

## Stufen- und spiralförmiges Kristallwachstum bei Hochpolymeren

Von E. W. FISCHER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz  
(Z. Naturforsch. 12 a, 753 [1957]; eingegangen am 5. September 1957)

Neben der molekularen Ordnung im Gitter tritt bei kristallisierenden Hochpolymeren noch eine übermolekulare Ordnung auf, die sich über Bereiche bis zu  $100\ \mu$  erstrecken kann und im Polarisationsmikroskop, meistens als Sphärolith, sichtbar wird<sup>1</sup>. Diese mikroskopischen Formen sind stets von einer morphologischen Feinstruktur begleitet, die nur elektronenmikroskopisch aufgelöst werden kann. Sie tritt auch dann auf, wenn lichtmikroskopisch an Stelle der typischen Merkmale der Sphärolithe (Auslöschungen in Schwingungsrichtung der Nicols) nur noch punktförmige Aufhellungen zu erkennen sind<sup>2</sup>.

Bisher wurde angenommen, daß die Sphärolithe aus radial verlaufenden Fibrillen aufgebaut sind<sup>3</sup>. Da jedoch die Molekülketten im Sphärolith bevorzugt nicht radial, sondern tangential gelagert sind, mußte angenommen werden, daß die Fibrillen aus schraubenförmig angeordneten Makromolekülen bestehen<sup>4</sup>. — Die Oberflächen von dünnen Filmen verschiedener Hochpolymerer, die aus der Lösung oder aus der Schmelze kristallisiert waren, wurden von uns elektronenmikroskopisch untersucht. Dabei stellte es sich heraus, daß bei Niederdruck-Polyäthylenen keine Fibrillen, sondern stufenartige Feinstrukturen auftreten. Als Beispiel zeigt Abb. 1\* die Oberfläche eines aus der Schmelze kristallisierten Filmes von Ziegler-Polyäthylen ( $\bar{M}=35\ 000$ ) mit einem in bezug auf die Aufdampfrichtung „bergab“ führenden Stufensystem. Die Stufenhöhe läßt sich aus der Länge der Aufdampfschatten berechnen; sie beträgt  $70 \pm 15\ \text{Å}$ .

Die Stufenstruktur tritt nicht nur beim Niederdruck-Polyäthylen, sondern auch beim verzweigten, weniger gut kristallisierenden Hochdruck-Polyäthylen auf. Auch beim 11-Nylon (Rilsan) und 6,6-Nylon wurde von uns diese Struktur beobachtet<sup>2</sup>. Beim 6-Nylon (Perlon) kann nicht eindeutig unterschieden werden, ob sich bei der Kristallisation Fibrillen oder eng beieinanderliegende Stufen ausbilden. Die Elektronenbeugungsversuche an dünnen, aus Lösung kristallisierten Perlon-Filmen, über die noch ausführlich berichtet wird, sprechen jedoch auch in diesem Falle für stufenartige Struktur.

Wachstumsstufen werden auf der Oberfläche niedermolekularer Kristalle, z. B. auch bei Paraffinen<sup>5</sup> häufig

beobachtet. Nach der neueren Theorie des Kristallwachstums<sup>6</sup> verlaufen sie zwischen den Durchstoßpunkten zweier Schraubenversetzungen oder zwischen einer Schraubenversetzung und dem Kristallrand. Im letzteren Fall bilden sich Wachstumsspiralen aus. Beim Fortschreiten des Wachstums erneuern sich diese Stufen immer wieder von selbst, so daß keine wiederholte Keimbildung auf den wachsenden Kristallflächen erforderlich ist. Die regelmäßige Ausbildung der Stufensysteme beim Polyäthylen, z. B. in den Abb. 1 und 5, läßt vermuten, daß auch bei Hochpolymeren der gleiche Mechanismus wirksam werden kann.

Um dies zu prüfen, wurde die Kristallisation von Niederdruck-Polyäthylen aus verdünnten Xylol-Lösungen untersucht. Dabei entstehen, wie kürzlich auch von anderer Seite festgestellt wurde<sup>7</sup>, dünne Kristall-Blättchen. Wir konnten nun feststellen, daß bei Marlex 50 und bei Ziegler-Polyäthylenen verschiedener mittlerer Molekulargewichte (bis zu  $M=1\ 000\ 000$ ) häufig die von der Theorie geforderten Wachstumsspiralen auftreten. Auch die Wachstumsformen, die durch Überlagerung der Wirkung zweier oder mehrerer Schraubenversetzungen entstehen müssen, wurden gefunden. Im linken Teil der Abb. 2 a sind z. B. zwei Schraubenversetzungen gleichen Vorzeichens zu sehen, deren Abstand größer ist als der Radius des kritischen Keimes und die daher zu sich überlagernden Wachstumsspiralen geführt haben<sup>8</sup>. Neben diesen Formen mit abgerundeten Wachstumsstufen sind auch häufig Spiralen mit rautenförmigem Grundriß zu finden, vgl. Abb. 2 b.

Diese Aufnahmen und Untersuchungen an höherkonzentrierten Lösungen und an Schmelzen<sup>2</sup> lassen den Schluß zu, daß Polyäthylen und die anderen erwähnten Hochpolymeren in Gestalt dünner Lamellen kristallisieren, wobei Schraubenversetzungen entstehen können, die zur Ausbildung geordneter Stufensysteme führen.

Die Orientierung der linearen Makromoleküle in den Polyäthylen-Blättchen wurde durch Elektronenbeugungsversuche festgestellt. Das Beugungsdiagramm Abb. 3 eines mit Blättchen belegten Präparates zeigt überraschend scharfe Elektroneninterferenzen, die sich an Hand der bekannten Elementarzelle<sup>9</sup> indizieren lassen. Durch Kippen des Präparatsträgers gegen die Strahlrichtung stellt man fest, daß alle zur Zonenachse [001] gehörigen Ebenen annähernd senkrecht zur Blättchen-ebene liegen. Die Kettenachsen der Makromoleküle liegen also parallel zur Blättchen-Normalen, unabhängig davon, ob das Polyäthylen auf einer Glas- oder Steinsalzunterlage kristallisierte. Damit ist die Möglichkeit ausgeschlossen, daß die Lamellen aus schraubenförmigen Fibrillen aufgebaut sind, wie es von PECK und KAYE<sup>10</sup> angegeben wurde.

<sup>1</sup> W. BRENSCHDE, in H. A. STUART, Physik der Hochpolymeren, Bd. III, S. 500 ff.

<sup>2</sup> E. W. FISCHER u. H. A. STUART, Koll.-Z., in Vorbereitung.

<sup>3</sup> W. M. D. BRYANT, J. Polym. Sci. 16, 131 [1955].

<sup>4</sup> A. KELLER, Nature, Lond. 171, 170 [1953]; J. Polym. Sci. 17, 291 [1955].

\* Abb. 1 bis 5 auf Tafel S. 736 a, b.

<sup>5</sup> I. M. DAWSON u. V. VAND, Proc. Roy. Soc., Lond. A 206, 555 [1951].

<sup>6</sup> F. C. FRANK, Disc. Faraday Soc. 5, 48 [1949]. — F. C. FRANK u. H. H. WILLS, Adv. Phys. 1, 91 [1952].

<sup>7</sup> P. H. TILL, J. Polym. Sci. 24, 301 [1957].

<sup>8</sup> A. R. VERMA, Crystal Growth and Dislocations, London 1953.

<sup>9</sup> C. W. BUNN, Trans. Faraday Soc. 35, 482 [1939].

<sup>10</sup> V. PECK u. W. KAYE, Meeting of the Amer. Soc. Electron-microscopy 1956.



Das Zusammenwachsen von Stufen, die wie in Abb. 2 a aus verschiedenen Wachstumsspiralen stammen, ist nur dann möglich, wenn die Stufen gleich hoch sind<sup>8</sup>. Auch bei Polyäthylen-Filmen, die aus der Schmelze kristallisierten, wurde festgestellt, daß sich an der Grenze zweier Sphärolithe die von beiden Zentren ausgehenden Stufen zu einer Wachstumsfront vereinigen können. Es ist noch nicht geklärt, wie es zur Ausbildung gleichhoher Stufen kommt. Die Stufenhöhe, die z. B. in Abb. 1 nur 1/50 der mittleren Kettenlänge des Polyäthylens beträgt, scheint nur ganz wenig vom Molekulargewicht abzuhängen.

Im Polarisationsmikroskop treten bei den Sphärolithen mancher Hochpolymerer außer dem Auslöschungskreuz zusätzlich konzentrische dunkle Ringe oder Zickzacklinien auf, die durch Verunreinigungen<sup>11</sup> oder durch

<sup>11</sup> E. JENCKEL, E. TEEGE u. W. HINRICHS, Koll.-Z. **129**, 19 [1952].

### Zur magnetischen Korngrößenbestimmung von hochdispersem Eisen und Kobalt

Von W. HENNING und E. VOGT

Physikalisches Institut der Universität Marburg  
(Z. Naturforschg. **12 a**, 754—755 [1957]; eingegangen am 5. August 1957)

Die niedrige Koerzitivkraft von frisch hergestelltem Eisen-Amalgam und die anomale Temperaturabhängigkeit seiner Sättigungsmagnetisierung wiesen auf äußerst geringe Korngröße des in Quecksilber suspendierten Eisens hin<sup>1</sup>. Im Sinne von NÉELS Theorie der thermischen Ummagnetisierungen kleiner Körner<sup>2</sup> gehört zu jedem Kornvolumen eine „Sperrtemperatur“ (*température de blocage*), bei deren Überschreitung das Korn die Hystereseeerscheinungen verliert und ein „quasiparamagnetisches“ Verhalten annimmt. Aus der Form der Magnetisierungskurve, und zwar aus der Einmündung zur Sättigung, konnte in der oben erwähnten Arbeit durch Anwendung der LANGEVINSCHEN Theorie auf die quasiparamagnetischen Körner ein mittlerer Korndurchmesser von ca. 30 Å abgeschätzt werden.

Zur Ermittlung nicht nur der mittleren Korngröße, sondern der Korngrößenverteilungsfunktion benutzten WEIL und GRUNER<sup>3</sup> die Abnahme der Remanenz mit steigender Temperatur. In einem Temperaturintervall  $T$  bis  $T + \Delta T$  verlieren diejenigen Körner ihre Remanenz, deren Sperrtemperatur in diesem Intervall liegt. Nimmt die Remanenz in diesem Temperaturbereich von  $I_R + \Delta I_R$  auf  $I_R$  ab, so gibt das Verhältnis  $2 \Delta I_R / I_{\sigma 0}$  an, welchen Bruchteil von dem gesamten Eisen diese Korngruppe ausmacht; dabei ist vorausgesetzt, daß bei  $T = 0$  die Remanenz  $\frac{1}{2} I_{\sigma 0}$  beträgt. Der Volumenbereich  $V + \Delta V$  bis  $V$  dieser Korngruppe ergibt sich aus NÉELS Ausdruck für die Relaxationszeit:

$$\frac{1}{\tau} = f_0 \exp \left[ - \frac{V I_s H_c}{k T} \right], \quad (1)$$

<sup>1</sup> A. MAYER u. E. VOGT, Z. Naturforschg. **7 a**, 334 [1952].

<sup>2</sup> L. NÉEL, Ann. Géophys. **5**, 99 [1949].

wendelförmige Anordnung der Fibrillen<sup>4</sup> erklärt wurden. Ein Ringsystem zeigt auch in Abb. 4 der Oberflächenabdruck eines aus der Schmelze kristallisierten Filmes von Polyäthylen. Die Abstände der Ringe stimmen annähernd mit denen der lichtmikroskopischen Aufnahme desselben Filmes überein. Eine höhere Vergrößerung (Abb. 5) zeigt, daß die Ringe durch verschiedene Orientierung der Wachstumsschichten verursacht werden. Im mittleren Teil der Aufnahme liegen die Blättchen etwa parallel zur Oberfläche, während sie links und rechts um einen Winkel dagegeneigt sind. Wegen der Orientierung der Moleküle in den Blättchen liegen die Kettenachsen stets senkrecht zum Radius des Sphärolithen. Über Aufbau und Entstehung der Sphärolithe wird später noch ausführlicher berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. H. A. STUART danke ich für anregende Diskussionen.

mit der eine remanente Magnetisierung nach ihrer Erzeugung abklingt. Die Bedingung für  $\tau < 100$  sec lautet dann<sup>4</sup>:

$$V I_s H_c / k T > 0,05. \quad (2)$$

Spontane Magnetisierung  $I_s$ , Koerzitivkraft  $H_c$  und Volumen  $V$  beziehen sich dabei auf das Einzelkorn. — WEIL und GRUNER konnten so für die Co-Ausscheidungen in einer Cu—Co-Legierung aus Messungen der Remanenz zwischen 2,58 °K und 293 °K eine Korngrößen-

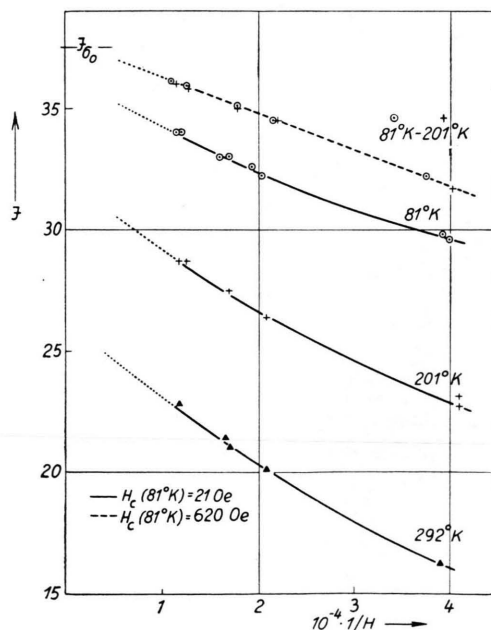


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Remanenz (Co-Amalgam).

<sup>3</sup> L. WEIL u. Mlle. L. GRUNER, C. R. Acad. Sci., Paris **243**, 1629 [1956].

<sup>4</sup> J. J. BECKER, J. Metals, Januar 1957