. Die Ursache des Doppelschmelzens muß, wie dort diskutiert, Schmelzen und Rekristallisation sein. Je größer die Transportgeschwindigkeit, desto niedriger ist die Kristallisationstemperatur, desto leichter ist es folglich rekristallisierbar. Daraus ist es leicht zu verstehen, daß die Doppelpiks deutlicher bei größeren Transportgeschwindigkeiten auftreten (vgl. Abb. 1, 2). Andererseits gilt für Proben bei derselben Transportgeschwindigkeit, daß, je kleiner die

Aufheizgeschwindigkeit, desto länger ist die Zeit zur Rekristallisation, folglich um so deutlicher die Doppelpiks auftreten (vgl. Abb. 3). Eine Möglichkeit, dies zu beweisen, ist der oben erwähnte Versuch der Aufheizunterbrechung (vgl. Abb. 4):

Wenn man das Aufheizen nach dem β -Schmelzen unterbricht, findet die Probe genügend Zeit, zur stabileren β' -Struktur zu rekristallisieren. Folglich tritt bei nachfolgender Wiederaufheizung *HM* (β) deutlicher als bei normaler Aufheizung auf. Daraus folgt, daß *HM* (β) nicht auf das Schmelzen der eigentlich existierenden Struktur hinweist, sondern auf die rekristallisierte Struktur.

Wenn man von der ursprünglichen α -Phase absieht, die als Körner in der β -Probe eingeschlossen ist, kann man das Schmelzdiagramm der β -Phase wie in Abb. 8 zusammenfassen. Vier mögliche Wege findet man in den Umformungen aus dem Schmelzen der ursprünglichen β -Phase bis zur endgültigen Schmelze. Welcher Weg wirklich abläuft, hängt vom Unterschied der Kristallisationstemperatur zur ursprünglichen Struktur oder vom Aufheizprogramm ab.

Im allgemeinen mögen jedoch während eines Aufheizvorganges vielfache Vorgänge gleichzeitig ablaufen: Nach dem β -Schmelzen kann sich die β -Phase teils zu β' rekristallisieren, teils zu α rekristallisieren und ferner teils als Schmelze verbleiben. Somit war es in diesem Experiment bedeutungslos, die Wärmemenge der *LM* (β)- und *HM* (β)-Piks, wie es von *Roberts* (3), *Overbergh* (7) und *Lemstra* (5) getan wurde, miteinander zu vergleichen. Trotz der Komplikation des Schmelzdiagramms der β -Phase, wollten wir diesen Fall eingehender untersuchen. Der Grund ist einerseits, daß das typische Doppelschmelzverhalten auftritt, und andererseits, daß man, infolge der Kristall-Orientierung der ursprünglichen Probe, bei der Rekristallisation zu β' oder α den Verlauf verfolgen kann, in welcher Weise die Kristall-Orientierung beeinflußt wird, oder – mit anderen Worten – in welcher Weise die die Lamellen konstituierenden Mole-

külsegmente ihre Konformation beim Schmelzen oder bei der Rekristallisation verändern. Daher mag die Verfolgung der Orientierungsumwandlung einen Schlüssel liefern, um den Schmelz- und Rekristallisationsmechanismus zu erklären.

In den Weitwinkeldiagrammen ist es bemerkenswert, daß die HM (β) ergebende β' -Struktur, welche nach dem Schmelzen der ursprünglichen β -Phase durch Rekristallisation entstanden ist, das gleiche Kristallgitter, und zwar die gleiche Orientierung wie die ursprüngliche β -Phase besitzt (Abb. 5). Diese Tatsache zeigt vollständige β -Schmelzen und folgende Rekristallisation in der isotropen Schmelze nicht an: Wenn es richtig wäre, würde die entstandene β' -Struktur nämlich die Kristall-Orientierung nicht zeigen. Außerdem würde die entstehende Struktur vorherrschend α sein, da die Bildungsgeschwindigkeit des primären Keimes aus der Schmelze für gewöhnlich weit größer bei α - als bei β -Keimen ist. Wie sich bei der mikroskopischen Beobachtung zeigt, tritt im Falle der normalen Aufheizgeschwindigkeit an der β' - α -Grenze deutlich eine Dunkellinie auf, dagegen an der β - β' -Grenze nicht (vgl. Abb. 6).

Dies scheint auf den Unterschied hinzuweisen, daß die $\beta \rightarrow \beta'$ Umformung von der $\beta' \rightarrow \alpha$ Umformung verschieden abläuft und jene mindestens ein sehr schneller Prozeß ist. Wenn jedoch die Aufheizgeschwindigkeit plötzlich sehr vergrößert wird, fängt das direkte Schmelzen der β -Phase mangels der Zeit für die Rekristallisation zu β' an, und es bleibt die bereits entstandene β' -Textur als helles Band (vgl. Abb. 7). Diese Erscheinung zeigt, daß die Rekristallisation zu β' meistens, wenn auch nicht insgesamt, sehr schnell nach dem β -Schmelzen, d. h. eben an der β - β' -Grenze, stattfindet. Denn die Stelle an der β - β' -Grenze, wo die Dunkellinie auftrat, formt sich zu β' nicht um, außer bei plötzlicher Vergrößerung der Aufheizgeschwindigkeit. Eben darum schmilzt und dunkelt diese Stelle dabei.

Schließlich mag dieser $\beta \rightarrow \beta'$ Umformungsmechanismus wie folgt verstanden werden: Im Augenblick, in dem der ursprüngliche β -Kristall schmilzt, bleibt noch die Ordnung in der Schmelze erhalten, und es sind die molekulare Orientierung und sogar die Konformation noch einigermaßen erhalten. In diesem Zustand kann der Keim der β' -Struktur leicht

entstehen und kann sich der größere Teil der Schmelze durch die sekundäre Keimbildung zur orientierten β' -Struktur rekristallisieren, ohne die ursprüngliche molekulare Orientierung zu verlieren. Oder es mag auch wie folgt ausgelegt werden: Wenn man das Bestehen von stabileren Teilchen in der β -Phase annimmt, die durch partielles Schmelzen und Rekristallisation von der tieferen Temperatur her als die des LM (β)-Piks bereits vorhanden sind, selbst dann, wenn es extrem wenig sind, bleiben diese Teilchen noch im Bereich des LM (β)-Piks ungeschmolzen, und es rekristallisiert sich die Schmelze um sie herum durch sekundäre Keimbildung, die zum Wachstum der orientierten β' -Textur führt.

Die Weitwinkelbeugung (und auch die Kleinwinkelbeugung) der rekristallisierten α -Phase weist die Kristall-Orientierung nicht mehr auf, aber diese Textur behält noch das Aussehen der ursprünglichen β -Phase mit den Streifen. Daraus folgt, daß die Rekristallisation zu α nicht durch die primäre Keimbildung in vollständiger isotroper Schmelze abläuft, sondern in irgendeiner Weise, die die ursprüngliche β -Textur widerspiegelt. Die molekulare Konformation und das Kristallgitter der α - und β -Kristalle sind sehr verschieden. Der α -Kristall hat ein monoklines Gitter, in welchem die molekularen Segmente mit einer nacheinander entgegengesetzten Schraubenanordnung gepackt sind (9). Der β -Kristall hat ein hexagonales Gitter, wobei aber alle molekularen Segmente gleichsinnig geschraubt sind (10).

Folglich ist es nicht möglich anzunehmen, daß die residuale Struktur in der Schmelze von β (β') als Kern für α wirkt. Jedenfalls muß der Mechanismus der β (β') $\rightarrow \alpha$ Umformung wesentlich verschieden von der $\beta \rightarrow \beta'$ Umformung sein.

Herrn Professor Dr. *Tsuneo Seto* der Tokyo Metropolitan University danke ich für seine Gefälligkeit, daß er früher über die Methode der orientierten Kristallisation persönlich berichtete.

Zusammenfassung

Wenn Proben der hexagonalen β -Phase des isotaktischen Polypropylens über die Schmelztemperatur aufgeheizt werden, tritt gewöhnlich die Rekristallisation zur α -Phase (monoklin) mit höherer Schmelztemperatur auf. Überdies wird häufig die Erscheinung des Doppelschmelzens der β -Phase selbst während der DSC-Messungen beobachtet. Durch die Untersuchung

über den Einfluß der Kristallisationstemperatur, der Aufheizgeschwindigkeit während DSC-Messungen, und der Aufheizunterbrechung, auf die Art des Auftretens des Doppelschmelzens kann man finden, daß diese Erscheinung aus dem Schmelzen der ursprünglichen β -Phase und der nachfolgenden Rekristallisation zur stabileren Struktur (β') während des Aufheizprozesses verursacht wird, wie in Fällen von anderen kristallinen Polymeren, worüber von anderen Autoren bereits berichtet worden ist.

Aus der Röntgenweitwinkelbeugung wurde gefunden, daß die β' -Struktur das gleiche hexagonale Gitter und auch die gleiche b -Achse-Orientierung wie die ursprüngliche Probe hat.

Aus der polarisationsmikroskopischen Beobachtung an β -Phasen-Proben während des Aufheizens unter Benutzung eines mit einem Temperaturgradienten im Probefilm ausgerüsteten Heizapparates wurde gezeigt, daß die β' -Struktur nicht eigentlich existiert, sondern durch Rekristallisation entstanden ist, welche nach dem Schmelzen der zunächst bestehenden β -Struktur schnell geschieht.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß Rekristallisation zur β' -Struktur ein nach dem Schmelzen der ursprünglichen β -Struktur schnell fortschreitender Prozeß ist, wobei die anfängliche Kristallstruktur und Orientierung in irgendeiner Weise erhalten bleibt. Betrachtungen über die Weise, wie dies möglich sein kann, werden beschrieben.

Summary

When β -phase-samples (hexagonal) of isotactic polypropylene are heated beyond the melting point, recrystallization to α -phase with higher melting temperature (monoclinic) usually occurs. Besides this, the double melting phenomenon of β -phase itself is often observed during DSC-measurements. By investigating the influence of the crystallization temperature, heating rate during DSC-measurements, and partial scanning, upon the appearance of the double melting endotherms, it can be seen that this is caused by melting of the original β -phase and subsequent recrystallization to a stabler structure (β') during scanning, similarly to the cases of other crystalline polymers which have already been reported by several authors.

From wide-angle x-ray diffraction study it was found that β' -structure has the same hexagonal lattice and also the same b -axis orientation as the original sample.

By polarization-microscopic observation on the β -phase-samples during heating, using a hot stage equipped with a temperature-gradient in the sample film, it was shown that β' -structure is not originally existing but is brought forth through recrystallization, occurring rapidly after melting of the original β -structure.

From these results it is considered that recrystallization to β' -structure is a process which advances rapidly after melting of original β -structure, inheriting the original crystal structure and orientation in some way. Speculations about the way are also described.

Literatur

- 1) Ikeda, M., Chem. High Polymers, Japan **25**, (273), 87 (1968).
- 2) Nakajima, A., S. Hayashi and T. Taka, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **233**, 869 (1969).
- 3) Roberts, R. C., J. Polymer Sci. **B 8**, 381 (1970).
- 4) Holdsworth, P. J. and Turner-Jones, Polymer **12**, 195 (1971).
- 5) Lemstra, P. J., T. Kooistra and G. Challa, J. Polymer Sci. A-2 **10**, 823 (1972).
- 6) Sweet, G. E. and J. P. Bell, J. Polymer Sci. A-2 **10**, 1273 (1972).
- 7) Overbergh, N., H. Berghmans and G. Smets, J. Polymer Sci. **C 38**, 237 (1972).
- 8) Fujiwara, Y., Kolloid-Z. u. Z. Polymere **226**, 135 (1968).
- 9) Natta, G. et al., Atti Accad. Naz. Lincei Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat. **21**, 365 (1956).
- 10) Samuels, R. J. and R. Y. Yee, J. Polymer Sci. A-2 **10**, 385 (1972).

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. Yasuna Fujiwara
Faculty of Science, Shizuoka University,
Shizuoka (Japan)