

Abb. 2. Temperaturfunktion der Diffusionskonstanten. (Offene Kreise: Mat. 1 bzw. 2; gefüllte Kreise: Mat. 3; Quadrate: Mat. 4; Kreuze: Mat. 5.)

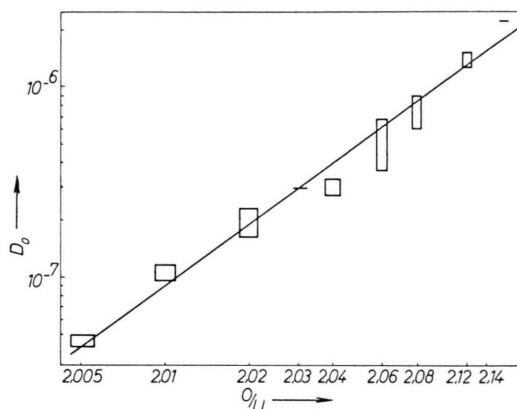


Abb. 3. Abhängigkeit der Diffusion von Xe-133 von der Zusammensetzung von „Uradioxyd“.

⁴ J. BELLE, 2. UN-Conf., Genf 1958, paper 2404.

Die Diffusion in U_3O_8 ist gegenüber der vorangegangenen Mitteilung¹ durch weitere Messungen sichergestellt, es resultiert:

$\log D_0 = -9,6 \pm 0,1; Q = 19,7 \pm 0,9 \text{ (kcal)}$.
Die angegebenen Fehler sind nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

Abb. 3 gibt die Sauerstoffabhängigkeit der Diffusionskonstante in der UO_2 -Phase wieder. Hierbei wird die Unsicherheit in der stöchiometrischen Zusammensetzung aus den Maximalfehlern der obenerwähnten Bestimmungsmethode abgeschätzt; die Unsicherheit in der Angabe der Diffusionskonstante wird folgendermaßen abgeschätzt: Unter Verwendung einer aus der Gesamtzahl der Versuche berechneten mittleren (sauerstoffunabhängigen) Aktivierungsenergie von 49,7 kcal werden alle experimentellen Werte auf eine Bezugstemperatur umgerechnet. Die so für eine bestimmte Zusammensetzung erhaltenen Werte werden als gleichgewichtige Messungen einer Meßserie behandelt und der Fehler nach $\Delta D = \sqrt{\sum \Delta^2 / n(n-1)}$ berechnet. Es ergibt sich innerhalb dieser Fehlergrenzen eine lineare Abhängigkeit der Diffusionskonstante von Xe-133 in UO_2 vom Sauerstoffüberschuß über die Zusammensetzung $\text{UO}_{2,00}$ hinaus.

Ein ähnliches Verhalten wurde andeutungsweise von BELLE und Mitarbb.⁴ für die Diffusion von Sauerstoff in UO_2 angegeben, und hiernach wäre ein Zusammenhang zwischen Sauerstoffselbstdiffusion und Edelgasremddiffusion in UO_2 möglich.

Die Messungen der „Jodfalle“ ergaben Diffusionskonstanten für J-131 von vergleichbarer Größe mit ähnlicher Aktivierungsenergie wie für Xe-133. Genauere Werte werden u. U. später mitgeteilt werden.

Wir gedenken unsere Versuche fortzusetzen, wobei die Diffusion anderer radioaktiver Edelgase in Uranverbindungen untersucht werden soll.

Wir danken dem Schwedischen Atomkomitee für Unterstützung, der AB Atomenergi (Doc. R. KISSLING und Civ.-Ing. U. RUNFORS) für Überlassung von reinem UO_2 , der Metallurgy-Abteilung der AERE Harwell (J. WILLIAMS) ebenfalls für Überlassung von Uranoxydproben, dem Reaktorpersonal R 1 Stockholm (Ing. T. PETERSÉN) für Bestrahlung.

Thermodynamische Deutung der großen Perioden in kristallinen Hochpolymeren

Von E. W. FISCHER

Laboratorium für Physik der Hochpolymeren am Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz
(Z. Naturforschg. 14 a, 584—587 [1959]; eingegangen am 19. April 1959)

Wie vor einiger Zeit festgestellt wurde, kristallisiert Polyäthylen aus verdünnter Lösung in Form dünner Lamellen, in denen die Achsen der Makromoleküle senkrecht zur Lamellenebene stehen^{1—3}. Die Ausdeh-

nung dieser Einkristalle in Kettenrichtung beträgt etwa 120 Å, wie sich aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen und aus der RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuung⁴ ergibt. Da die Moleküle etwa 50—100-mal so lang sind, muß man nach KELLER² daraus folgern, daß sie bei der Kristallisation nach je 120 Å eine Schlaufe bilden und mit rückläufigem Richtungssinn ankrystallisieren. Dies

¹ P. H. TILL, J. Polym. Sci. **24**, 301 [1957].

² A. KELLER, Phil. Mag. **2**, 1171 [1957].

³ E. W. FISCHER, Z. Naturforschg. **12 a**, 753 [1957].

⁴ A. KELLER u. A. O'CONNOR, Nature, Lond. **180**, 1289 [1957].



scheint auch bei der Kristallisation von Polyäthylen aus der Schmelze aufzutreten^{5, 6}. Auch bei einer Reihe anderer Hochpolymerer wurde die Kettenfaltung durch Kombination von Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung nachgewiesen, so bei 6,10-Nylon, Guttapercha und bei verschiedenen isotaktischen Polymeren⁷. Ferner zeigen die elektronenmikroskopischen Untersuchungen an Polytetrafluoräthylen⁸, Polyäthylenadipat und -sebacat, Polytrifluorchloräthylen⁹ und Polyäthylenterephthalat¹⁰, daß auch bei diesen Polymeren die Ketten mit großer Wahrscheinlichkeit gefaltet sind.

Die Ursache dieser Kettenfaltung, die anscheinend allgemein bei der Kristallisation auftritt, ist noch ungeklärt. Die Größe der Faltungsperiode weist jedoch auf einen engen Zusammenhang mit einem anderen, schon lange bekannten Effekt hin. Man findet nämlich auf den RÖNTGEN-Kleinwinkeldiagrammen vieler synthetischer und natürlicher Fasern Schichtlinien oder sogar ausgeprägte Schichtlinienreflexe. Die Reflexlage ist von der Vorbehandlung der Fasern abhängig und fällt in einen Bereich von 70–200 Å¹¹. Mit geeigneten Präparationsmethoden lassen sich diese Perioden auch elektronenmikroskopisch nachweisen¹². Sie entstehen nach HESS und KIESSIG durch einen periodischen Wechsel von Ordnungs- und Unordnungsbereichen längs der Elementarfibrillen. Die Ursache dieser Erscheinung ist ebenfalls unbekannt. Sie hat mit der Kettenfaltung gemeinsam, daß in Kettenrichtung periodische Störungen des Kristallbaues auftreten. Es liegt daher nahe, den Grund für die Kettenfaltung nicht in der Kinetik des Kristallisationsprozesses^{13, 14}, sondern in der thermodynamischen Stabilität des Kristallits zu suchen. Eine Deutung auf dieser Grundlage wäre auch auf die Langperioden im verstreuten Material anwendbar.

Wir gehen von der Vorstellung aus, daß man einen hochpolymeren Kristall wegen der starken Anisotropie der Bindungskräfte in erster Näherung als ein System von parallel liegenden linearen Gittern auffassen kann, deren longitudinale Normalschwingungen nur schwach miteinander gekoppelt sind. Unter dieser Voraussetzung ist das mittlere Schwankungsquadrat der Auslenkung eines Kettengliedes aus seiner Gleichgewichtslage von der Ausdehnung des Kristalls in Kettenrichtung abhängig. Die Rechnung ergibt dann, daß die freie Energie des Kristallits bei konstantem Volumen in Abhängigkeit von der Anzahl der ungestört aufeinanderfolgenden Kettenglieder durch ein Minimum geht, dessen Lage qualitativ richtig wiedergegeben werden kann.

Es ist zweckmäßig, zunächst das Verhalten einer iso-

lierten linearen Kette zu betrachten. Sie sei aus N Massenpunkten aufgebaut, die untereinander durch Federkräfte mit der Federkonstanten α verbunden sind. Wenn die Kette bei hohen Temperaturen Wärmeschwingungen ausführt, so beträgt das mittlere Schwankungsquadrat des Abstandes zweier Punkte m und n :

$$\overline{(s_m - s_n)^2} = |m - n| (k T / \alpha). \quad (1)$$

Dabei ist s_n die Verschiebung des Massenpunktes n aus der Gleichgewichtslage $x_n = a n$ (a = Gitterkonstante). Gl. (1) zeigt, daß die Lage eines Kettengliedes bezüglich eines beliebig herabsgegriffenen Atoms um so weniger genau bestimmt ist, je größer sein Abstand x von diesem Nullatom ist. Bei großen Entfernungen nähert sich die Wahrscheinlichkeit $g(x)$, ein Kettenlied im Bereich zwischen x und $x + dx$ anzutreffen, dem konstanten Wert 1. In der Abb. 1 ist $g(x)$ für eine Kette mit der Gitterkonstanten $a = 1,25$ Å bei einer Temperatur $T = 100$ °C dargestellt. Die Federkonstante $\alpha = 2 \cdot 10^5$ dyn · cm⁻¹ entspricht derjenigen, die man für eine idealisierte Polyäthylenkette aus den Frequenzen der C–C-Valenzschwingungen und der Deformationschwingungen der Valenzwinkel berechnen kann¹⁵.

Man sieht aus dieser Darstellung, daß in einem linearen Kristall die Fernordnung durch die Wärmeschwingung verloren geht (s. PEIERLS¹⁶). Dies unterscheidet ihn grundsätzlich von einem dreidimensionalen Kristall mit annähernd isotropen Bindungskräften. Bei diesem ergibt sich mit guter Näherung, daß das mittlere Schwankungsquadrat des Abstandes zweier beliebiger Gitterpunkte unabhängig von ihrem Gleichgewichtsabstand ist¹⁷. Entsprechend ist auch das Schwankungsquadrat $\overline{s_n^2}$ irgendeines Gitterpunktes n gegenüber dem Schwerpunkt des Systems im dreidimensionalen Falle von der Größe des Kristalls unabhängig und von der gleichen Größenordnung wie die Relativschwankung benachbarter Atome. Dagegen ist $\overline{s_n^2}$ bei der linearen Kette von der Gesamtzahl N der Kettenglieder abhängig, wie sich aus den Lösungen der Schwingungsgleichung und aus dem Gleichverteilungssatz ergibt. Für nicht zu kleine N erhält man

$$\overline{s_n^2} = \frac{1}{3} N (k T / \alpha). \quad (2)$$

Zwischen diesen beiden Extremfällen stehen die hochpolymeren Kristalle mit ihren stark anisotropen Bindungskräften. Man kann sie durch das folgende, für diese Betrachtung hinreichend genaue Modell beschreiben:

Die auf die Moleküllachsen projizierten Atomgruppen

⁵ E. W. FISCHER, Disc. Faraday Soc. **25**, 204 [1958].

⁶ R. EPPE, E. W. FISCHER u. H. A. STUART, J. Polym. Sci. **34**, 721 [1959].

⁷ A. KELLER, in „Growth and Perfection of Crystals“, Doremus, Roberts and Turnbull, New York 1958.

⁸ C. W. BUNN, A. J. COOBOLD u. R. P. PALMER, J. Polym. Sci. **28**, 365 [1958].

⁹ E. W. FISCHER, unveröffentlicht.

¹⁰ K. KOBAYASHI, mündliche Mitteilung.

¹¹ K. HESS u. H. KIESSIG, Naturw. **31**, 171 [1943]; Z. Physik. Chem. **193**, 196 [1944]; Kolloid-Z. **130**, 10 [1953], u. a.

¹² K. HESS, J. Colloid Sci. Suppl. **1**, 143 [1954]; K. HESS, H. MAHL u. E. GÜTER, Kolloid-Z. **155**, 1 [1957].

¹³ H. A. STUART, Symposium „Kunststoffe u. Kautschuk“, Bad Nauheim 1958 (Kolloid-Z., im Druck).

¹⁴ F. C. FRANK, Disc. Faraday Soc. **25**, 208 [1958].

¹⁵ H. KUHN u. W. KUHN, Helv. Chim. Acta **29**, 1095 [1946].

¹⁶ R. PEIERLS, Ann. Inst. Poincaré **5**, 177 [1935]; vgl. auch J. I. FRENKEL, Kinetische Theorie der Flüssigkeiten, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.

¹⁷ G. LEIBFRIED, in Hdb. Physik, Bd. VII/1, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1957.

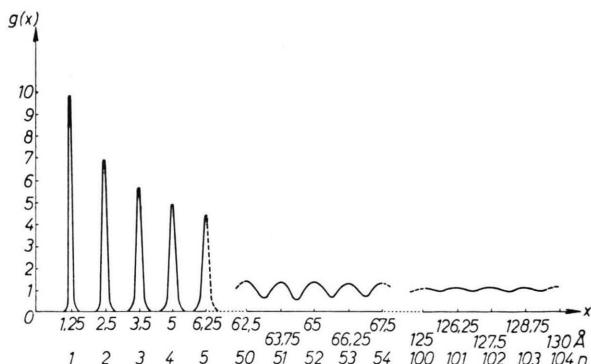


Abb. 1. Verteilungskurve $g(x)$ der Kettenglieder einer idealisierten Polyäthylenkette mit der Gitterkonstanten $a=1,25 \text{ \AA}$ und der Federkonstanten $\zeta=2 \cdot 10^5 \text{ dyn cm}^{-1}$ bei einer Temperatur von 100°C .

eines Makromoleküls sind durch Federkräfte miteinander verbunden. Außerdem übt die Gesamtheit der benachbarten Moleküle auf die Gruppen eine Kraft aus, die durch ein mit der Gitterkonstanten a periodisches Potential

$$\Phi(x) = -\varphi \cos(2\pi x/a) \quad (3)$$

beschrieben werden kann. Die gesamte potentielle Energie einer Kette ist dann bis auf konstante Glieder

$$V = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \zeta (s_n - s_{n-1})^2 - \sum_{n=1}^N \varphi \cos \frac{2\pi s_n}{a}. \quad (4)$$

Aus Gl. (4) und aus den Bewegungsgleichungen

$$M \ddot{s}_n = - \frac{\partial V}{\partial s_n} \quad (5)$$

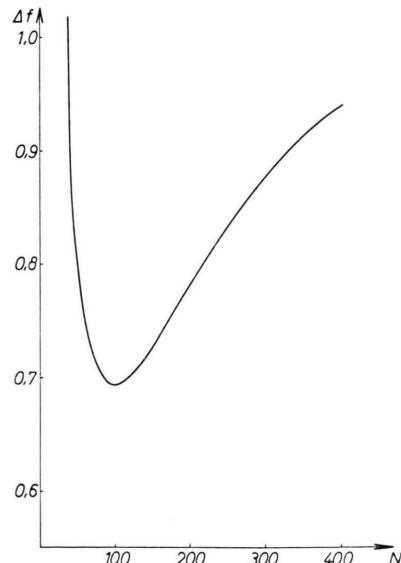


Abb. 2. Freie Energie eines Polyäthylen-Kristallits in Abhängigkeit von der Faltungsperiode N bei einer Temperatur von $T=80^\circ\text{C}$. Um ein Minimum bei $N=100$ zu erhalten, ist $\gamma=15$ gewählt worden.

läßt sich das Frequenzspektrum der Longitudinalschwingungen gewinnen. Man findet dann, daß das Schwingungsquadrat eines Kettengliedes im Kristallverband, d. h. unter dem Einfluß der Umgebung, kleiner wird als bei der isolierten Kette und auch nicht mehr wie in Gl. (2) linear mit N zunimmt. Ist jedoch die Kopplung der schwingenden Kette mit der Umgebung klein, d. h.

$$\varphi \ll a^2 \zeta, \quad (6)$$

so kann man für eine erste qualitative Abschätzung Gl. (2) beibehalten. In einer späteren Arbeit soll die Kopplung auf der Grundlage der BORNschen Gittertheorie quantitativ berücksichtigt werden.

Die potentielle Energie der Wärmebewegung des gesamten Kristalls erhält man, indem die Energien der einzelnen Ketten nach Gl. (4) über alle Ketten summiert werden. Der erste Term dieser Summe ist proportional zur Gesamtzahl der Kettenglieder im Kristall, dagegen ist der zweite Term zusätzlich von der Ausdehnung des Kristalls in Kettenrichtung abhängig. Berücksichtigt man noch die Grenzflächenenergie, so ergibt sich mit der beschriebenen Näherung für die freie Energie pro Volumeneinheit:

$$\Delta f = \text{const } (T) + L \frac{\varphi}{2} \left(1 - \exp \left\{ - \frac{\pi^2 N k T}{3 a^2 \zeta} \right\} \right) + \frac{2 \sigma}{a N}. \quad (7)$$

Dabei ist L = Anzahl der Kettenglieder/cm³ und σ = Oberflächenenergie an den zur Kettenrichtung senkrechten Grenzflächen des Kristallits.

Wir nehmen an, daß die mit Gl. (7) näherungsweise beschriebene Abhängigkeit der freien Energie von N für die Kettenfaltung bei der Kristallisation ausschlaggebend ist. Durch die Wärmeschwingungen steigt die Energie mit zunehmenden N an. Andererseits sind große Kristallite wegen der Grenzflächenenergie thermodynamisch begünstigt. Diese beiden gegenläufigen Abhängigkeiten führen im allgemeinen zu einem Minimum der freien Energie. Sofern keine kinetischen Hemmungen vorhanden sind, wächst der Kristallit bis zu dieser thermodynamischen Gleichgewichtslänge aus. Durch die Bildung von Schlaufen werden dann die longitudinalen Normalschwingungen aufeinanderfolgender Kettenstücke gegenseitig entkoppelt. Die gleiche Wirkung haben die ungeordneten Bereiche im verstreckten Material. Die darin liegenden Kettenstücke sind zumindest teilweise gekräuselt, sie können deswegen die Longitudinalschwingungen nicht auf den folgenden Kristallit übertragen*.

In Abb. 2 ist der Verlauf der freien Energie pro cm³ mit $L \varphi/2$ als Einheit in Abhängigkeit von der Länge des Kristalls in Kettenrichtung aufgetragen. Die Lage des Minimums ist durch geeignete Wahl der Parameter dem experimentellen Ergebnis angepaßt worden. Sie ist

* Es sei in diesem Zusammenhang auf ein sehr interessantes Strukturbild von BONART und HOSEmann¹⁸ hingewiesen. Dort wird angenommen, daß die Ketten auch in verstreckten Fasern an der Grenzfläche zwischen geordneten und ungeordneten Bereichen teilweise gefaltet sind.

¹⁸ R. BONART u. R. HOSEmann, in Vorbereitung.

bei gegebener Temperatur und Federkonstanten vom Verhältnis

$$\gamma = \sigma_0 / \varphi \quad (8)$$

abhängig. Dabei ist σ_0 die auf die Basisfläche (001) einer einzelnen Elementarzelle bezogene Grenzflächenenergie und φ ist die mit Gl. (3) eingeführte Potentialamplitude. Man kann 2φ als die Aktivierungsenergie auffassen, die für die Verschiebung einer von ihren Valenzbindungen abgeschnittenen $-\text{CH}_2$ -Gruppe in Kettenrichtung aufzubringen ist.

Die Lage der Minima der freien Energie $\partial f / \partial N = 0$ ist in Abb. 3 in Abhängigkeit von γ mit

$$\alpha = \pi^2 k T / 3 a^2 z \quad (9)$$

als Parameter dargestellt. Man kann daraus einige qualitative Schlüsse ziehen, die gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen.

In z wirkt sich die Temperatur T und die Federkonstante z aus. Die letztere ist relativ genau bekannt und hat auch bei verschiedenen Polymeren annähernd den gleichen Wert. Ihr Einfluß braucht daher hier nicht weiter diskutiert zu werden.

Eine Temperaturerhöhung würde sich nach Abb. 3 bei $\gamma = \text{const}$ in dem interessierenden Bereich $50 < N < 200$

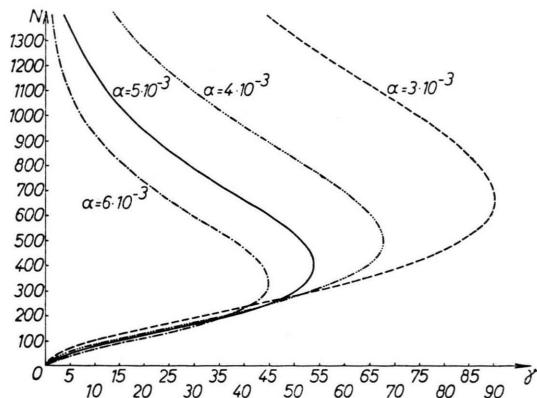


Abb. 3. Lage der Extrema der freien Energie in Abhängigkeit von $\gamma = \sigma_0 / \varphi$ mit $\alpha = \pi^2 k T / 3 a^2 z$ als Parameter. ($\alpha = 5 \cdot 10^{-3}$ entspricht einer Polyäthylenkette bei $T = 80^\circ\text{C}$.)

Die Minima liegen auf den unteren Kurvenästen.

durch eine geringfügige Erniedrigung der Faltungsperiode bemerkbar machen. Nun ist jedoch zu beachten, daß die Potentialamplitude ebenfalls von der Temperatur abhängt. Durch Temperaturerhöhung dehnt sich das Gitter aus und die Drehschwingungen in den Kohlenstoffketten wachsen an. Beides wird zu einer erheblichen Erniedrigung von φ führen. Im Grenzfall, d. h. bei Annäherung an den Schmelzpunkt, muß φ gegen Null streben. Man sieht leicht aus Abb. 3, daß dadurch die Faltungsperiode mit steigender Kristallisations temperatur stark anwächst, wie es von KELLER¹⁹ beim Polyäthylen gemessen wurde. Auch das Temperaturverhalten der Langperioden in verstreckten Fasern sowie deren Änderungen durch Quellungsmittel wird damit verständlich. Eine genauere Analyse der Temperaturabhängigkeit soll später gegeben werden. Es sind Versuche im Gange, den Temperaturverlauf von φ aus der Intensitätsverteilung des Weitwinkeldiagramms zu berechnen und den Zusammenhang mit der Langperiode experimentell zu sichern.

Auch beim Vergleich verschiedener Polymerer untereinander erhält man qualitativ richtige Ergebnisse. Das experimentell gefundene Anwachsen der Langperiode in der Reihenfolge Polyamid — Polyäthylen — Polytetrafluoräthylen befindet sich in Übereinstimmung mit der Änderung von φ , denn offensichtlich nimmt die Potentialamplitude in dieser Folge ab.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß die oberen Kurvenäste der Abb. 3 bei gegebenem γ einen zweiten Extremwert der freien Energie liefern. Der Lage dieses Maximums entspricht größtenteils eine zweite Art von großen Perioden, die experimentell im Bereich von $500 - 800$ Å neben den kleineren Langperioden gefunden wurden, z. B. bei Polyvinylalkohol und bei Cellulose¹². Auch beim Polyäthylen wurde an Fibrillen, die durch Verstrecken der aus Lösung kristallisierten Lamellen hergestellt wurden, eine zweite Periode mit ca. 700 Å nachgewiesen⁹.

Herrn Prof. Dr. A. PETERLIN, Ljubljana, danke ich herzlich für viele fördernde Diskussionen, ebenso Herrn Prof. Dr. H. A. STUART und Herrn Dr. G. SCHMIDT, Mainz.

¹⁹ A. KELLER, Disc. Faraday Soc. **25**, 112 [1958].

BESPRECHUNGEN

Structure and Evolution of the Stars. Von MARTIN SCHWARZ-SCHILD. Verlag Princeton University Press, Princeton, New Jersey 1958. XVII, 296 S. mit zahlreichen Abb.; Preis \$ 6.—.

Es wird hier von kompetenter Seite über die bedeutenden Fortschritte der letzten Jahre in der Theorie des Sternaufbaus und der Sternentwicklung berichtet. Wenn auch das Schwergewicht auf der Darstellung der neueren Ergebnisse liegt, so ist das Buch doch keineswegs nur für den Spezialisten von Interesse. Es enthält im ersten

Drittel eine Einführung in die Grundlagen, die in Kapitel I mit einer Zusammenfassung der für den Sternaufbau fundamentalen Beobachtungsdaten eingeleitet wird. In Kapitel II ist die Physik des Sterninneren abgehandelt. Neben der Herleitung der den Aufbau einer Gaskugel bestimmenden Differentialgleichungen werden hier die Zustandsgleichung, die Opazität und die nukleare Energieerzeugung im Sterninneren diskutiert. Kapitel III ist den zur Anwendung kommenden mathematischen Methoden gewidmet. Die nächsten vier Kapi-