

ANGEWANDTE CHEMIE

86. Jahrgang 1974
Heft 8
Seite 283–320

Der kristalline Zustand makromolekularer Stoffe

Von H. G. Zachmann^[*]

Im Gegensatz zu niedermolekularen Stoffen kristallisieren Hochpolymere nicht vollständig, sondern bestehen auch nach einem beliebig lang andauernden Kristallisationsprozeß aus einem Gemisch kristalliner und nichtkristalliner Bereiche. Diese Bereiche bilden im unverstreckten Material übergeordnete Einheiten, die Sphärolithe. Von besonderem Interesse sind die Fragen nach der Anordnung der Ketten in den nichtkristallinen Bereichen, nach den Ursachen der Kettenfaltung sowie nach den Fehlstellen in den Kristallen. – Die unvollständige Kristallisation ist eine Folge von kinetischen Hemmungen. Dies läßt sich aus der Tatsache ableiten, daß der kristalline Anteil mit wachsender Kristallisationstemperatur zunimmt. Wird die Polymerisation im festen kristallinen Zustand durchgeführt, so erhält man einen vollständig kristallisierten polymeren Stoff.

1. Einleitung

Makromolekulare Stoffe gewinnen als Kunststoffe, als Fasern sowie als Träger der Lebensprozesse zunehmende Bedeutung für Wissenschaft und Technik. Sie waren und sind daher Gegenstand vielfältiger Untersuchungen. Wir wollen uns hier nur mit einem Teil ihrer Eigenschaften beschäftigen, nämlich mit dem Kristallisationsverhalten.

Die Untersuchung der Kristallisation makromolekularer Stoffe ist wissenschaftlich von größtem Interesse, denn man erforscht dabei, welche Folgen es für die Ordnung im Kristall hat, wenn die Moleküle nicht wie bei niedermolekularen Stoffen kleine Kugeln sind, sondern lange Ketten. Kristallisationsvorgänge sind aber auch für die Technologie von wesentlicher Bedeutung, da die mechanischen Eigenschaften der makromolekularen Kunststoffe und Fasern stark von den Kristallisationsbedingungen abhängen. Schließlich spielen kristallähnliche Ordnungszustände von Makromolekülen und deren Umwandlung auch bei biologischen Prozessen eine Rolle.

2. Der kristalline Zustand im nichtorientierten Material

2.1. Allgemeine Übersicht

Wir besprechen als erstes den kristallinen Zustand, den man unter normalen Bedingungen erhält, also z. B. durch Abkühlen

der Schmelze eines makromolekularen Stoffes auf eine Temperatur unterhalb seines Schmelzpunktes. Untersucht man die dabei entstandene kristalline Struktur mit Röntgen-Strahlen, so erhält man ein Streudiagramm (Abb. 1) mit einzelnen, relativ breiten Reflexen und einer diffusen Streuung, die vielfach auch „amorpher Halo“ genannt wird.

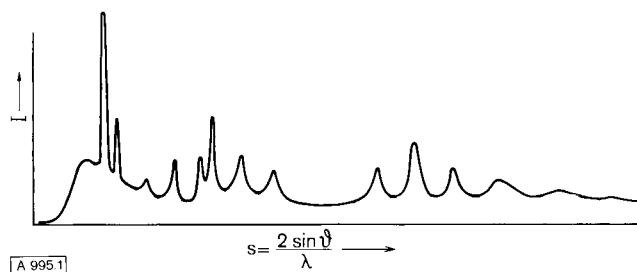


Abb. 1. Röntgen-Weitwinkelstreuung an kristallinem Polyäthylen [1]. Aufgetragen ist die Streuintensität I als Funktion der Größe $s = (2 \sin \theta) / \lambda$, die ein Maß für den Streuwinkel θ ist.

Wie ist dieses Diagramm zu interpretieren? Ein ideal kristallisierter niedermolekularer Stoff ergibt eine Vielzahl von sehr scharfen Reflexen und keinen diffusen Untergrund. Daß nun in unserem Material überhaupt Kristallreflexe auftreten, zeigt, daß eine Kristallisation stattgefunden hat. Die geringe Anzahl und relativ große Halbwertsbreite der Reflexe weist aber zugleich darauf hin, daß die Kristalle klein und stark gestört sind. Aus der Anwesenheit des diffusen Untergrundes schließen – der mit der Streuung der Schmelze übereinstimmt –

[*] Prof. Dr. H. G. Zachmann
Institut für Physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15

folgt, daß neben den Kristalliten auch nichtkristalline Bereiche vorhanden sind. Der bis zum Endzustand kristallisierte makromolekulare Stoff ist also ein Zweiphasensystem aus kristallinen und nichtkristallinen Bereichen. Dieses Resultat wird auch durch Untersuchungen mit anderen Methoden, z. B. der IR-Spektroskopie, Pyknometrie, Kalorimetrie und magnetischen Kernresonanz, bestätigt^[2].

Eine wesentliche Kenngröße zur Charakterisierung des Zweiphasensystems ist der Massenanteil der kristallinen Bereiche, der *kristalliner Anteil* oder Kristallisationsgrad α genannt wird. Der maximale Kristallisationsgrad hängt weitgehend von der Kristallisationstemperatur ab. Bei niedrigen Temperaturen erreicht man bei weitem nicht so hohe Kristallisationsgrade wie bei höheren Temperaturen. Dies weist darauf hin, daß die Kristallisation aus kinetischen Gründen unvollkommen bleibt. Nachdem ein Teil des Materials kristallisiert ist, wird die Beweglichkeit der noch nicht in Kristalliten liegenden Ketten so gering, daß sich diese nicht mehr ordnen können. Damit in Einklang steht auch die Tatsache, daß eine isotherme Kristallisation kein genau definiertes Ende hat; die Kristallisationsgeschwindigkeit wird kleiner und kleiner, bis schließlich in endlichen Zeiten praktisch nichts mehr kristallisiert.

Der erreichte Kristallisationsgrad hängt nicht nur von den Kristallisationsbedingungen ab, sondern auch von der chemischen Struktur des makromolekularen Stoffes. Moleküle mit hoher Regelmäßigkeit, deren Ketten überdies gut beweglich sind, können weitaus vollständiger kristallisieren als solche, bei denen diese Voraussetzungen nicht erfüllt sind. Als Beispiel sind in Tabelle 1 die maximal erreichbaren Kristallisationsgra-

Tabelle 1. Maximal erreichbarer Kristallisationsgrad α_{\max} einiger Hochpolymerer.

Substanz	α_{\max} [%]
Niederdruckpolyäthylen	95
Hochdruckpolyäthylen	70
Polyäthylenterephthalat	70
Polyamid 6	60
ataktisches Polystyrol	0

de einiger makromolekularer Stoffe angeführt. Beispielsweise kann Polyäthylen, das sehr regelmäßig gebaute, hochbewegliche Moleküle aufweist, einen bedeutend höheren Kristallisationsgrad erreichen als etwa Polyäthylenterephthalat, dessen Moleküle die etwas unbeweglichen Benzolmoleküle enthalten. Ataktisches Polystyrol, dessen Moleküle äußerst unregelmäßig aufgebaut sind, kann überhaupt nicht kristallisieren.

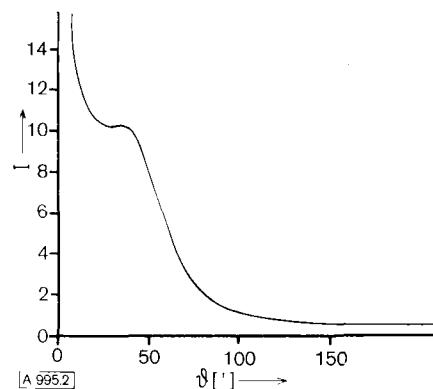


Abb. 2. Röntgen-Kleinwinkelstreuung (willkürliche Einheiten) an kristallinem Polyäthylenterephthalat. Aufgetragen ist die Streuintensität I als Funktion des Streuwinkels θ [3].

Weitere Einzelheiten über den teilkristallinen Aufbau erfährt man aus der Röntgen-Streuung bei kleinen Winkeln. Ein Beispiel für eine Streukurve zeigt Abbildung 2. Man findet eine mit wachsendem Streuwinkel abfallende diffuse Streuung, auf der ein Reflex aufsitzt (in manchen Fällen sind es auch zwei Reflexe). Das Zustandekommen des Reflexes wird durch periodische Dichteschwankungen im Material erklärt, die auf ein Abwechseln der Kristallite und der nichtkristallinen Bereiche zurückgeführt werden (siehe Abb. 3). Aus der Lage des Reflexes

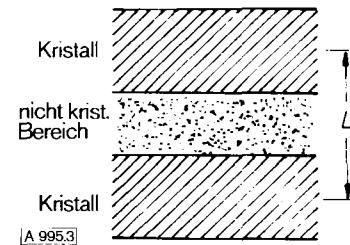


Abb. 3. Schematische Darstellung der Anordnung der Kristallite und der nichtkristallinen Bereiche. L = Langperiode.

kann man den Schwerpunktsabstand der Kristallite, die *Langperiode* L, entnehmen. Man kommt aus diesen Untersuchungen insgesamt zu folgenden Ergebnissen: Im teilkristallinen Gefüge weisen die Kristallite einen ziemlich einheitlichen Schwerpunktsabstand L auf. Dieser ist desto größer, je höher die Kristallisationstemperatur war; er liegt im allgemeinen zwischen 50 und 500 Å.

Besonders interessant ist nun der Vergleich mit den Ergebnissen einer mikroskopischen Untersuchung des kristallisierten Materials. Wenn man eine Folie von etwa 100 µm Dicke im polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nicols betrachtet, so findet man, daß die Probe restlos von Sphärolithen ausgefüllt ist. Das sind radialsymmetrische Gebilde, die im einfachsten Fall ein schwarzes Kreuz aufweisen. Ein Beispiel zeigt Abbildung 4. Während der Kristallisation sind diese Sphärolithe

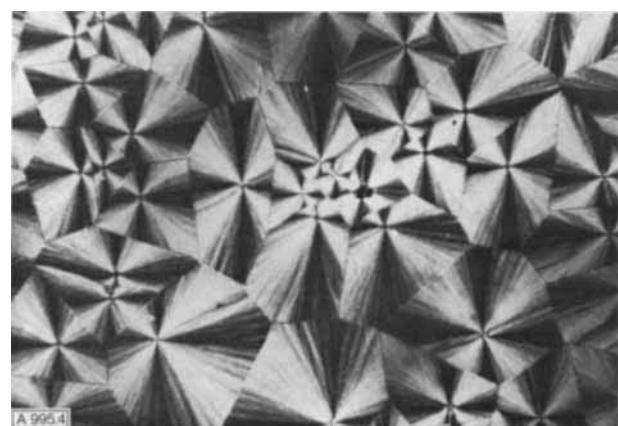


Abb. 4. Polarisationsmikroskopische Aufnahme von Sphärolithen in einem Polyamid [4].

von einzelnen Keimen aus gewachsen. Sie waren zunächst kugelförmig; die unregelmäßigen Formen haben sich erst als Folge des gegenseitigen Behinderns ausgebildet. Der Durchmesser eines Sphäroliths beträgt im allgemeinen 5 bis 100 µm. Da der Schwerpunktsabstand der Kristallite in der Größenordnung von 100 Å liegt, besteht ein Sphärolith aus einer Vielzahl von kristallinen und nichtkristallinen Bereichen. Um

das erwähnte schwarze Kreuz zu erklären, muß man annehmen, daß die Kristallite so angeordnet sind, daß die Ketten bevorzugt senkrecht auf den Sphärolithradius stehen.

Einige weitere Erkenntnisse über den Feinbau der Sphärolithe gewinnt man durch elektronenmikroskopische Untersuchungen. Es lassen sich zwei Typen von Sphärolithen unterscheiden:
1. Sphärolithe, die aus Fibrillen, d. h. langen, fadenförmigen Gebilden aufgebaut sind. In Abbildung 5 kann man deutlich eine Garbe von Fibrillen erkennen.

2. Sphärolithe, die aus Lamellen aufgebaut sind. Abbildung 6 zeigt deutlich die Stufen, die die einzelnen Lamellen begrenzen.

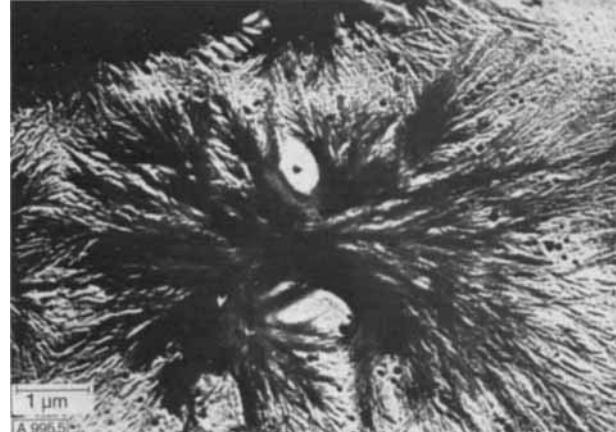


Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Sphärolithen in einem Polyamid [5].

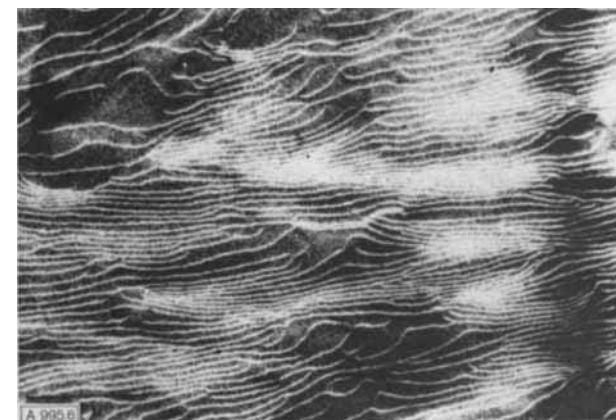


Abb. 6. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Teiles eines Sphärolithen in Niederdruckpolyäthylen [6].

Die Höhe der Stufen stimmt im allgemeinen mit dem Schwerpunktsabstand der Kristallite überein, wie er aus der Röntgen-Kleinwinkelstreuung ermittelt wird. Die Fibrillen in Abbildung 5 sind entartete Lamellen, d. h. Lamellen, die in eine Richtung bedeutend stärker als in die andere Richtung gewachsen sind. Außer den in Abbildung 4 gezeigten einfachen Sphärolithen gibt es auch solche mit komplizierteren Doppelbrechungserscheinungen, wie sie zum Beispiel in Abbildung 7 wiedergegeben sind. Bei hoher Kristallkeimdicthe können die Sphärolithe so klein werden, daß sie sich im Lichtmikroskop nicht auflösen lassen. Vielfach bilden sich dann auch nicht richtige radialsymmetrische Sphärolithe aus, sondern andere Einheiten, die man als Vorstufen von Sphärolithen ansehen kann.



Abb. 7. Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines Sphärolithen in Polyäthylenterephthalat [7].

Welche Modelle gibt es nun für die Struktur eines kristallisierten makromolekularen Stoffes? Der beschriebene Aufbau aus Sphärolithen, die sich ihrerseits aus kristallinen und nichtkristallinen Bereichen zusammensetzen, ist noch einmal schematisch in Abbildung 8 dargestellt. Die großen, durch die längeren Geraden begrenzten Polygone sind die Sphärolithe, die schraffierte Quader die Kristallite, die punktierten Gebiete die nichtkristallinen Bereiche. Über die Größe und Lage der Kristallite und die Natur der nichtkristallinen Bereiche soll Abbildung 8 nichts aussagen. Die Modellvorstellungen zu diesem

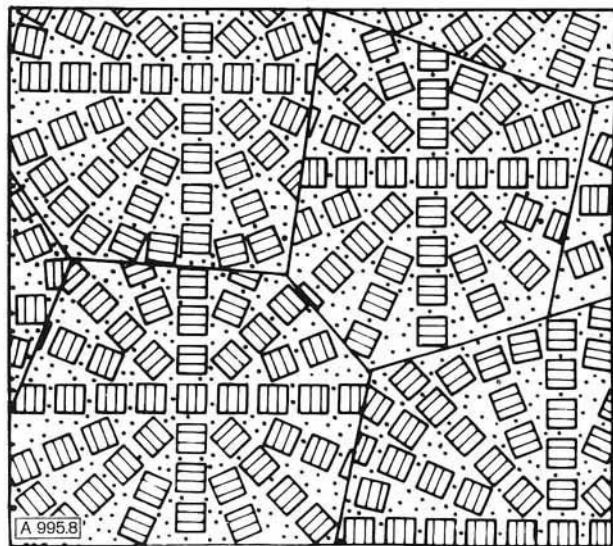


Abb. 8. Schematische Darstellung des Aufbaus eines Sphärolithen aus kristallinen und nichtkristallinen Bereichen [8].

Thema werden in Abbildung 9 jeweils an einem kleinen Ausschnitt eines Sphärolithen demonstriert.

Das älteste Modell ist in Abbildung 9a dargestellt. Es weist Kristallite auf, die aus parallel liegenden gestreckten Kettenstücken bestehen, sowie nichtkristalline Bereiche, die aus Kettenstücken gebildet werden, die von einem Kristallit zu einem anderen durchgehen. Eine Lamelle oder Fibrille, wie sie im Elektronenmikroskop beobachtet wird, besteht jeweils aus

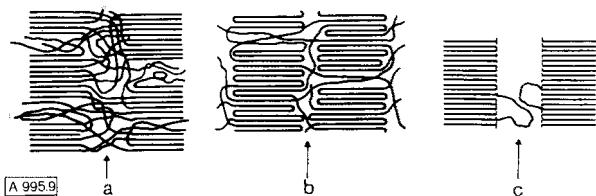


Abb. 9. Modelle für die nichtkristallinen Bereiche [9]: Einzelheiten siehe Text. Der Pfeil gibt die Richtung des Sphärolithradius an.

einem Kristallit mit der dazugehörigen nichtkristallinen Deckschicht. Im zweiten Modell (Abb. 9b) nimmt man an, daß die Ketten an den Deckflächen und Grundflächen der Kristallite gefaltet sind; die nichtkristallinen Bereiche werden hier durch einige wenige Kettenstücke gebildet, die sich ausnahmsweise nicht falten. Nach dem letzten Modell (Abb. 9c) schließlich hängen aus der Oberfläche der Kristallite Schlaufen heraus, welche die nichtkristallinen Bereiche bilden. (Der besseren Übersicht wegen sind nur zwei solche Schlaufen eingezeichnet.) Eine Faltung der Ketten wie in Abbildung 9b und 9c scheint zunächst wenig naheliegend zu sein. Man hat aber eindeutige Beweise dafür, daß eine solche Faltung bei der Kristallisation aus der Lösung auftritt^[9–11], und viele Anzeichen sprechen dafür, daß sie auch bei der Kristallisation aus der Schmelze möglich ist^[16].

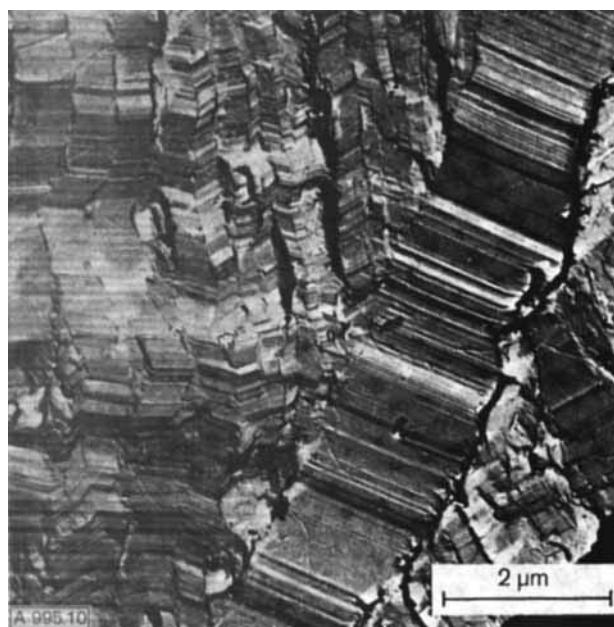


Abb. 10. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche einer Polyäthylenprobe, die unter einigen tausend atm Druck kristallisiert worden ist [12].

Die bisher mitgeteilten Ergebnisse bezogen sich auf eine Kristallisation unter normalem Druck. Besonders interessante Effekte werden bei einer Kristallisation unter einem Druck von einigen tausend Atmosphären erhalten^[12]. Die Kristallisation verläuft dann nahezu vollständig; die Kristalle bestehen aus gestreckten Ketten. Abbildung 10 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme eines solchen Materials. Die Stufenhöhe entspricht der Dicke der Kristallite, die wiederum gleich der Länge der Moleküle ist.

Damit haben wir eine Übersicht über die bisherigen experimentellen Ergebnisse sowie über die Modellvorstellungen gegeben. Welches sind nun die Probleme, mit denen man sich

heute besonders intensiv beschäftigt? Es scheint mir, daß die folgenden Fragen im Brennpunkt des Interesses stehen:

Welche Art von Kristallbaufehlern weisen die Kristallite auf? Wie sind die nichtkristallinen Bereiche aufgebaut?

Wie kann man die Faltung der Ketten sowie das Entstehen der Sphärolithe erklären?

Auf diese Fragen wollen wir nun etwas ausführlicher eingehen.

2.2. Aktuelle Probleme

2.2.1. Kristallbaufehler

Die Kristallreflexe sind bei makromolekularen Stoffen breiter und weniger zahlreich als bei niedermolekularen Stoffen. Dies muß auf die Kleinheit sowie auf einen besonders hohen Störstellengehalt der Kristallite zurückgeführt werden. Wenn man den Einfluß der Gitterstörungen auf die Kristallreflexe untersucht, so hat man nach Hosemann^[13] folgende Störungen zu unterscheiden:

1. Gitterstörungen erster Art. Das sind Störungen, bei denen die Fernordnung erhalten bleibt, z.B. Verrückungen infolge der thermischen Bewegung.
2. Gitterstörungen zweiter Art, auch parakristalline Störungen genannt. Bei diesen Störungen wird die Fernordnung beeinträchtigt. Wenn sie sehr stark werden, so geht der Kristall in eine Flüssigkeit über.

Bei niedermolekularen Stoffen treten vor allem Gitterstörungen erster Art auf. Bei Hochpolymeren findet man nun auch solche zweiter Art. Durch eine Analyse der Halbwertsbreiten und Intensitäten der Kristallreflexe ist es im Prinzip möglich^[14], die Anteile der Störungen getrennt zu bestimmen. Wie sind nun die Störungen auf molekularer Ebene zu erklären? Bei niedermolekularen Stoffen kennt man zum Beispiel Gitterleerstellen, Atome auf Zwischengitterplätzen, Versetzungen usw. Bei makromolekularen Stoffen gibt es zusätzlich hierzu Störungen, die für Kettenmoleküle charakteristisch sind und die man als Kinken bezeichnet. Sie wurden ausführlich von Pechhold, Blasenbrey und Woerner^[15] untersucht. In einer gestreckten Kette aus CH₂-Gruppen bildet sich eine Kinke, wenn man eine CH₂-Gruppe um die benachbarten C—C-Bindungen dreht. Die Folge der *trans*-Konformationen wird dann durch eine *gauche*-Konformation unterbrochen.

Abbildung 11 zeigt schematisch eine gestreckte Kette von C-Atomen, eine Kette mit einer Kinke und eine Kette mit einer Doppelkinke. In Abbildung 12 sind derartige Kinken in einem aus Atomkalottenmodellen nachgebildeten Polyäthylenkristall dargestellt. Weitere Gitterstörungen, die für Stoffe aus Kettenmolekülen charakteristisch sind, werden durch den

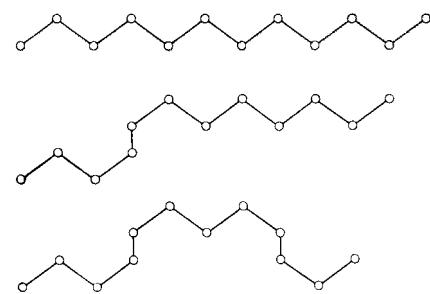


Abb. 11. Kette aus Kohlenstoffatomen a) im gestreckten Zustand, b) mit einer Kinke und c) mit einer Doppelkinke [15].

Einbau von Endgruppen oder Verzweigungsstellen in das Gitter bewirkt. Die Fehlstellen verändern das Gitter nicht nur an der Stelle, an der sie auftreten, sondern auch in der weiteren Umgebung. Sie verursachen insbesondere auch die oben erwähnten parakristallinen Störungen. Man versucht zur Zeit, unter Berücksichtigung der Fehlstellen die röntgenographischen Befunde quantitativ zu erklären.

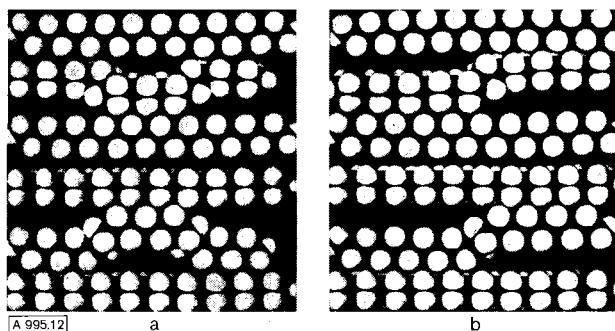


Abb. 12. a) Doppelkinken und b) Kinken in einem Polyäthylenkristall, nachgebildet mit Kalottenmodellen [15].

Abschließend soll noch darauf hingewiesen werden, daß Kinken und Gitterleerstellen nicht nur als Folge von Störungen während der Kristallisation gebildet werden; sie entstehen vielmehr auch im thermodynamischen Gleichgewicht als Folge der Wärmebewegung in einem zunächst idealen Kristall. Ihre Konzentration ist desto größer, je höher die Temperatur ist. *Pechhold* und *Blasenbrey*^[16] haben durch statistisch-thermodynamische Berechnungen festgestellt, daß bei Polyäthylen in der Nähe des Schmelzpunktes im thermodynamischen Gleichgewicht etwa 1% der CH₂-Gruppen in Kinken liegen. Falls kein Gleichgewicht herrscht, kann der Anteil natürlich beträchtlich höher sein. Die Anzahl der Gitterleerstellen im thermodynamischen Gleichgewicht wurde von *Eby*^[17] abgeschätzt.

2.2.2. Struktur der nichtkristallinen Bereiche

Über die Struktur der nichtkristallinen Bereiche kann man heute noch keine verlässlichen Angaben machen. Hauptsächlich werden folgende Fragen diskutiert: Welcher Bruchteil der Ketten verbindet zwei Kristallite und welcher bildet Schlaufen (siehe Abb. 9b bzw. 9c)? Wie lang sind die Schlaufen, und welchen Endabstand haben sie? Gibt es ideale Falten? Man hat versucht, diese Fragen durch IR-spektroskopische Untersuchungen^[18, 19] sowie durch gezielte chemische Angriffe auf die Deckfläche der Kristallite^[20, 21] direkt zu beantworten. Die Ergebnisse waren aber nicht eindeutig. Im folgenden soll über einige indirekte Untersuchungen dieses Problems berichtet werden.

Eine der wirkungsvollsten Möglichkeiten zur Erforschung der Natur der nichtkristallinen Bereiche ist die Messung der absoluten Intensität der Röntgen-Kleinwinkelstreuung. Man mißt die Streuintensität I als Funktion des Streuwinkels θ oder der daraus abgeleiteten Größe

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

Es gilt dann^[22] Gleichung (1):

$$\int I(s) s^2 ds = C \cdot (\rho_k - \rho_a)^2 \alpha (1 - \alpha) \quad (1)$$

wobei ρ_k die Dichte der Kristallite und ρ_a die Dichte der nichtkristallinen Bereiche, α der kristalline Anteil und C eine Konstante ist, in die die Versuchsanordnung sowie die Intensität des Primärstrahls eingehen. Bestimmt man also experimentell das Integral auf der linken Seite der Gleichung, so erhält man zusätzliche Informationen über die Dichten der Kristallite und der nichtkristallinen Bereiche.

Auf Probleme des kristallinen Zustandes wurde diese Methode zuerst von *Fischer*, *Goddard* und *Schmidt*^[23] angewendet. Diese Autoren konnten zeigen, daß bei nichtverstrecktem Polyäthylen die üblichen Annahmen für ρ_a und ρ_k zutreffen, für verstrecktes dagegen nicht. Unsere Untersuchungen an Polyäthylenterephthalat^[3] ergaben, daß ρ_a und ρ_k bei diesem Stoff auch im unverstreckten Zustand nicht die üblicherweise angenommenen Werte haben. In Abbildung 13 sind die unter bestimmten zusätzlichen Annahmen erhaltenen Werte für ρ_k und ρ_a als Funktion der Kristallisationstemperatur dargestellt. Beide Größen hängen wesentlich von der Kristallisationstemperatur ab. Die Dichte der nichtkristallinen Bereiche ist im allgemeinen kleiner als die des vollständig amorphen Materials, die 1.331 g/cm³ beträgt. Dies weist insbesondere darauf hin, daß die Struktur der nichtkristallinen Bereiche wesentlich von der Kristallisationstemperatur abhängt.

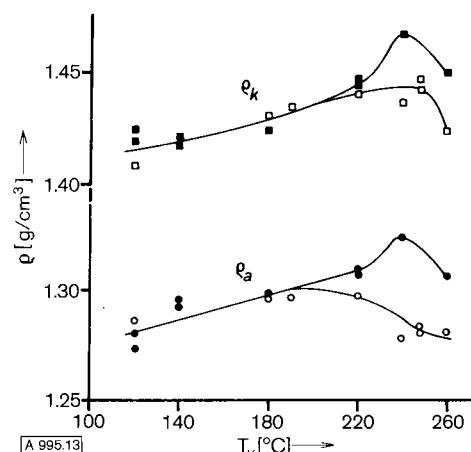


Abb. 13. Dichte der Kristallite ρ_k und der nichtkristallinen Bereiche ρ_a in Polyäthylenterephthalat als Funktion der Kristallisationstemperatur T_k . ■ bzw. ● : Nach der Kristallisation langsam abgekühlte Proben. ○ bzw. ○ : Nach der Kristallisation abgeschreckte Proben [3].

Ein besonders interessantes Ergebnis haben *Fischer*, *Kloos* und *Lieser*^[24] an Polyäthylen-Einkristallen erhalten. Man hat des öfteren darüber diskutiert, ob die Schlaufen, die aus solchen Kristallen heraushängen, dieselben Eigenschaften haben wie kompaktes amorphes Material. Die genannten Autoren haben nun bei den Einkristallen den Unterschied der Dichte von kristallinen und nichtkristallinen Bereichen als Funktion der Temperatur bestimmt. In Abbildung 14 ist die Intensität der Röntgen-Kleinwinkelstreuung, die nach Gl. (1) ein Maß für den interessierenden Dichteunterschied $\rho_k - \rho_a$ ist, als Funktion der Temperatur aufgetragen. $\rho_k - \rho_a$ ist bis zu einer bestimmten Temperatur jeweils nahezu konstant und nimmt anschließend mit steigender Temperatur zu. Die Temperatur, bei der der Knick auftritt, stimmt weitgehend mit der Einfrierstemperatur des amorphen Stoffes überein. Man kann dieses Ergebnis als Beweis dafür ansehen, daß sich Schlaufen, die aus den Kristalliten herausragen, hinsichtlich der Einfriererscheinungen wie völlig amorphes Material verhalten.

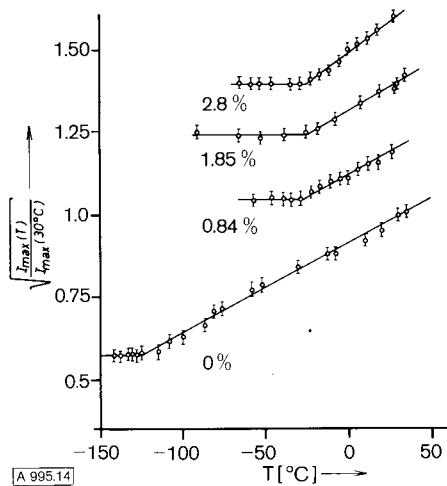


Abb. 14. Temperaturabhängigkeit der Intensität der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Polyäthylen-Einkristallen [24] mit unterschiedlichem Gehalt an Methylgruppen (Angaben in Mol-%). $\sqrt{I_{\max}(T)/I_{\max}(30^\circ\text{C})}$ ist ein Maß für den Dichteunterschied $\rho_k - \rho_s$.

Wertvolle Aufschlüsse über die Natur der nichtkristallinen Bereiche kann man auch mit Hilfe der magnetischen Kernresonanz erhalten. Kettenteile, die eine Segmentbewegung ausführen können, führen zu einer schmalen Komponente im Kernresonanzsignal, solche, die ihre Konformationen nicht ändern können, zu einer breiten. Bei einem teilkristallinen Stoff oberhalb der Einfriertemperatur setzt sich das $^1\text{H-NMR}$ -Signal aus zwei Komponenten zusammen:

1. einer schmalen Komponente, die von den Ketten mit genügend hoher Segmentbeweglichkeit in den nichtkristallinen Bereichen herrührt,
2. einer breiten Komponente, die von den Ketten in den Kristallen und von stark verspannten und daher unbeweglichen Ketten in den nichtkristallinen Bereichen verursacht wird.

Der Flächenanteil unter der schmalen Komponente gibt daher den „beweglichen Anteil“ y an. Wenn alle Ketten in den nichtkristallinen Bereichen auch eine Segmentbeweglichkeit aufweisen, so ist y gleich dem nichtkristallinen Anteil $1 - \alpha$. Wenn stark verspannte Ketten in den nichtkristallinen Bereichen auftreten, so ist dagegen y kleiner als $1 - \alpha$.

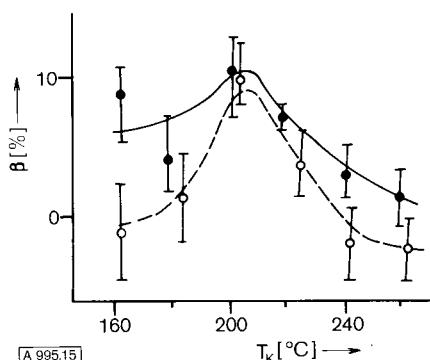


Abb. 15. Starrer nichtkristalliner Anteil $\beta = 1 - \alpha - y$, als Funktion der Kristallisationstemperatur von Polyäthylenterephthalat [25]. ●: Abgeschreckt, ○: langsam abgekühlt.

Man hat versucht, Vergleiche zwischen y und $1 - \alpha$ anzustellen. Die Schwierigkeit bestand aber jeweils darin, im Kernresonanzsignal die schmale und die breite Komponente exakt voneinander zu trennen. Wir haben nun für Polyäthylenterephthalat ein Verfahren entwickelt^[25], das eine willkürliche Tren-

nung umgeht. Unter Anwendung dieses Verfahrens haben wir über die Kernresonanz den beweglichen Anteil y ermittelt. Anschließend wurde über die Dichte der nichtkristalline Anteil $1 - \alpha$ bestimmt. Die Differenz beider Größen, der starre, nichtkristalline Anteil β , ist in Abbildung 15 als Funktion der Kristallisationstemperatur T_k angegeben. Bei den langsam abgekühlten Proben ist dieser Anteil bei tiefen und hohen Kristallisationstemperaturen praktisch gleich Null. Bei mittleren Kristallisationstemperaturen, bei denen die Kristallisationsgeschwindigkeit am größten ist, tragen dagegen etwa 5 bis 10% der Ketten zum starren, nichtkristallinen Anteil bei. Es ist anzunehmen, daß es sich dabei um Ketten handelt, die zwei Kristallite verbinden und relativ stark gespannt sind. Nach theoretischen Betrachtungen muß der Fadenendenabstand dieser Ketten größer sein als die halbe Kettenlänge^[26]. Bei den abgeschreckten Proben ist β größer als bei den langsam abgekühlten Proben. Wir wollen abschließend noch erwähnen, daß das Kernresonanzsignal verschiedentlich auch in mehr als zwei Komponenten aufgetrennt und entsprechend interpretiert wurde^[27].

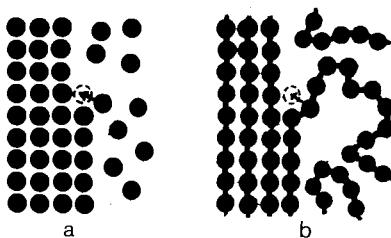


Abb. 16. Schematische Darstellung des Elementarschrittes bei der Kristallisation a) eines niedermolekularen Stoffes und b) eines makromolekularen Stoffes.

2.2.3. Theoretische Deutung der Kettenfaltung

Besonders schwierig ist die Frage zu beantworten, warum sich die Ketten bei der Kristallisation falten. Kristallisiert das Material aus einer verdünnten Lösung, in welcher der Kristallkeim praktisch aus einem einzigen Molekül besteht, so muß dies sich notwendigerweise falten^[28]. Bei einer Kristallisation aus der Schmelze dagegen würde man annehmen, daß ein Kristallkeim jeweils aus mehreren benachbarten Molekülen gebildet wird. Dabei käme es dann nicht zur Kettenfaltung, sondern zur Bildung von Büschelkeimen. Welche Ursachen verhindern nun die Bildung von Büschelkeimen (siehe Abb. 16b)?

Wir glauben, daß dies auf Entropieeffekte zurückzuführen ist, die charakteristisch für Stoffe aus Kettenmolekülen sind^[29]. Wenn ein niedermolekularer Stoff kristallisiert, so geht jeweils ein ganzes Molekül von einer Phase in die andere über (Abb. 16a). Die Änderung der Energie und der Entropie ist beim Übergang eines jeden Moleküls gleich groß. Kristallisiert dagegen ein hochpolymerer Stoff, so gehen immer nur kleine Teile von der Größe der monomeren Einheiten nacheinander von einer Phase in die andere über (Abb. 16b). Die Entropieänderung bei einem solchen Übergang kann nun im allgemeinen von monomerer Einheit zu monomerer Einheit verschieden sein, weil sich jeweils auch die Entropie der restlichen Kette, die nicht in den Kristall eingebaut wird, ändert.

Einige Beispiele sind in Abbildung 17 wiedergegeben. Es wird jeweils der Übergang einer monomeren Einheit vom Kristall in die Schmelze betrachtet. Die betreffende Einheit ist durch einen Kreis mit einem Pfeil angedeutet. In Abbildung 17a

gehört die monomere Einheit auch nach dem Schmelzen einem Kettenstück mit zwei festliegenden Enden an. Der Entropiegewinn beim Schmelzen ist hier kleiner als der durchschnittliche Wert. In Abbildung 17b dagegen entsteht als Folge des Überganges aus einem Kettenstück N mit zwei festliegenden

Keimbildungsgeschwindigkeit besteht nun ein sehr enger Zusammenhang. Mit wachsender Oberflächenspannung wird die Keimbildungsarbeit größer und damit die Keimbildungsgeschwindigkeit geringer. Daraus folgt, daß Keime mit regelmäßigen kurzen Falten gegenüber Büschelkeimen bevorzugt sind.

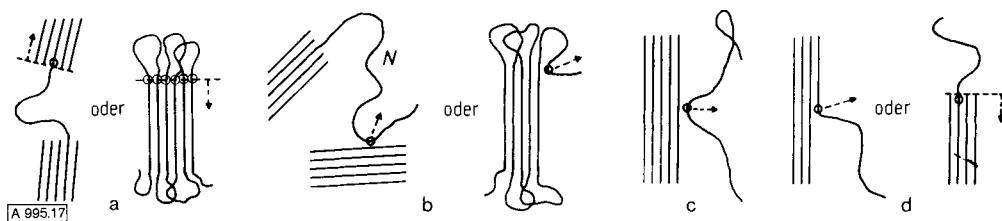


Abb. 17. Beispiele für den Übertritt einer monomeren Einheit aus dem Kristall in die Schmelze. Einzelheiten siehe Text.

Enden ein Kettenstück mit nur einem festliegenden Ende, dem dann die aufgeschmolzene Einheit angehört. Dadurch wird beim Schmelzen überdurchschnittlich viel Entropie gewonnen. Nochmals andere Verhältnisse herrschen bei den Schmelzprozessen in Abbildung 17c und 17d.

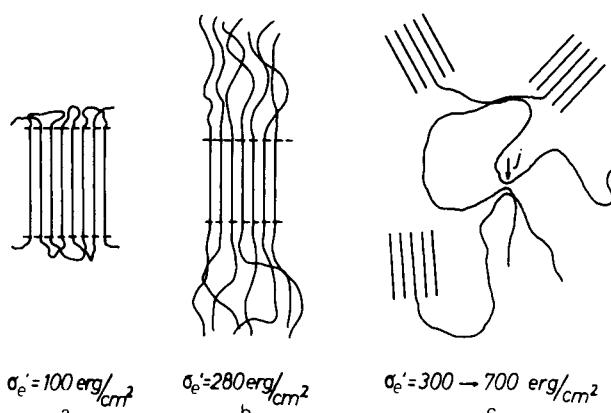


Abb. 18. Zusätzliche Oberflächenspannungen σ'_e für verschiedene Keimtypen [29]. a) Faltenkeim, b) Büschelkeim, c) Keim aus Ketten, die aus verschiedenen Kristalliten herausragen. j = Stelle, bei der sich der neue Keim bildet.

Die genannten Entropieeffekte wirken sich wesentlich auf die Kristallkeimbildung aus^[29]. Wenn sich zum Beispiel ein Büschelkeim bildet (siehe Abb. 18b) und ein neues Molekül an den Keim angelagert wird, so ändert sich zum einen die Entropie der gerade kristallisierenden monomeren Einheiten, zum anderen aber auch die Entropie der herauhängenden Kettenteile. Deren Bewegungsfreiheit wird nämlich dadurch eingeengt, daß sie sich nun in der Nähe einer Kristalloberfläche befinden und somit nicht mehr so viele Konformationen wie vorher einnehmen können. Wir haben diesen Effekt berechnet und erkannt, daß dies wie eine zusätzliche Oberflächenspannung σ'_e ($\approx 280 \text{ erg/cm}^2$) bei der Keimbildung wirkt. Auch bei einem Faltenkeim (Abb. 18a) gibt es eine zusätzliche Oberflächenspannung aufgrund der Falten; sie beträgt nur etwa 100 erg/cm^2 . In diesem Betrag ist bereits ein Enthalpiebeitrag von etwa 60 erg/cm^2 enthalten, der von der gehäuften Anzahl von *gauche*-Konformationen in einer Schlaufe herührt. Besonders groß ist die zusätzliche Oberflächenspannung bei einem Kristallkeim, der sich aus Ketten bildet, die aus verschiedenen Kristalliten herausragen (Abb. 18c, $\sigma'_e = 300 \rightarrow 700 \text{ erg/cm}^2$). Zwischen der Oberflächenspannung und der

Wird die Kristallisationsgeschwindigkeit sehr groß, so ist nicht mehr die Keimbildungsarbeit für den Typ des Kristallkeimes maßgebend. Die Ketten lagern sich dann vielmehr so aneinander, wie sie in der Schmelze liegen. In diesem Fall besteht eine Tendenz zur Ausbildung von längeren Schlaufen mit ungleichen Abständen der Enden sowie von Ketten, die mehrere Kristallite verbinden. Diese Tendenz wird desto größer, je stärker die Moleküle in der Schmelze einander durchdringen^[30].

Die hier besprochenen Entropieeffekte spielen auch eine wichtige Rolle bei der Erklärung des breiten Schmelzbereichs und der Überhitzungerscheinungen von hochpolymeren Stoffen^[28, 31], auf die wir aber hier nicht weiter eingehen können.

3. Verstrecktes Material

Wir haben bisher von der Kristallisation unter normalen Bedingungen gesprochen. In der Technik, insbesondere bei der Herstellung von Fasern, pflegt man nun vielfach das Material einer Zugspannung auszusetzen, wodurch es auf ein Vielfaches seiner ursprünglichen Länge verstreckt wird. Bei einer solchen Verstreckung werden die Moleküle vorzugsweise parallel zur Verstreckrichtung orientiert. Die Verstreckung kann vor der Kristallisation, gleichzeitig mit ihr oder nachträglich durchgeführt werden. Erst durch die Verstreckung erhalten die Fasern die gewünschten technologischen Eigenschaften^[32]. Die Veränderungen der Struktur unmittelbar während des Streckprozesses wurden besonders gründlich von *Balta-Colleja* und *Peterlin* untersucht^[33]. Wir wollen uns im folgenden nur mit der Struktur nach Beendigung der Verstreckung beschäftigen.

Die kristalline Struktur im verstreckten Material unterscheidet sich in einigen Punkten wesentlich von der im unverstreckten. Es treten keine Sphärolithe auf, sondern lediglich Fibrillen. Abbildung 19b zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme von Polyäthylen, das nach der Kristallisation verstreckt wurde. Man sieht hier einzelne Fibrillen, die alle parallel zur Streckrichtung liegen. Die Moleküle verlaufen parallel zu den Fibrillen, was durch eine Elektronenbeugungsaufnahme (Abb. 19a) bewiesen wird. Aufgrund dieser Fibrillen besitzen die Fasern die bekannte hohe mechanische Festigkeit^[35].

Wenn man das Material nach dem Verstrecken tempert, bildet sich eine deutliche Struktur in Längsrichtung aus^[36]. Abbil-

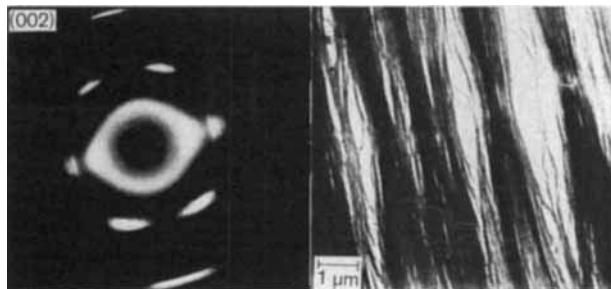


Abb. 19. a) Elektronenbeugungsaufnahme und b) elektronenmikroskopische Aufnahme eines verstreckten Polyäthylenfilms in Durchstrahlung [34].

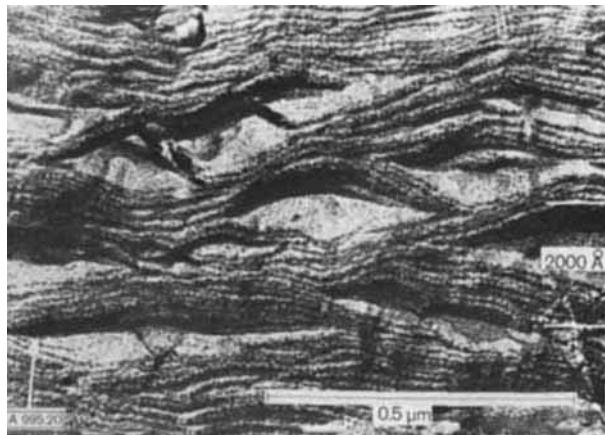


Abb. 20. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines in Pfeilrichtung verstreckten Polyäthylenfilms, der nach der Verstreckung eine Stunde bei 125°C getempert worden ist [36].

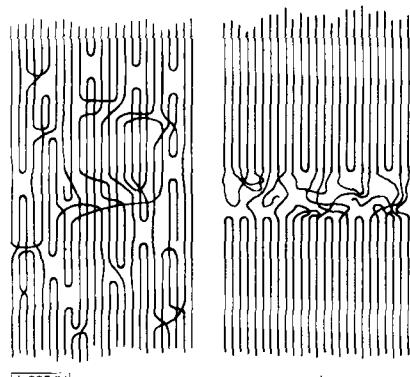


Abb. 21. Schematische Darstellung der Struktur von a) ungetempertem und b) getempertem verstrecktem Polyäthylen [36].

Abbildung 20 zeigt den Endzustand dieses Prozesses. Man sieht jetzt lamellenförmige Gebilde, die sich vorwiegend senkrecht zur Streckrichtung ausdehnen. Eine mögliche Deutung dieses Prozesses ist in Abbildung 21 gegeben. Unmittelbar nach dem Verstrecken sind die nichtkristallinen Bereiche sehr diffus verteilt und haben weitgehend den Charakter eng begrenzter Fehlstellen (Abb. 21a). Beim Temperiern vereinigen sich diese Fehlstellen zu Schichten, so daß eine lamellare Struktur entsteht (Abb. 21b).

4. Kristallisation während der Polymerisation im festen Zustand

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf die Kristallisation eines Materials aus dem amorphen Zustand. Bei einer

solchen Kristallisation müssen sich die Ketten, die zunächst verknäult und miteinander verfilzt vorliegen, ordnen. Es ist verständlich, daß dabei erhebliche kinetische Hemmungen auftreten und daß daher die Kristallisation, wie beschrieben, unvollständig bleibt.

In neuerer Zeit ist es nun gelungen, durch Polymerisation im festen Zustand einen niedermolekularen Kristall direkt in einen hochmolekularen umzuformen. Bestrahlt man z. B. Kristalle aus dem Bis(*N*-phenylurethan) des 2,4-Hexadiin-1,6-diols mit ultraviolettem Licht oder mit Röntgen-Strahlen, so polymerisieren die Moleküle, wobei sich die Dreifachbindungen jeweils wie in Abbildung 22 angedeutet drehen. Die Makromoleküle entstehen unmittelbar in der Form, in der sie auch im Kristall vorliegen^[37, 38]. Es überrascht daher nicht, daß man in diesem Fall ein vollkommen kristallines Material in Form von großen Einkristallen erhält, das sich hinsichtlich der kristallinen Ordnung in keiner Weise von niedermoleku-

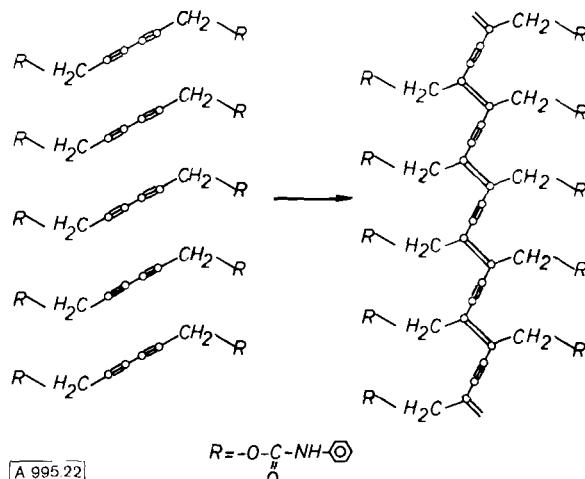


Abb. 22. Änderung der Lage der CC-Dreifachbindungen ($\text{O}\equiv\text{O}$) bei der Polymerisation des Bis(*N*-phenylurethans) des 2,4-Hexadiin-1,6-diols (2,4-Hexadiinlen-bis(*N*-phenylcarbamat)).

ren Stoffen unterscheidet. Abbildung 23 zeigt die entstandenen Einkristalle, die um ein Vielfaches größer sind als die Einkri-

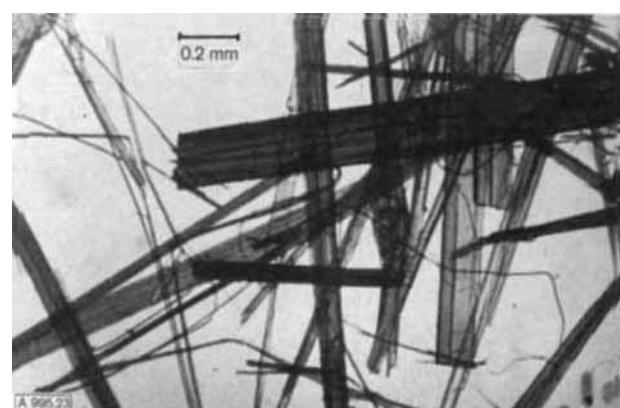


Abb. 23. Kristalle aus dem polymeren Bis(*N*-phenylurethan) des 2,4-Hexadiin-1,6-diols, durch Polymerisation im festen Zustand erhalten.

stalle, die aus der Lösung hergestellt werden. Abbildung 24 gibt die Röntgen-Streuung wieder. Man findet eine Vielzahl von scharfen Reflexen und keinen amorphen Halo.

Eine unmittelbare Umformung eines niedermolekularen Kristalls in einen hochpolymeren wie in obigem Beispiel ist nur bei sehr wenigen Stoffen möglich. Voraussetzung hierfür ist, daß die Gitterelementarzelle des niedermolekularen Stoffes identisch ist mit der des hochmolekularen Stoffes, bei denen



Abb. 24. Weissenberg-Aufnahme der (hk0)-Ebene eines polymeren Einkristalls [38] aus Abb. 23.

diese Voraussetzung nicht erfüllt ist, wie z. B. Acryl- und Vinylverbindungen, kann man ebenfalls dem Anschein nach im festen Zustand polymerisieren. Während der Polymerisation entsteht aber vermutlich als Zwischenzustand eine flüssige Phase^[39]. In solchen Fällen ist der erhaltene hochpolymere Stoff nur teilkristallin ähnlich wie bei einer Kristallisation aus der Schmelze.

5. Ausblick

Daß es gelungen ist, ideale Kristalle aus makromolekularen Stoffen herzustellen, hat große Bedeutung. Damit ist erwiesen, daß makromolekulare Stoffe im Prinzip in gleich vollkommener Weise wie niedermolekulare Stoffe kristallisieren können, und daß Unvollkommenheiten bei der Kristallisation aus der Schmelze auf kinetische Hemmungen zurückzuführen sind. Zugleich muß aber auch betont werden, daß gerade die Unvollkommenheiten der Kristallisation nicht nur reizvoll für die wissenschaftliche Untersuchung sind, sondern auch die überragenden Eigenschaften der makromolekularen Substanzen bedingen. Diesen Unvollkommenheiten verdankt man die hohe Festigkeit der Fasern bei gleichzeitiger Biegsamkeit, die Geschmeidigkeit der Folien und die geringe Bruchneigung des Spritzgußmaterials. Ein idealer Kristall ist dagegen spröde,

läßt sich nahezu nicht dehnen und zerbricht leicht. Technische Bedeutung kann er daher nur auf anderen Gebieten als das teilkristalline Material erlangen, z. B. als Halbleiter.

Eingegangen am 12. April 1973,
ergänzt am 14. Februar 1974 [A 995]

- [1] H. G. Kilian, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 183, 1 (1962).
- [2] Siehe z. B. H. G. Zachmann, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* 3, 581 (1964).
- [3] G. Konrad u. H. G. Zachmann, *Kolloid-Z. Z. Polymere* 247, 851 (1971).
- [4] E. W. Fischer, unveröffentlicht.
- [5] H. A. Stuart u. B. Kahle, unveröffentlicht.
- [6] E. W. Fischer, *Discuss. Faraday Soc.* 25, 205 (1958).
- [7] A. Keller, *J. Polym. Sci.* 17, 291 (1955).
- [8] H. G. Zachmann, *Faserforsch. Textiltech.* 18, 427 (1967).
- [9] A. Keller, *Phil. Mag.* 2, 1171 (1957).
- [10] E. W. Fischer, *Z. Naturforsch.* 12a, 753 (1957).
- [11] P. H. Till, *J. Polym. Sci.* 24, 301 (1957).
- [12] R. B. Prime u. B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. A-2* 7, 2061 (1969).
- [13] R. Hosemann, *Polymer* 3, 349 (1962).
- [14] R. Hosemann u. W. Wilke, *Makromol. Chem.* 118, 230 (1968).
- [15] W. Pechhold, S. Blasenbrey u. S. Woerner, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 189, 14 (1963).
- [16] W. Pechhold u. S. Blasenbrey, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 216–217, 235 (1967).
- [17] R. Eby, *J. Appl. Phys.* 33, 2253 (1962); 34, 2442 (1963).
- [18] M. I. Bank u. S. Krimm, *J. Polym. Sci. B* 8, 143 (1970).
- [19] W. O. Statton, J. L. Koenig u. H. Hannon, *J. Appl. Phys.* 41, 4290 (1970).
- [20] A. Keller u. S. Sawada, *Makromol. Chem.* 74, 190 (1964).
- [21] G. Meinel u. A. Peterlin, *J. Polym. Sci. A-2* 6, 587 (1968).
- [22] G. Porod, *Kolloid-Z.* 124, 83 (1951).
- [23] E. W. Fischer, H. Goddar u. G. F. Schmidt, *Makromol. Chem.* 118, 144 (1968).
- [24] E. W. Fischer, F. Kloos u. G. Lieser, *J. Polym. Sci. B* 7, 845 (1969); siehe auch F. Kloos, Dissertation, Universität Mainz 1972.
- [25] U. Eichhoff u. H. G. Zachmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74, 919 (1970).
- [26] P. Schmedding u. H. G. Zachmann, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 250, 1105 (1972).
- [27] K. Bergmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74, 912 (1970).
- [28] J. I. Lauritzen u. J. D. Hoffmann, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 64 A, 79 (1960).
- [29] H. G. Zachmann, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 216–217, 180 (1967); 231, 504 (1969).
- [30] W. M. Ewers, H. G. Zachmann u. A. Peterlin, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 250, 1187 (1972).
- [31] H. G. Zachmann, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 206, 25 (1965).
- [32] R. Bonart u. F. Schulze-Gebhart, *Angew. Makromol. Chem.* 22, 41 (1972).
- [33] A. Peterlin u. F. J. Balta-Colleja, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 242, 1093 (1970).
- [34] E. W. Fischer u. G. F. Schmidt, *Angew. Chem.* 74, 551 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 488 (1962).
- [35] A. Peterlin, IUPAC Symposium Helsinki, Juli 1972.
- [36] E. W. Fischer u. H. Goddar, *J. Polymer Sci. C* 16, 4405 (1969).
- [37] G. Wegner, *Makromol. Chem.* 154, 35 (1972).
- [38] J. Kaiser, G. Wegner u. E. W. Fischer, *Isr. J. Chem.* 10, 157 (1972).
- [39] B. Wunderlich, *Advan. Polym. Sci.* 5, 568 (1968).