

## Röntgenographische Kristallinitätsbestimmungen bei Hochpolymeren

Von P. H. HERMANS\*

**1. Einleitung.** Historisch gesehen war die Entdeckung, dass auch Hochpolymere kristallisieren können, eine Sensation ersten Ranges. Sie wurde durch Untersuchungen mit Röntgenstrahlen gemacht, zuerst in einer völlig übersehenden japanischen Arbeit aus dem Jahre 1913 an Cellulose. Allgemein bekannt und in ihrer Problematik erkannt wurde sie erst im Jahre 1920 durch die Arbeiten von SCHERRER und HERZOG ebenfalls über Cellulose und durch die fünf Jahre spätere Arbeit von KATZ an gedehntem vulkanisiertem Kautschuk.

Diese Entdeckungen fielen zeitlich zusammen mit dem Höhepunkt des damals noch leidenschaftlich geführten Kampfes zwischen den sogenannten kolloidchemischen Auffassungen über die Natur der Polymeren, die mit relativ kleinen, durch besondere Kohäsionskräfte zusammengehaltenen Molekülen rechneten, und den später zum Siege gekommenen makromolekularen Ansichten.

Eine Entscheidung in diesem Kampfe führten diese Entdeckungen jedoch noch nicht herbei. Die relativ kleine kristallographische Elementarzelle, auf die diese Arbeiten hinwiesen, wurde sogar von den Kolloidchemikern zunächst noch als Beweis für kleine Moleküle angesehen.

Es ist nicht verwunderlich, dass man noch viele Jahre gebraucht hat, diese Kristallinität zu diskutieren bzw. besser zu verstehen und die heute allgemein bekannten dazugehörigen strukturellen Vorstellungen zu entwickeln. Bis heute ist diese Entwicklung nicht zu Ende, hat sie doch neuerdings durch die aufregende Entdeckung der Kettenfaltung durch KELLER in Bristol wieder neuen Antrieb erhalten.

Eines ist dabei aber klar geworden: Die Kristallisationsmöglichkeit der linearen Polymeren kann nur eine beschränkte sein, so dass man, ausser in ganz extremen Fällen, immer auch mit der Anwesenheit eines nicht-kristallinen Anteiles zu rechnen hat, den man (teils richtig, teils unrichtig) als amorphen Anteil zu bezeichnen pflegt.

Seit dem Jahre 1920 vergingen aber noch gut zwanzig Jahre, ehe die klare Fragestellung auftrat, zu welchem Prozentsatz der Gesamtsubstanz die Kristallisation bei den Polymeren wohl erfolge, ob dieser etwa variabel und durch äussere Bedingungen beeinflussbar sei und welche Wirkung er auf das physikalische und chemische Verhalten der Polymeren habe.

Heute wissen wir, dass bei manchen Polymeren das Mass ihrer Kristallinität tatsächlich eine Funktion ihrer thermischen bzw. mechanischen Vorgeschichte ist und von ausschlaggebender Bedeutung für ihre technologischen Eigenschaften sowie für ihre Anwendungsmöglichkeiten überhaupt sein kann. Damit ist die Bestimmung ihrer Kristallinität aus der akademischen Sphäre in den Bereich praktischer Bedürfnisse herübergerückt.

Obgleich im Laufe der Zeit verschiedene quantitative Methoden für die Kristallinitätsbestimmung vorgeschlagen worden sind, wollen wir uns hier nur mit der röntgenographischen Methode beschäftigen, mit der die Kristallinität erstmalig auch qualitativ nachgewiesen wurde. Nennenswerte Arbeiten auf diesem Gebiet begannen erst am Ende der vierziger Jahre zu erscheinen, und die Weiterentwicklung ist keineswegs glatt, das heisst nicht ohne Zweifel und Einsprüche verlaufen. Erst in den allerletzten Jahren lässt sich eine gewisse Abrundung und Konsolidierung dieses Gebietes erkennen.

**2. Grundlagen.** Die Streuung von Röntgenstrahlen in einer Substanz ist bekanntlich abhängig von ihrem physikalischen Zustand. Die Figur 1 zeigt typische radiale Streukurven von Gasen und Flüssigkeiten. Beide ergeben eine kontinuierliche «diffuse» Streuung. Bei den

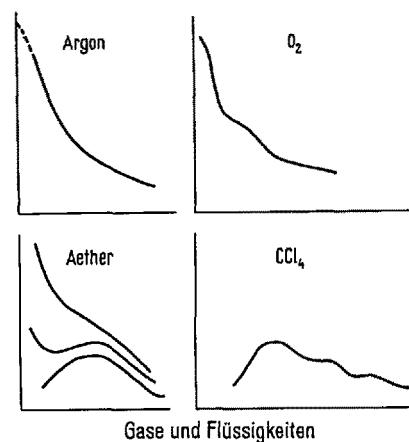


Fig. 1. Streukurven von Gasen und Flüssigkeiten.

Gasen ist sie am intensivsten bei den kleinsten Abbeugungswinkeln und nimmt nach aussen hin stark ab. Bei den Flüssigkeiten ist sie bei kleinen Winkeln praktisch Null und durchläuft dann ein oder mehrere breitere Maxima. Die Figur zeigt diese Verhältnisse beim Äther, in der oberen Kurve für seinen Dampf, in der mittleren für seinen kritischen Zustand und in der unteren für seinen flüssigen Zustand. Amorphe Feststoffe und Gläser ergeben den Flüssigkeiten ähnliche Diagramme.

Figur 2 zeigt den schematischen Verlauf der Streuung durch eine pulverisierte, rein kristalline Substanz. Es treten eine Reihe von scharfen, diskreten Maxima auf, die auf einem relativ sehr schwachen und monoton ansteigenden diffusen «Untergrund» liegen. Die Maxima stellen die bekannten Laueschen Kristallreflexe dar. Der Untergrund enthält zwei Komponenten; die eine röhrt von der thermischen Bewegung im Kristallgitter her, die andere ist eine besondere Streukomponente, die bei jeder Substanz unabhängig von deren physikalischem Zustand in gleicher Weise auftritt und als die inkohärente oder Comptonstrahlung bezeichnet wird. Sie entspricht einem quantenmässigen Streuvorgang, der sich immer neben der normalen klassischen Diffraktion abspielt.

Figur 3B stellt die an einem Zucker-Einkristall (in willkürlicher Lage) aufgenommene Streukurve dar. Sie zeigt einige Kristallreflexe und den gleichen diffusen Untergrund. Figur 3A gibt die im vergleichbaren Maßstab gezeichnete Streukurve eines glasig erstarrten Zuckerpräparates wieder. Mit Ausnahme einiger kleiner Maxima, die auf einen geringen Restgehalt an kristallinem Zucker hinweisen, streut dieses Präparat wie eine Flüssigkeit. Transponiert man den schraffierten Untergrund vom Bild B des kristallinen zum Bild A des glasigen Zustandes, so erhält man einen Eindruck von dem Beitrag der Comptonstrahlung zu dem letzteren.

Das untere Bild der Figur 4 zeigt die Streukurve eines pulverisierten Zuckerpräparates. Bei der jetzt

isotropen Lagenverteilung der reflektierenden Ebenen kommen viel mehr Kristallreflexe zur Abbildung. Manchmal liegen sie so eng nebeneinander, dass sie sich gegenseitig überlappen; die Minima zwischen ihnen reichen dann nicht mehr bis zum Untergrund. Das obere Bild dieser Figur gibt die Streukurve eines isotropen Rayonpräparates als Beispiel eines teilkristallinen Polymeren wieder. Hier liegen einige schärfere Maxima, die vom kristallinen Anteil herrühren, superponiert auf einem diffusen Untergrund, der mit seinem breiten Maximum auf einen glasig-amorphen Anteil hinweist.

Die Frage ist nun, ob man durch geeignete quantitative Messungen an der Streukurve partiell kristalliner Polymerer dieser Art ermitteln kann, zu welchem Anteil sie kristallin sind. Die Prinzipien, die man dazu benutzen kann, sollen anhand der Figur 5 besprochen werden, die schematisch das Streudiagramm eines teilkristallinen Polymeren darstellt.

Der erste Schritt, der immer gemacht werden muss, ist die Entscheidung darüber, welcher Streuanteil von dem kristallinen und welcher von dem amorphen Anteil herrührt. Man muss dazu eine Trennungslinie ziehen, die den «Untergrund» abgrenzt. Als Anhalts-

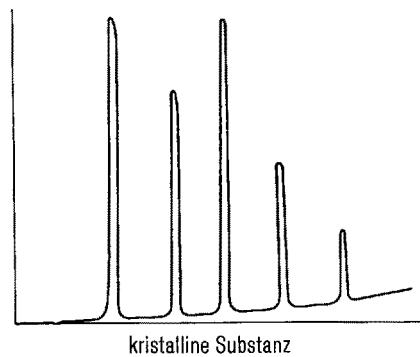


Fig. 2. Streukurve eines Kristallpulvers (schematisch).

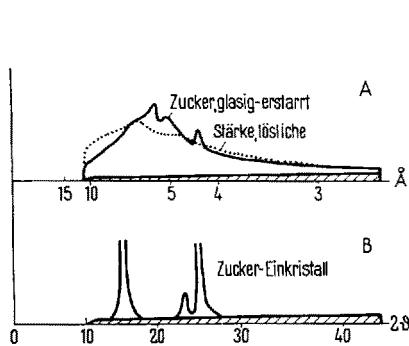


Fig. 3. (A) Streukurve eines glasig erstarrten Rohrzuckers; (B) die im gleichen Maßstab aufgenommene Streukurve eines Zuckereinkristalles (in willkürlicher Lage).

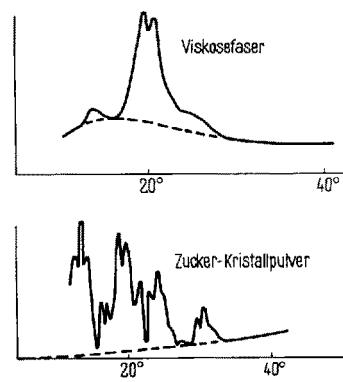


Fig. 4. Streukurve von gepulvertem Rohrzucker und von Viskosefaser.

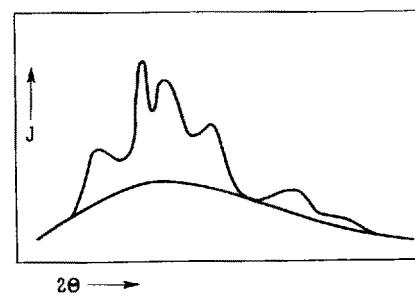


Fig. 5. Streukurve eines kristallinen Polymeren (schematisch).

punkte dafür, wie diese Kurve zu zeichnen ist, benutzt man in der Regel den Verlauf der Streukurve bei kleinsten Winkeln, wo Kristallreflexe fast immer fehlen, und die Minima zwischen genügend weit auseinanderliegenden Reflexen. Erfahrungsgemäß darf in dem Minimum zwischen Maxima, die  $3^\circ$  oder mehr auseinanderliegen, der Beitrag der kristallinen Streuung als verschwindend betrachtet werden.

Die in dieser Art durchgeführte Trennung der kristallinen Streuung von der amorphen hat die hypothetische Voraussetzung, dass das Polymere als ein Zweiphasensystem betrachtet werden darf, das nur aus einer kristallinen und einer amorphen Phase besteht, und seine Struktur also nicht beispielsweise durch die Existenz von Übergängen zwischen diesen beiden Phasen kompliziert ist. Gerade über diesen Punkt hat es im Laufe der Jahre viele Kontroversen gegeben, auf die wir noch zurückkommen werden. Vorläufig einmal akzeptieren wir die vorgenommene Trennung als richtig.

Bei der weiteren Entwicklung sind zwei verschiedene Wege beschritten worden. Der erste, den wir als die *absolute Methode* bezeichnen wollen, benutzt das Prinzip, dass die totale über alle Winkel integrierte Streuintensität einer gegebenen Substanz von ihrem physikalischen Zustand unabhängig ist, vorausgesetzt, dass das Präparat makroskopisch isotrop ist<sup>1</sup>. Diese Methode ist häufig, aber eigentlich noch nie in einwandfreier Weise angewendet worden. Da die totale Streuintensität bis zu dem höchsten Winkel experimentell schwer zu bestimmen ist, hat man sich im allgemeinen damit begnügt, die Integration über einen beschränkten, manchmal nur kleinen Winkelbereich zu erstrecken. Dadurch aber können die theoretischen Voraussetzungen der Methode in Frage gestellt werden.

Kennt man die totale kristalline Streuung  $C$  und die totale amorphe Streuung  $A$  wirklich, dann ist das Problem gelöst. Der kristalline Anteil berechnet sich dann zu

$$x = C/(C + A). \quad (1)$$

Arbeitet man nach dieser Methode, dann sind noch die Polarisations- und Lorentzfaktoren zu berücksichtigen, die – wie hier nur angedeutet werden soll – die durch verschiedene Effekte bedingte Schwächung der Streuintensitäten mit zunehmendem Winkel durch bestimmte, für die kristalline und amorphe Streuung verschiedene Winkelfunktionen korrigieren.

Ein zweiter Weg, den wir die *relative Methode* nennen wollen, geht davon aus, dass jede entweder bei einem bestimmten Abbeugungswinkel oder über einen beschränkten Winkelbereich gemessene kristalline bzw. amorphe Streuintensität dem Anteil der kristallinen bzw. der amorphen Materie proportional sein muss, wenn auch mit einem für jeden Winkel und für beide Fraktionen verschiedenen unbekannten Proportionalitätsfaktor. Gelingt es, diese unbekannten Faktoren zu

eliminieren, dann ist das Problem gelöst. Das aber ist, wie wir weiter unten sehen werden, leicht möglich, falls Präparate des gleichen Polymeren mit genügend verschiedenen Kristallisationsgraden vorliegen. Die Anwendung dieses Prinzips ist am fruchtbarsten gewesen. Es hat auch den Vorteil, dass Korrekturen für Polarisations- und Lorentzfaktoren sich erübrigen und keine Extrapolationen erforderlich sind.

Bei sämtlichen Arbeiten dieser Art muss die Strahlung einwandfrei monochromatisch sein, und es müssen Korrekturen angebracht werden für die «parasitären» diffusen Komponenten, also für die inkohärente Streuung und – sofern nicht im Vakuum gearbeitet wird – auch für die Luftstreuung. Weiter muss man von Präparat zu Präparat Kenntnis haben über die relative Primärintensität der Röntgenstrahlung und über die Dicke der jeweils durchstrahlten Schicht. Für die dabei zur Anwendung kommenden Techniken verweisen wir auf die Literatur<sup>2</sup>.

*3. Zwei Arten von Polymeren.* Für unsere Aufgabe ist es zweckmäßig, zwei Typen von Polymeren zu unterscheiden: (a) Polymere, die man bei Zimmertemperatur (bzw. bei einer anderen geeigneten Temperatur) nach Wunsch sowohl in kristalliner wie in amorpher Form erhalten kann, wie das bei Kautschuk, Polypropylen, isotaktischem Polystyrol, Polycarbonat und Polyäthylenterephthalat der Fall ist. (b) Polymere, die nur im partiellkristallinen Zustand vorliegen, wie Polyäthylen, Cellulose und die Polyamide.

Im ersten Falle ist die Aufgabe am leichtesten zu lösen. Er bietet den Vorteil, dass durch eine Aufnahme des amorphen Polymeren die Streukurve des zu 100% amorphen Materials erhalten werden kann.

Die *relative Methode* kann dann in der durch Figur 6 erläuterten Weise leicht durchgeführt werden: Die gestrichelte Kurve stellt die quantitativ vergleichbare – also auf gleiche Primärintensität und durchstrahlte Schichtdecke bezogene – Streukurve des 100% amorphen Materials dar, anhand derer nun in der Aufnahme

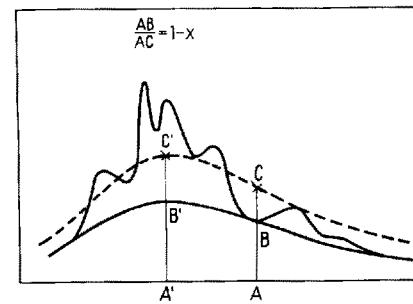


Fig. 6. Wie Figur 5, zusätzlich die Streukurve des völlig amorphen Materials (gestrichelt).

<sup>1</sup> Exakt wäre das Integral über  $Is s^2 ds$  zu nehmen (mit  $s = 2 \sin \Theta / \lambda$ ;  $\Theta$  = halber Abbeugungswinkel;  $\lambda$  = Röntgenwellenlänge).

<sup>2</sup> P. H. HERMANS und A. WEIDINGER, J. appl. Phys. 19, 491 (1949).

des teilkristallinen Präparates der Untergrund mit hinreichender Sicherheit gezogen werden kann. Er soll der amorphen Kurve kongruent sein.

Das Verfahren ist nun weiter sehr einfach: Bei jedem Winkel stellt nämlich das Intensitätsverhältnis der Untergrundskurve des teilkristallinen und der Vergleichskurve des rein amorphen Präparates (zum Beispiel  $AB/AC$  oder  $A'B'/A'C'$ ) die amorphe Fraktion  $(1 - x)$  dar (wenn  $x$  die Gewichtsfraktion des kristallinen Anteiles ist), vorausgesetzt, dass für die Luftstreuung und für die inkohärente Streuung korrigiert wurde.

Figur 7 zeigt diese Korrekturen schematisch. Der Beitrag der Luftstreuung wird durch die gestrichelte Kurve, der der inkohärenten Streuung durch den schraffierten Bereich angegeben. Bei Polymeren dieser Art kommt die *relative Methode* mit der ausschliesslichen Vermessung der amorphen Streuanteile aus.

Bei Polymeren aber, die nur im partiellkristallinen Zustand zugänglich sind, muss auch die kristalline Streuung berücksichtigt werden. In diesen Fällen ist sowohl die absolute als auch die relative Methode angewendet worden; doch führte, wie wir sehen werden, nur die letztere zu guten Resultaten.

**4. Die ersten Arbeiten nach der relativen Methode.** Die erste und auch nach heutigen Maßstäben noch als einwandfrei anzusehende Kristallinitätsbestimmung an einem Polymer ist im Jahre 1948 von GOPPEL und ARLMAN<sup>3</sup> an Hevea-Kautschuk durchgeführt worden. Sie benutzten in der Kälte kristallisierten Naturkautschuk und erhielten die in Figur 8, Kurve b, wiedergegebene Streukurve. Nach Erwärmen verschwanden die Kristalle. Das Präparat zeigte dann die gestrichelt eingezeichnete Streukurve b. Unter der Voraussetzung, dass der Anfang der Kurve b nur amorphe Streuung erhält, wurde durch diesen dann eine der Kurve a kongruente Untergrundskurve gelegt. Die Differenz zwischen den Kurven a und d, wiedergegeben durch die Kurve e, zeigt dann den kristallinen Streuanteil. Der amorphe Anteil in dem teilkristallinen Präparat wird also gegeben durch das Ordinatenverhältnis  $q/p$  der Kurven d und a bei kleinen Abbeugungswinkeln. Selbstverständlich wurde vorher für Luftstreuung korrigiert. Die inkohärente Streuung dagegen war bei diesen kleinen Winkeln noch so gering, dass sie vernachlässigt werden konnte.

Nach demselben Prinzip wurde auch die Kristallisation des vulkanisierten Kautschuks beim Dehnen verfolgt. Die Kristallinität des in der Kälte kristallisierten isotropen Naturkautschuks wurde zu 40–45% gefunden, die des gedehnten vulkanisierten Materials je nach dem Betrag der Dehnung zu 15–30%. Die Zahlen stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Dichtemessungen und mit anderen aus mechanischen Eigenschaften ableitbaren Zahlenwerten<sup>4</sup>. Diese alte Arbeit ist noch immer nicht überholt. Merkwürdigerweise aber wurde sie nur in Kautschukkreisen voll beachtet.

Im Jahre 1949 wurde dieses Verfahren dann im Institut des Verfassers auf das Polyäthylen angewendet, das damals bloss in der verzweigten Form des «Hochdruckpolyäthylens» vorlag<sup>5</sup>. Da das feste Polymer nicht in völlig amorphem Zustand erhältlich war, wurde das geschmolzene Material zum Vergleich aufgenommen. Figur 9 zeigt die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Streukurven nach ihrer Normalisierung. Die Schmelze wurde bei 135° gemessen und der «Untergrund» in den Aufnahmen der kristallisierten Präparate nach dem Vorbild der Streukurve der Schmelze als gestrichelte Kurven gezogen.

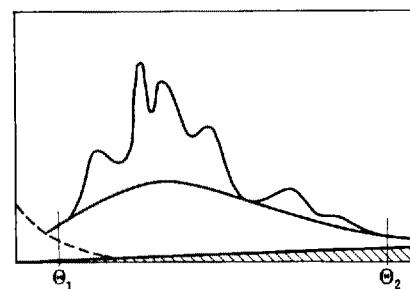


Fig. 7. Wie Figur 5, mit Angabe der Beiträge der Luftstreuung (gestrichelt) und der inkohärenten Streuung (schraffiert).

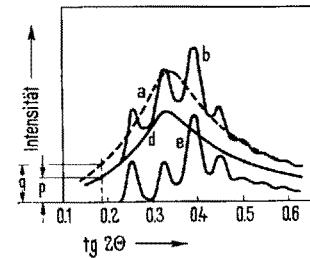


Fig. 8. Naturkautschuk nach GOPPEL und ARLMAN<sup>3</sup>; (a) amorph, (b) partiell kristallisiert, (d) «Untergrund» zu (b), (e) Differenz von (b) und (d).

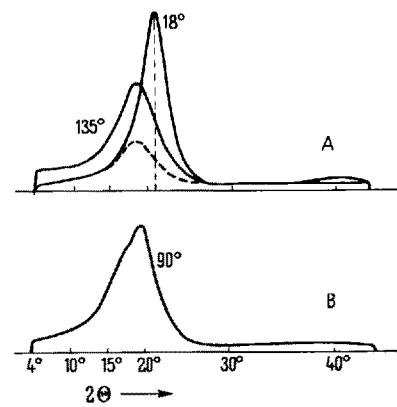


Fig. 9. Streukurven des Polyäthylen bei verschiedenen Temperaturen («Untergrund» gestrichelt).

<sup>3</sup> J. M. GOPPEL und J. J. ARLMAN, Appl. Sci. Res. A 1, 462 (1947); A 2, 1 (1948).

<sup>4</sup> A. J. WILDSCHUT, J. appl. Phys. 17, 51 (1946).

<sup>5</sup> P. H. HERMANS und A. WEIDINGER, J. polymer Sci. 4, 709 (1949).

Die amorphen Anteile wurden den Verhältnissen der Ordinaten der Untergrundskurven der teilkristallinen Präparate und der Streukurve der Schmelze in den Streubereichen unterhalb  $2\Theta = 12^\circ$  entnommen. Als maximale Kristallinität wurde 50% gefunden. Ihre Abnahme mit wachsender Temperatur entsprach den thermischen Messungen von HUNTER und OAKS. In dieser Arbeit wurde erstmalig die Korrektur für die inkohärenten Komponenten vorgenommen und ausführlich beschrieben.

Bei der Einfachheit dieses Verfahrens ist es nicht verwunderlich, dass damals in der Fachwelt Bedenken aufkamen und andere Autoren die Methode nachprüften bzw. sie zu verbessern versuchten. So erschien zwei Jahre später die sehr ausführliche Arbeit von KRIMM und TOBOLSKI<sup>6</sup> über das Polyäthylen. Sie wendeten im Prinzip dasselbe Verfahren an und nahmen auch die Schmelze als amorphes Vergleichsmaterial. Statt der Ordinatenverhältnisse bei kleinen Winkeln benutzten sie aber über einen grösseren Winkelbereich integrierte Intensitäten der amorphen Streukurve. Einen wesentlichen Vorteil ergab das jedoch nicht. In einer ganz neuen Arbeit von VONK<sup>7</sup>, die im wesentlichen ebenfalls nach dieser Methode vorging, findet sich dann auch das lineare «Niederdruck-Polyäthylen» mit einbezogen; hier werden höhere Kristallinitäten bis zu 80% gefunden.

Zur Zeit der Arbeiten von GÖPPEL und ARLMAN war im Institut des Verfassers die Frage nach der Kristallinität der Cellulose zu einem zentralen Problem geworden. Da ein zu 100% amorphes Vergleichsmaterial hier aber nicht mit Sicherheit erhältlich ist, wurde ein anderer Weg beschritten, der aber ebenfalls eine relative Methode darstellt.

Dazu wurden vergleichbare Aufnahmen von vielen Präparaten gemacht, von denen angenommen werden konnte, dass sie verschiedene kristalline Anteile besaßen. Figur 10 zeigt die Streukurven von der nativen Ramiefaser und von einer normalen Viskosekunstseide (Rayon). Als Präparate wurden sorgfältig präparierte makroskopisch isotrope Faserpröpfchen gleichmässiger Abmessung (Durchmesser 1,5 mm; Höhe 2 mm) verwendet, von denen Figur 11 eine Mikrophotographie zeigt.

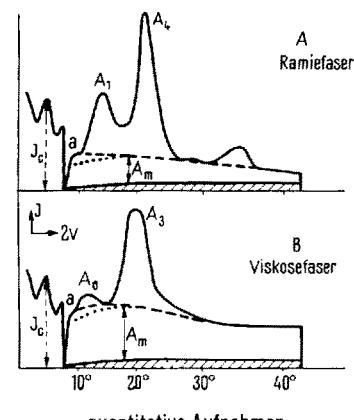
Der linke, mit  $I_c$  bezeichnete Kurventeil in Figur 10 betrifft die Normalisierungstechnik und braucht hier nicht näher betrachtet zu werden. Im übrigen Teil der Abbildung sieht man die Streukurven der beiden oben genannten Präparate (Ramie und Rayon) und die zugehörigen Untergrundkurven (gestrichelt), die nach Korrektur für die Luftstreuung die durch die punktierte Linie angegebene Gestalt mit einem flachen Maximum bei etwa  $2\Theta = 18^\circ$  erhalten, und schliesslich die als schraffierte Bereiche angegebenen inkohärenten Streuanteile. Letztere wurden Aufnahmen von Diamant- und Zucker-Einkristallen entnommen.

Es wurde nun eine Grösse gewählt, von der angenommen werden durfte, dass sie bei beiden Präparaten

deren amorphen Fraktionen proportional sei, und zwar mit dem gleichen, wenn auch unbekannten Proportionalitätsfaktor. Dafür wurde die Höhe des Untergrundmaximums (nach Korrektur für die inkohärente Streuung) genommen. Sie ist in Figur 10 mit dem Pfeil  $A_m$  gekennzeichnet.

Weiter wurde eine zweite Grösse gewählt, die den kristallinen Fraktionen proportional gesetzt werden durfte, mit einem von dem ersten verschiedenen, aber ebenfalls unbekannten Proportionalitätsfaktor. Hierfür wurde die integrierte Intensität der kristallinen Reflexe oberhalb des Untergrundes im Streubereich zwischen 10 und  $40^\circ$  genommen.

Mit Hilfe der beiden Aufnahmen lassen sich nun die unbekannten Proportionalitätsfaktoren leicht eliminieren. Sind  $x_1$  und  $x_2$  die unbekannten kristallinen Fraktionen beider Präparate,  $A_1$  und  $A_2$  die in der angegebenen Weise gemessenen amorphen Intensitäten und  $C_1$  und  $C_2$  die gemessenen kristallinen Intensitäten,



quantitative Aufnahmen

Fig. 10. Streukurven von Ramiefasern und Viskosefasern in vergleichbarem Maßstab (isotrope Präparate).

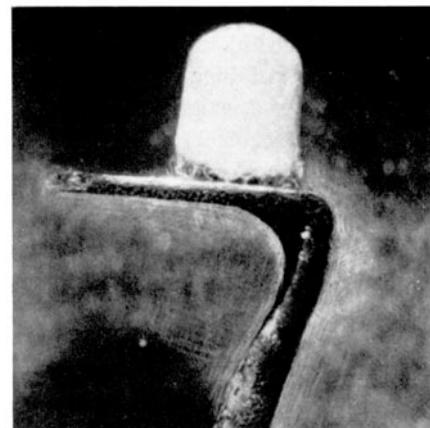


Fig. 11. Makroisotropes Präparat von Cellulosefasern auf Kupferdraht montiert.

<sup>6</sup> S. KRIMM und A. V. TOBOLSKY, J. polymer Sci. 7, 57 (1951).

<sup>7</sup> C. G. VONK, IUPAC - Symposium on Macromolecules, Wiesbaden (1959), Sektion I B 11.

dann ergeben sich die Gleichungen

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{C_1}{C_2} \quad \text{und} \quad \frac{1-x_1}{1-x_2} = \frac{A_1}{A_2}, \quad (2)$$

aus denen  $x_1$  und  $x_2$  berechnet werden können.

Als kristalline Anteile ergaben sich so für die Ramiefaser 70% und für die Rayonfaser 40%. Auf dieselbe Weise wurden auch die Kristallinitäten einer Reihe von nativen Fasern und Kunstfasern bestimmt mit dem auffallenden Ergebnis, dass fast sämtliche Rayons, ob sie hoch oder niedrig orientiert waren oder ob es sich um Kupfer- oder Viskoseryrons handelte, innerhalb des Messfehlers übereinstimmend eine kristalline Fraktion von 40% ergaben. Ausgenommen sind nur die Versuchsfaser Fiber G der DuPont Company mit 55% und die Fortisanfaser der Celanese Corporation mit 48%. Sämtliche native Fasern ergaben 70%, während die Zahlen für Holzcellulosen um 65% herum lagen. Nur die Bakterienzellulose reihte sich in die Gruppe der Kunstfasern ein. Ein durch intensives Vermahlen trockener Baumwolle erhaltenes, röntgenographisch fast amorphes Pulver ergab einen kristallinen Anteil von fast 8% in gutem Einvernehmen mit seiner Befeuchtungswärme, die auf etwa 10% schliessen liess.

Nach dem Erscheinen dieser Arbeit hat KAST<sup>8</sup> darauf hingewiesen, dass der durch die Formeln (2) gegebenen Korrelation zwischen den Messgrössen  $C$  und  $A$  bei rechtwinkliger Auftragung gegeneinander eine Gerade entspricht. Diese ist in Figur 12 dargestellt. Sie trägt eine lineare Kristallinitätsskala und schneidet auf den Koordinatenachsen die dem völlig amorphen bzw. völlig kristallinen Material entsprechenden Werte  $A_{100}$  und  $C_{100}$  ab.

Figur 12 lässt weiter erkennen, dass die Wertepaare ( $C, A$ ) aller gemessenen Cellulosefasern mit guter Näherung auf diese Gerade fallen. Dadurch wird bewiesen, dass die theoretischen und experimentellen Voraussetzungen dieser Methode gut erfüllt sind. Was die Führung der Trennungslinie des Untergrundes betrifft, so werden grössere zufällige Fehler ebenfalls ausgeschlossen, nicht aber etwaige systematische Fehler. So könnte die Führung der Trennungslinie durch das Minimum zwischen den Reflexen zu etwas zu kleinen Kristallinitäten führen, wenn die Auflösung nicht hinreicht, damit die kristalline Streuung dort wirklich Null ist.

Wenn die Gerade durch Vermessung einer Reihe von Präparaten desselben Materials mit möglichst weit streuenden Kristallinitäten einmal festgelegt ist, so kann die Kristallinität jeder weiteren Probe an der Lage ihres Wertepaars ( $C, A$ ) auf der Geraden abgelesen werden. Man kann aber auch, wie es bei neueren Messungen an synthetischen Polymeren<sup>14</sup> gemacht wurde, die die lineare Beziehung besonders gut erfüllen, die Kristallinitäten weiterer Proben nach der Formel

$$1/x = 1 - A C_{100}/C A_{100} \quad (3)$$

berechnen. Hier geht nur das Verhältnis  $A/C$  ein, so dass die Normierung der Aufnahmen sich erübrigts.

Diese Arbeit des Verfassers über die Cellulose lenkte die allgemeine Aufmerksamkeit auf das Problem der Kristallinität und wurde viel diskutiert<sup>9</sup>. Es würde hier zu weit führen, Zustimmung und Kritik im einzelnen zu besprechen, doch ist es wichtig festzustellen, dass die Kritik, die es gegeben hat, im wesentlichen immer den gleichen Punkt betraf. Alle ihre verschiedenen Formen lassen sich auf die Frage zurückführen, ob die Trennungslinie in dem Sinne gültig sei, dass die darüber liegenden Reflexberge den ganzen kristallinen Anteil erfassen und der darunter liegende Untergrund nur von dem amorphen Anteil herrührt, und das kommt wieder auf das Problem heraus, ob die vorwähnte Hypothese zulässig ist, dass die Polymeren als ein Zweiphasensystem kristallin-amorph behandelt werden dürfen. Es wird dabei mit Recht darauf hingewiesen, dass auch Übergänge zwischen kristalliner und amorpher Substanz und vor allem Gitterfehler in der kristallinen Substanz einen Beitrag zum diffusen Untergrund liefern müssen. Einige Autoren sind sogar soweit gegangen, die Definierbarkeit eines «kristallinen Anteils» in Polymeren überhaupt in Zweifel zu ziehen.

Seit dem Jahre 1950 ist es vor allem HOSEmann gewesen, der auf diese Problematik immer eindringlicher hingewiesen hat und mit seiner in streng mathematische Form gekleideten Theorie des «parakristallinen Zustandes» Zweifel daran geweckt und erhalten hat, ob röntgenographische Kristallinitätsbestimmungen in dieser Art überhaupt sinnvoll seien.

In einem folgenden Abschnitt werden wir darauf noch zurückkommen. Hier wollen wir nur bemerken, dass die bei der Cellulose zuerst benutzte relative Methode mit adäquaten Masszahlen für die beiden Streuanteile merkwürdigerweise viele Jahre hindurch nicht auf andere Polymere angewendet worden ist. Wohl aber hat man «absolute Methoden» versucht.

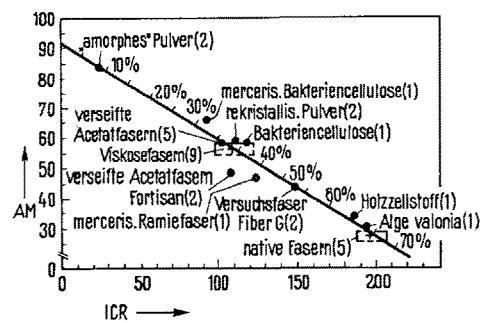


Fig. 12. Kristallinitätsdiagramm der Cellulosen.

<sup>8</sup> W. KAST in H. A. STUART, *Physik der Hochpolymeren* (Springer-Verlag, 1955), Bd. III, p. 238 und 278. – P. H. HERMANS und A. WEIDINGER, J. Polymer Sci. 4, 135 (1949).

<sup>9</sup> P. H. HERMANS, Kolloid-Z. 120, 3 (1951) (Diskussionsbemerkungen).

5. Beispiele der «absoluten Methode». Die absolute Methode erfordert die Messung der Gesamtstreuung der kristallinen sowie der amorphen Anteile und deren Auswertung nach Gleichung (1). Das aber ist theoretisch und praktisch schwer zu verwirklichen.

MATTHEWS et al.<sup>10</sup> sowie AGGARWALL und TILEY<sup>11</sup> haben um 1955 solche Messungen für unverzweigtes Polyäthylen versucht. Sie haben dabei, wie Figur 13 erkennen lässt, den Untergrund in üblicher Weise abgetrennt. Dann nahmen sie die Oberfläche der beiden kristallinen Maxima oberhalb des Untergrundes nach Anbringung der bei der absoluten Methode unumgänglichen Korrekturen für Polarisationsfaktor und Lorentzfaktor als Mass für die kristalline Streuung; als Mass für die amorphe aber nur die hutförmige Fläche des Untergrundes oberhalb einer Geraden, welche die Punkte der Streukurve bei  $14^\circ$  und  $27^\circ$  verbindet. Auf diese beiden Größen wurde dann die Formel (1) angewendet. Warum die diffuse Intensität unterhalb der Geraden nicht mitgezählt wird, wird nicht diskutiert. Zweifellos aber sind die Werte von  $A$  dadurch zu klein ausgefallen. Das Ergebnis war dann auch eine zu hohe Kristallinität für das verzweigte Polyäthylen (bis gegen 90%). Diese Zahlen sind damals in die Literatur eingegangen und haben Verwunderung und Verwirrung hervorgerufen, da sie mit anderen Methoden und mit den Erwartungen (zum Beispiel nach Dichtemessungen und thermischen Resultaten) im Widerspruch waren. Das führte naturgemäß zu einer Steigerung der Skepsis hinsichtlich der röntgenographischen Methoden der Kristallinitätsbestimmung.

Auch neuere Autoren haben die schwierige absolute Methode dem einfacheren relativen Verfahren vorgezogen, so zum Beispiel NATTA und CORRADINI<sup>12</sup> bei ihren Versuchen der Kristallinitätsbestimmung des isotaktischen Polypropylens im Jahre 1958. Der Verfasser hat es dann unternommen, seine früher bei der Cellulose erfolgreiche relative Methode auch auf andere Polymere anzuwenden.

6. Neuere Arbeiten mit der relativen Methode. Figur 14 erläutert das Vorgehen bei relativen Messungen am Polyäthylen<sup>13</sup>. Die Aufteilung der Streukurve ist fast identisch mit der in Figur 13 für die absolute Methode vorgenommenen. Jedoch wurde die schraffierte Fläche unter den Reflexen jetzt als relatives Mass für den kristallinen Anteil und die Höhe oder Fläche des «Hutes» des Untergrundes (welche Alternative ohne Einfluss auf das Resultat blieb) als relatives Mass für den amorphen Anteil genommen, wobei verschiedene Proportionalitätsfaktoren für beide Masse zugelassen sind. Und wieder, wie bei Cellulose, ergab die Auftragung beider Messgrößen aus einer Reihe von Präparaten eine lineare Beziehung (Figur 15). Man kann diese Gerade auch als Regressionslinie der statistischen Korrelation beider Messgrößen betrachten und erhält für die Polyäthylenreihe dann einen Wert von nahezu 1 (0,996) für den Korrelationskoeffizienten.

Die auf der Geraden abgelesenen Zahlenwerte der Kristallinität stimmen gut mit denen überein, die VONK<sup>7</sup> mit der relativen Methode unter ausschliesslicher Auswertung der amorphen Streuung erhalten hat und die in sehr guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Dichtemessungen stehen. Die maximale Kristallinität eines optimal getemperten linearen Polyäthylen ergab sich so zu 80%.

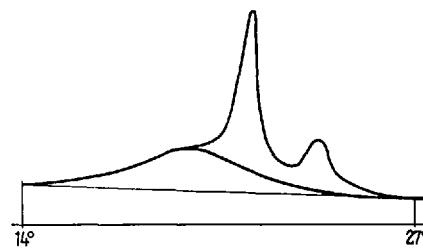


Fig. 13. Streukurve des Polyäthylen (MATTHEWS<sup>10</sup>, AGGARWALL et al.<sup>11</sup>).

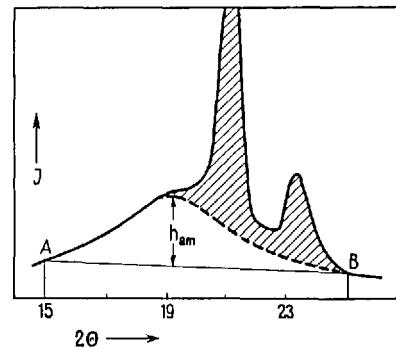


Fig. 14. Wie Figur 13, nach HERMANS und WEIDINGER<sup>13</sup>.

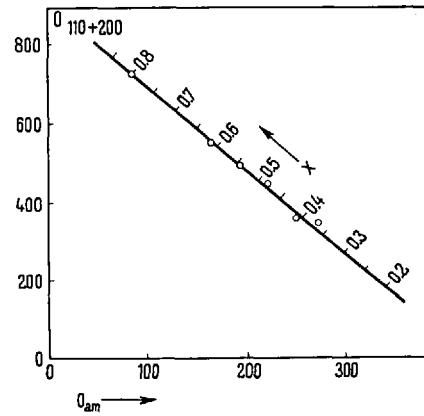


Fig. 15. Kristallinitätsdiagramm des Polyäthylen.

<sup>10</sup> J. C. MATTHEWS et al., Acta cryst. (London) 2, 85 (1949).

<sup>11</sup> S. L. AGGARWALL und G. P. TILEY, J. polymer Sci. 18, 17 (1955).

<sup>12</sup> G. NATTA, P. CORRADINI und M. CESARI, Rend. Accad. Naz. Lincei 22, 11 (1957).

<sup>13</sup> P. H. HERMANS und A. WEIDINGER, Makrom. Chem. 44-46, 24 (1961).

Es sei noch bemerkt, dass die Benutzung des von unten durch eine ansteigende Gerade abgetrennten «Hutes» des Untergrundes als Mass für die amorphe Fraktion bei den relativen Messungen den Vorteil mit sich bringt, dass die Korrektur für thermische und für inkohärente Streuung belanglos wird. Das röhrt daher, dass die Summe dieser Komponenten in dem betreffenden Winkelbereich praktisch linear ansteigt. Die Form des «Hutes» wird denn auch kaum dadurch beeinflusst, ob man die Korrektur berücksichtigt oder nicht.

Beim isotaktischen Polypropylen<sup>14</sup> wurde in analoger Weise eine lineare Beziehung zwischen den beiden Messgrößen erhalten (Figur 16). Der Korrelationskoeffizient beträgt jetzt sogar 0,9987. Durch Einbeziehen eines völlig amorphen Präparates, für das ein ataktisches Produkt genommen wurde, in die Messreihe konnte auch der Schnittpunkt der Geraden mit der Abszisse kontrolliert werden; das Ergebnis war befriedigend. Als höchste beim isotaktischen Polypropylen erzielte Kristallinität wurde 63% gemessen; das sind etwa 10% weniger als in der italienischen Arbeit nach der umständlicheren und weniger sicheren absoluten Methode.

Erwähnt sei noch, dass die relative Methode auch auf isotaktisches Polystyrol<sup>15</sup> und auf das Polycarbonat des Bisphenols A<sup>16</sup> angewendet worden ist. Diese schwerkristallisierenden Polymeren ergaben erwartungsgemäß niedrigere Kristallinitäten, welche 30% nicht überschritten.

Nach diesen Vorarbeiten ist es jetzt bei Polyäthylen und Polypropylen möglich, in ganz einfacher Weise, nämlich schon anhand *einer* monochromatischen Aufnahme eines einzelnen Präparates und ohne Normierungsbedingungen, den kristallinen Anteil routinemässig zu bestimmen. Die dafür verwendete Formel wurde oben schon als (3) angegeben.

Was andere technisch wichtige Polymere wie das Polyäthylenterephthalat und die Polyamide anbelangt, so soll hier nur soviel gesagt werden, dass bei ihnen Komplikationen vorliegen, die uns bisher davon abhielten, unser Verfahren auf sie anzuwenden. Bei den Polyamiden liegt das am Auftreten von mehr als einer kristallinen Modifikation. Dadurch lässt sich der «Untergrund» nicht mehr in zuverlässiger Weise abtrennen.

7. Ergebnisse. In der Tabelle sind die maximalen kristallinen Anteile zusammengestellt, die für eine Reihe von Polymeren gefunden wurden.

Übereinstimmung mit Dichtemessungen besteht für Cellulose (soweit man es bei der Unsicherheit der Daten für die kristalline und insbesondere die amorphe Dichte erwarten kann), für Polyäthylen, Polypropylen, Polystyrol und Kautschuk. Bestimmungen nach der Infrarotmethode liefern mitunter andere Daten als den gesamten kristallinen Anteil; so messen sie zum Beispiel beim Polyäthylenterephthalat eher den Anteil der Moleküle mit *gauche*-Konformation an der Äthylenbrücke.

8. Die gegen die röntgenographischen Methoden angeführten Einwände. Bevor wir auf die schon in Abschnitt 4 kurz charakterisierten Einwände gegen die röntgenographischen Kristallinitätsbestimmungen noch näher eingehen, soll zunächst die sogenannte thermische Streuung behandelt werden (siehe Abschnitt 2).

Die Atome in einem Kristallgitter stehen bekanntlich auch bei Zimmertemperatur nicht still. Die thermische Bewegung um ihre Gleichgewichtslage verursacht eine Unordnungskomponente, die entgegen der ersten Erwartung aber keine Verbreiterung der Kristallreflexe zur Folge hat, sondern eine Verringerung ihrer Intensität. Diese wird durch den «Debyefaktor»

$$e^{-2D} = e^{-2k s^2} \quad (4)$$

bestimmt, in dem  $s$  den Ausdruck  $(2 \cdot \sin \Theta)/\lambda$  bedeutet und  $k$  eine Stoffkonstante ist.

Die kristallinen Anteile einiger Polymeren

Cellulose	native Fasern	0,70
	Kunstfasern	0,40
	Spezialkunstfasern bis	0,55
Bakterienzellulose		0,40
Naturkautschuk	isotrop kristallisiert	0,45
	vulkan. gedehnt, bis	0,30
Polyäthylen	Hochdruck- Niederdruck-	0,55 0,80
Polypropylen	isotaktisch	0,63
Polystyrol	isotaktisch	0,32
Polycarbonat		0,30
Polyäthylenterephthalat		0,65 <sup>a</sup>
Nylon 6 (Perlon)		0,35 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> aus Dichtemessungen

<sup>b</sup> nach RULAND<sup>17</sup>

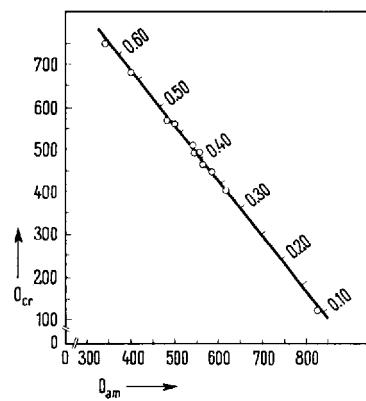


Fig. 16. Kristallinitätsdiagramm des Polypropylen.

<sup>14</sup> A. WEIDINGER und P. H. HERMANS, Makrom. Chem. 50, 98 (1961).

<sup>15</sup> G. CHALLA, P. H. HERMANS und A. WEIDINGER, Makromol. Chem. 56, 169 (1962).

<sup>16</sup> P. H. HERMANS und A. WEIDINGER, Makromol. Chem., im Druck.

<sup>17</sup> W. RULAND, Acta cryst. 14, 1180 (1961).

Die thermische Bewegung hat also zur Folge, dass die Intensitäten der Reflexe mit steigendem Beugungswinkel in zunehmendem Masse abnehmen. Doch erscheint die verlorene Intensität als eine Komponente des diffusen Untergrundes wieder, die mit steigendem Winkel zunimmt. Für diese Verlagerung eines Teiles der kristallinen Streuung in den Untergrund müsste also eine Korrektur angebracht werden. Folgende Gründe schienen uns aber hinreichend, in unseren Arbeiten diese Korrektur zu unterlassen: Erstens ist dieser Effekt in dem Bereich der relativ kleinen Winkel, auf den unsere Messungen sich beschränken, noch gering, und zweitens wird dieser Fehler dadurch vermindert, wenn auch nicht streng korrigiert, dass die in ihrer Winkelabhängigkeit ähnliche Korrektur für die incohärente Strahlung an Zuckereinkristallen empirisch bestimmt wurde, bei denen dieser Temperatureffekt praktisch in der gleichen Weise vorhanden war und daher in ihrer Untergrundstreuung miterfasst wurde.

Weiter konnte RULAND später zeigen, dass der lineare Zusammenhang von  $A$  und  $C$  sowie der Wert von  $A_{100}$  erhalten bleiben, wenn die Korrektur für den thermischen Streuungsanteil negiert wird. Nur sind die abgelesenen Kristallinitätswerte dann um einen konstanten Faktor zu niedrig.

Die Einwände aber, die – insbesondere von HOSEMANN – gegen die Zuverlässigkeit der Abtrennung des Untergrundes erhoben wurden, beziehen sich auf andere Unordnungseffekte im Kristallgitter. Die abstrakte mathematische Sprache, der HOSEMANN sich in seinen Schriften bedient, hat es manchem Interessierten aber erschwert, sich eine richtige quantitative Vorstellung zu machen von der Auswirkung und Tragweite dieser Unordnungseffekte bei der praktischen Auswertung von Streudiagrammen.

Das neuerdings von ihm herangezogene Studium optischer Modellsysteme hilft aber, diese Schwierigkeit zu überwinden. Er benutzt dazu auf transparentem Material in millionenfacher Vergrößerung gezeichnete Modelle der betrachteten gestörten Systeme und untersucht diese mit gewöhnlichem, sichtbarem Licht. Da die Wellenlänge des letzteren ungefähr das Millionenfache der der Röntgenstrahlen beträgt, können analoge Diffraktionserscheinungen erwartet werden.

Figur 17 zeigt das Modell eines dispersen Systems, das allein aus Kristalliten mit einem regelmässigen ungestörten Gitter besteht (Zweiphasensystem kristallin-Vakuum). Sein ebenfalls abgebildetes optisches Beugungsbild zeigt nur scharfe isolierte Maxima (Fall der reinen Kristallreflexe). Figur 18 stellt dasselbe Kristallsystem dar, wobei seine Lücken aber von völlig ungeordneter Substanz ausgefüllt worden sind (Zweiphasensystem kristallin-amorph). Neben den scharfen Maxima tritt nun ein diffuser Untergrund auf. HOSEMANN<sup>18</sup> sagt dazu: «We are quite sure now that HER-

MANN's method will work well and we can calculate the degree of crystallinity exactly.» Nur die thermische Streuung ist dabei noch vernachlässigt.

HOSEMANN konstruierte auch noch ein anderes Modell, das ein mit dem Beugungsbild der Figur 17 fast identisches Diagramm liefert. Es besteht aus einem idealen Gitter, in dem die Hälfte der Gitterpunkte nach einer «inhomogenen Statistik» versetzt ist. Auf diese Weise ist kein Zweiphasensystem mehr vorhanden. Doch dürfte ein reales Beispiel einer solchen Struktur schwer zu finden sein.

HOSEMANN ist aber der Meinung, dass die kristallinen Bereiche in teilkristallinen Polymeren wohl nie die in den Figuren 17 und 18 vorausgesetzte ideale Gitterstruktur aufweisen und eher mehr oder weniger weitgehend gestörten Gittern entsprechen werden. Er unterscheidet dabei zwei Arten von Störungstypen: (a) Gitterfehler *erster Art*, die wie bei den thermischen Störungen «random»-Verschiebungen um die Gleichgewichtslagen darstellen; (b) Gitterfehler *zweiter Art*, die sich nicht auf solche lokale Schwankungen beschränken, bei denen die Verschiebung sich

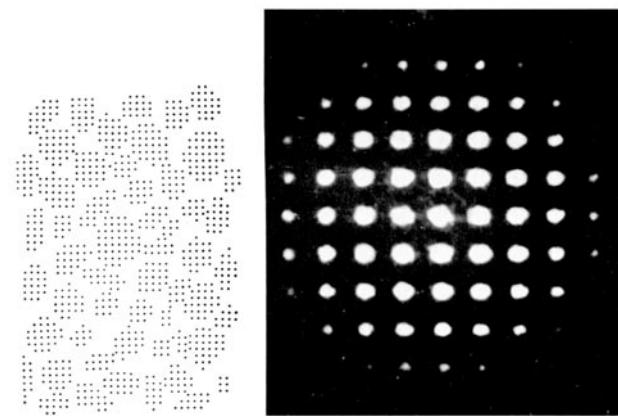


Fig. 17. Modell von Kristalliten mit Hohlräumen nach HOSEMANN<sup>18</sup> mit dem entsprechenden Diffraktionsbild.

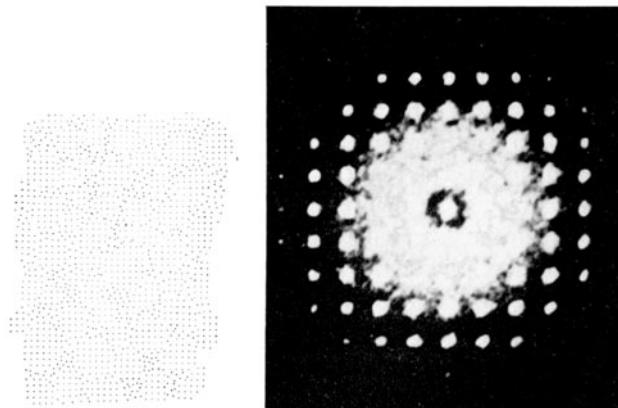


Fig. 18. Wie Figur 17, aber mit Auffüllung der Hohlräume durch amorphe Substanz.

<sup>18</sup> R. HOSEMANN, Polymer 3, 349 (1962).

vielmehr gleichsinnig über mehrere Gitterpunkte erstreckt, so dass auch die Längen und Winkel der Kanten der Elementarzellen statistischen Schwankungen unterworfen sind (flüssigkeitsstatische Schwankungen).

Für die Beugungseffekte solcher gestörter Gitter konnte HOSEmann nach ihrer genauen statistischen Charakterisierung mathematische Lösungen entwickeln. Die Gitterfehler zweiter Art führen dabei in seine Theorie des «parakristallinen Zustandes» hinein. Figur 19 zeigt das Modell eines typischparakristallinen Einkristalls. Es stellt ein quasi homogenes, nach einer bestimmten Statistik gestörtes Gitter, aber kein Zweiphasensystem dar, und sein Beugungsbild zeigt eine allgemeine Verbreiterung der Reflexe, die mit steigendem Beugungswinkel rasch zunimmt und schliesslich in eine diffuse Streuung übergeht.

Von den sehr beachtenswerten und unsere Kenntnisse erfreulich bereichernden Arbeiten HOSEmanns ist nun – vielleicht unbeabsichtigt – die Suggestion ausgegangen, dass bei den polymeren Systemen vor allem der parakristalline Zustand zu erwarten sei. Bei allen Polymeren, die bei grossen Beugungswinkeln noch scharfe Reflexe liefern, ist das unwahrscheinlich; bei anderen aber könnte es der Fall sein und die Zweiphasentheorie mit den auf ihr aufgebauten Methoden der Kristallinitätsbestimmung gefährden. Andererseits spricht nach KAST<sup>19</sup> die Feststellung, dass der Untergrund mit wachsendem Winkel über ein Maximum geht, wieder gegen eine parakristalline Struktur. Das Aufsitzen dieses Maximums auf einer gleichmässig ansteigenden Untergrundskomponente könnte allerdings ausser der thermischen Streuung auch eine parakristalline Streuung der kristallinen Anteile andeuten.

In dieser Beziehung haben nun Arbeiten von RULAND<sup>17</sup> in Belgien mit ihren bemerkenswerten Ergebnissen Klarheit geschaffen. Es soll versucht werden, hier in aller Kürze noch den wesentlichen Inhalt seiner Untersuchungen wiederzugeben, der einen entscheidenden Punkt in der Geschichte unseres Themas darstellt. RULAND hat sich der nicht einfachen und vorher noch nicht unternommenen experimentellen Aufgabe unterzogen, mit besonderen Techniken die Streukurven des isotaktischen Polypropylens bis zu hohen Winkeln ( $2\Theta = 80^\circ$ ) aufzunehmen und in absoluten Einheiten auszudrücken. Die Figur 20 gibt davon ein Beispiel.

Aufgetragen ist die Intensität in absoluten Einheiten (im Gegensatz zu den oben gegebenen Streukurven multipliziert mit dem Faktor  $s^2$  [vergleiche <sup>1</sup>]). Dabei fällt besonders auf, dass bis zu diesem hohen Abbeugungswinkel noch scharfe Reflexe auftreten. Für den parakristallinen Zustand wäre das ganz unmöglich; er kann also hier keine grosse Rolle spielen. Der gestrichelt gezeichnete Untergrund wurde in konventioneller Art gezogen; er zeigt erwartungsgemäss mehrere breite Maxima. Der Beitrag der inkohärenten Comptonstreuung ist als schraffierter Bereich eingezeichnet. Er

ist noch gering in dem Gebiet, in dem man gewöhnlich misst (unterhalb  $s = 0,28$ , entsprechend  $2\Theta = 25^\circ$ ), wird aber sehr bedeutend bei höheren Winkeln.

RULAND wertet nun die Streuung oberhalb des schraffierten Gebietes nach dem oben als «absolute Methode» bezeichneten Verfahren aus, indem er über die Reflexberge ( $C$ ) und über den Untergrund ( $A$ ) integriert und beide Grössen in die Gleichung (1) einsetzt. Er integriert aber, bei  $2\Theta = 10^\circ$  anfangend, über immer grössere Winkelbereiche, zum Beispiel  $10^\circ$ – $25^\circ$ ,  $10^\circ$ – $40^\circ$ ,  $10^\circ$ – $60^\circ$  usw.

Werden dabei etwa Unordnungseffekte der vorhin behandelten Art vernachlässigt, das heisst von dem kristallinen Anteil herrührende diffuse Streuungskomponenten zu Unrecht dem amorphen Anteil zugerechnet, dann muss der dadurch hervorgerufene Fehler rasch grösser werden, wenn man über einen ausgedehnteren Winkelbereich integriert. Denn der Effekt der Unordnungsfunktion nimmt mit steigendem Winkel rasch zu. In solchem Falle muss man daher erwarten,

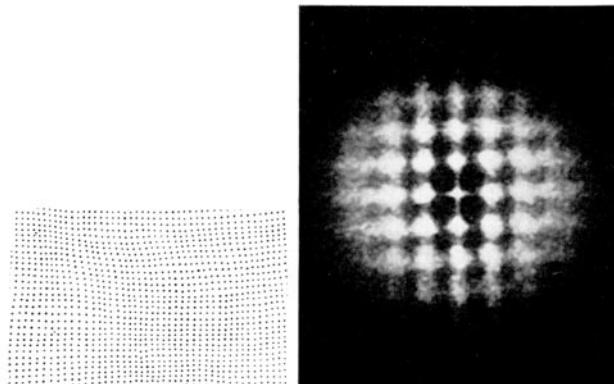


Fig. 19. Modell des parakristallinen Gitters nach HOSEmann<sup>18</sup> mit seinem Diffractionsdiagramm.

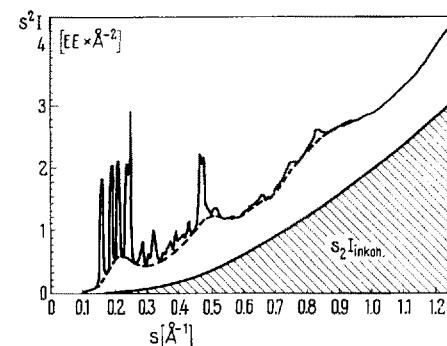


Fig. 20. Streukurve eines hochkristallinen Polypropylens bis zu hohen Winkeln, in absoluten Einheiten; nach RULAND<sup>17</sup>.

<sup>19</sup> W. KAST in H. A. STUART, *Physik der Hochpolymeren* (Springer-Verlag, 1955), Bd. III, p. 71.

dass die mit Hilfe von Gleichung (1) erhaltene kristalline Fraktion  $x$  mit der Zunahme des Integrations schrittes abnimmt. Das ist nun tatsächlich das, was RULAND fand. Über das weitere Verfahren schreibt er dann: «Alle Unordnungseffekte inklusive der thermischen versuche ich einmal zusammenzunehmen als solche erster Art und in *einer* Unordnungsfunktion von der Form des Debyeschen thermischen Faktors der Gleichung (4) auszudrücken, um zu prüfen, ob man in dieser Weise die kristalline Fraktion  $x$  über den ganzen Winkelbereich konstant bekommen kann.» RULAND zeigt dann, dass das wirklich gelingt und dass die dabei sich ergebende Stoffkonstante in der erwartungsgemässen Größenordnung eines normalen thermischen Streueffektes liegt. Dadurch ist bewiesen, dass von einem wesentlichen Beitrag eines parakristallinen Zustandes oder auch etwaiger Übergangsgebiete zwischen kristalliner und amorpher Form keine Rede sein kann, dass also im Falle des Polypropylens das Zweiphasensystem der Wirklichkeit in guter Näherung entspricht.

RULAND selbst schreibt dazu: «The crystalline parts should be well ordered and gradual transitions from this structure to that of the non-crystalline part can not be present in appreciable amounts.»

Die Kristallinitäten, die RULAND in dieser Weise bestimmte, sind wohl die bestbegründeten, die es bisher gibt. Wir haben sie daher auch zum Prüfstein für unsere viel einfacheren relative Methode benutzt. Die Nachmessung der Rulandschen Präparate mit der höchsten und der niedrigsten Kristallinität brachte innerhalb der Messgenauigkeit identische Resultate. Daraus geht hervor, dass auch die relative Methode richtig arbeitet und dass mit dem Kunstgriff, den «Hut» des Untergrundes zu messen, tatsächlich die Korrektur für die thermischen und inkohärenten Komponenten umgangen wird.

HOSEMANNS Arbeiten haben gezeigt, wie anders die Verhältnisse hätten liegen können als beim einfachen Zweiphasensystem. Für das Polypropylen und inzwischen auch für das Polyäthylen aber erscheint die Zweiphasenbetrachtung jetzt gesichert. Es bleibt aber noch die Frage, wieweit das auch auf andere Polymere zutrifft.

Das ist nun nach den jüngsten noch unveröffentlichten Arbeiten von RULAND nicht uneingeschränkt der Fall. Bei seinen Versuchen mit Nylon-6 und Nylon-7 nämlich kommt er nicht mehr mit einer einzelnen Unordnungsfunktion über das ganze Winkelgebiet aus, er sieht sich daher gezwungen, wenigstens einem Teil der kristallinen Substanz dieser Polymeren eine parakristalline Ordnung im Hosemannschen Sinne zuzuschreiben. Doch ist das immer noch ein relativ geringer Teil; überwiegend erweist sich die kristalline Phase auch hier noch als normal kristallin. Im Ergebnis findet RULAND auf diese Weise für die getemperten Nylons kristalline Fraktionen von wenig mehr als 30%.

Nach der Auffassung RULANDS stellt die sogenannte  $\beta$ -Modifikation mit hexagonaler Packung, die bekannt-

lich bei Nylon nach dem Abschrecken auftritt, keine kristalline, sondern eine parakristalline Form dar. Diese Komplikation der Verhältnisse bei den Polyamiden glaubt er damit in Verbindung bringen zu können, dass bei ihnen, im Gegensatz zu den Polyolefinen, die intermolekularen Kräfte nicht mehr ausschliesslich van-der-Waals-London-Kräfte sind, sondern dass daneben auch die viel kräftigeren und gerichteten Wasserstoffbrücken eine Rolle spielen.

In diesen Fällen sind die einfacheren Auswertungsverfahren der Röntgendiagramme, wie sie in der Vergangenheit benutzt wurden, nicht mehr einwandfrei anwendbar. Hier muss nun der Röntgenphysiker die von den Polymerchemikern gemachten Pionierarbeiten übernehmen und in verfeinerter Form weiterführen<sup>20</sup>.

*Summary.* The crystallinity of high polymers, the degree to which they are able to crystallize, and the underlying structural details are of great academic as well as practical interest.

In many polymers the degree of crystallinity depends on the thermal or mechanical pretreatment. It has a considerable bearing on their chemical, physical, and technological behaviour, and may determine their applicability.

A survey is given of the principles and procedures which have been applied in the determination of the degree of crystallinity by X-ray methods. Two ways of approach are distinguished, designated as the absolute and the relative method. Examples of both are discussed and it is concluded that the former has thus far never been properly executed and even contributed some confusion. The latter is easier and more securely applicable. For a number of polymers it has yielded results which can withstand critical examination. In some cases this method can be tailored to satisfy the requirements of routine determinations.

All methods imply as a hypothesis that the polymer may be correctly regarded as a two-phase system only consisting of a crystalline and an amorphous phase and that no transitional states between the two phases or other complicating conditions interfere.

In the course of time this point has been under severe discussion. Critical comments on the results obtained by X-ray crystallinity determinations all center around the possibility of considerable interference by lattice imperfections of various types which will divert some of the scattering associated with the crystalline part to the diffuse 'background'.

It has been suggested, with particular stress by HOSEmann, that in polymers crystalline imperfections may well be quite significant and even that the whole

<sup>20</sup> Der Autor schuldet Herrn Prof. Dr. W. KAST, Freiburg i. Br., grossen Dank für seine Unterstützung bei der Abfassung und Übersetzung des Manuskriptes.

idea of coexistent crystalline and amorphous regions in polymers might be deficient and represent a too simple concept. HOSEmann has developed a theory of the paracrystalline state which would give rise to similar patterns of X-ray scattering. This has led to some confusion and even put in doubt as to whether previous quantitative conclusions on the degree of crystallinity of polymers make any real sense.

Recent work by RULAND, introducing some new rigid principles, has shown that in polyolefins at least, the two-phase system of a well-ordered crystalline phase coexisting with an amorphous one, must very nearly approach reality. His procedure yields figures

for the degree of crystallinity which, in the case of polypropylene, appeared to be well in line with those obtained by the older, much more simple, relative method of evaluation worked out by the present author.

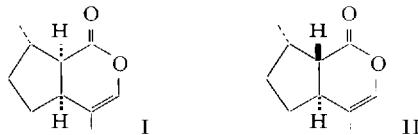
In the case of the nylons RULAND found somewhat more complicated conditions and had to conclude that, besides a still predominant, well-ordered, crystalline phase, a certain fraction of the polymer substance—which he tends to identify with the so-called hexagonal  $\beta$ -modification—rather represents a state of disorder corresponding to HOSEmann's paracrystalline state. In this case application of the simple classical methods would give rise to incorrect results.

## Brèves communications – Kurze Mitteilungen – Brevi comunicazioni – Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. – Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

### Terpenoids. *cis-trans-* and *trans-cis-* Nepetalactones<sup>1</sup>

A mixture containing *cis-trans*-nepetalactone (I) and *trans-cis*-nepetalactone (II) has been shown to possess the cat-attracting activity of *Nepeta cataria*, commonly termed 'catnip'<sup>2</sup>. Early efforts to separate these stereoisomers failed<sup>2b</sup>. We wish to report a method for separating them, and to record some properties of the purified materials.



Of several vapor phase chromatographic columns tried, only a polar silicone column (1/4 inch in diameter, 5 feet long, containing 20% Dow Corning QF-1 on 60/80 firebrick, usually used at 209°) was effective for the separation of a mixture of nepetalactones obtained by vacuum distillation of oil of catnip from Fritzsche Brothers Inc. The separation was not complete, but the mixture could be estimated to contain 75 ± 5% of I (retention time, 15<sup>1/2</sup> min) and 25 ± 5% of II (17 min), and collection of the first half of the first peak gave I in which no II could be detected (VPC) and of the last half of the second peak, II containing 16% of I. A second passage of this 84% I through the column, again collecting the last half of the second peak, gave essentially pure II.

The structural assignments for the separated nepetalactones are clear from previous chemical studies, which showed the nepetalactone mixture to contain at least 51% of I and 26% of II<sup>2b</sup>. For confirmation, the purified I was treated with ozone followed by sodium borohydride, yielding nepetalactones<sup>2b</sup>. The spectra of the purified nepetalactones as described below are consistent with the proposed structures.

The infrared spectra of I and II are similar in the double bond region and in most of the fingerprint region, but I can readily be distinguished by its peak at 1200 cm<sup>-1</sup>, and II by peaks at 1065 and 905 cm<sup>-1</sup>. The nuclear magnetic resonance spectra (in  $\text{DCCl}_3$ ) are also similar, but showed slight differences in certain chemical shifts: in I, the methyl group attached to the double bond absorbs at 8.34  $\tau$ , the other methyl group at 8.78  $\tau$ , and the vinyl proton at 3.75  $\tau$ ; in II, the corresponding protons absorb at 8.27, 8.87, and 3.72 respectively. Both compounds had  $n_{\text{D}}^{25} 1.4878 \pm 0.0001$ . I had  $[\alpha]_{\text{D}}^{27.5} + 11.1^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ) and the mixture containing 84% of II, + 20.2°; the calculated rotation of pure II is thus + 21.9°<sup>3</sup>.

Finally, bioassays were conducted with the purest materials obtained. Ethanol solutions of each of the isomers were applied to cotton balls, and most of the solvent was allowed to evaporate. The balls (and numerous blanks, prepared with ethanol) were made available to eight cats. Three were strongly attracted to the balls containing II, two showed slight preference for them, and two were indifferent to all of the balls. Thus, the minor isomer, II, is definitely active. Whether or not the major isomer possesses any activity could not be decided; one of the cats was definitely more interested in the ball containing I than in the blanks, but the small amount of II

<sup>1</sup> Terpenoids VIII.

<sup>2</sup> (a) S. M. McELVAIN, P. M. WALTERS, and R. D. BRIGHT, J. Amer. chem. Soc. 64, 1828 (1942). – (b) R. B. BATES, E. J. EISENBAUM, and S. M. McELVAIN, J. Amer. chem. Soc. 80, 3120 (1958), and references cited therein.

<sup>3</sup> For nepetalactones distilled from oil of catnip,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 13.0^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ) has been reported, and for nepetalactones from the pyrolysis of nepetalic acid, + 3.6° (S. M. McELVAIN, R. D. BRIGHT, and P. R. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. 63, 1558 (1941)). These preparations probably contained small amounts of a strongly levorotatory impurity.