

Zur absoluten röntgenographischen Bestimmung der Kristallinität von Kunststoffen

Von F. HERRE und G. REICHERT

Aus den Farbwerken Hoechst AG., vormals Meister, Lucius & Brüning, Frankfurt/Main-Hoechst
(Z. Naturforsch. 17 a, 1112—1119 [1962]; eingegangen am 17. April 1962)

Veröffentlicht anlässlich des 100-jährigen Bestehens der Farbwerke Hoechst AG. am 11. Januar 1962

Es wird eine röntgenographische Methode zur absoluten Bestimmung der Kristallinität von Kunststoffen dargestellt und zur Untersuchung von Polyäthylen verwendet. Dabei ergibt sich, daß der auf diese Weise ermittelte Kristallinitätswert mit einem Fehler bis etwa 40% behaftet ist. Die Größe dieses Fehlers ist bedingt durch die unsichere Temperaturkorrektur sowie die ungenaue Kenntnis des Atomformfaktors und der inkohärenten Streuung. Die einfacher durchführbare Dichtemessung führt bei Stoffen mit nur zwei Phasen zu zuverlässigeren Kristallinitätswerten. Bei Stoffen mit mehr als zwei Phasen und mit Gitterstörungen 2. Art ist man jedoch auf röntgenographische Verfahren angewiesen.

Die Kristallinität ist eine wichtige Kenngröße für Kunststoffe; ihrer Bestimmung wird daher viel Aufmerksamkeit gewidmet¹. Unter den in Frage kommenden Bestimmungsverfahren ist das röntgenographische das unmittelbarste. Üblicherweise wird bei der Auswertung des Streudiagramms innerhalb eines bestimmten Winkelbereiches die Fläche der von den kristallinen Reflexen herrührenden Intensitätskurve zur Fläche der Gesamtintensitätskurve ins Verhältnis gesetzt, zum Teil mit Korrekturen versehen²⁻⁷. Diese Methoden unterscheiden sich in Einzelheiten; dadurch erklären sich die Differenzen in den Zahlenwerten für die Kristallinität (vgl. dazu besonders HENDUS und SCHNELL⁸). Trotz der offenkundigen Mängel haben diese Verfahren wegen ihrer einfachen Handhabung für qualitative Vergleiche eine große Verbreitung erlangt.

Das oben geschilderte Grundprinzip der Auswertung kann verbessert werden, indem man zu den röntgenographischen Daten noch die auf andere Weise gemessene Dichte hinzunimmt, um dadurch zu einem Zusammenhang zwischen röntgenographisch ermitteltem Flächenverhältnis und Kristallinität zu gelangen⁸⁻¹⁰. Die so ermittelten Kristallinitäten stimmen bei Polyäthylen mit den aus Infrarot- und Dichtemessungen bestimmten gut überein^{6, 8}.

Eine absolute, d. h. nur aus dem Streudiagramm zu entnehmende Größen benutzende Bestimmung der Kristallinität unter Berücksichtigung eines Temperaturfaktors ist zuerst von RULAND¹¹ durchgeführt worden. Es fehlen jedoch Angaben über die Genauigkeit der Methode.

In der vorliegenden Arbeit wird der zur Ermittlung absoluter Kristallinitätswerte notwendige Formalismus dargestellt. Dabei ergeben sich zwanglos die möglichen Fehlerquellen und grobe Aussagen über die zu erwartende Größe der Fehler. Die Methode wird auf Polyäthylen angewendet. Zur Ermittlung der wirklich auftretenden Fehler werden die Ergebnisse mit zuverlässigen Kristallinitätswerten aus Dichtemessungen verglichen.

1. Theoretische Grundlagen

1.1 Definition der Kristallinität

Wir denken uns eine Ansammlung von Partikeln, die sich in A Anordnungsclassen (z. B. amorph, kubisch kristallin, hexagonal kristallin usw.) einteilen lassen. Der Anteil einer Anordnungsclassen k mit der Masse m_k werde durch das Massenverhältnis

$$\alpha_k = \frac{m_k}{m}, \quad m = \sum_{j=1}^A m_j \quad (k=1, \dots, A) \quad (1)$$

ausgedrückt.

¹ H. A. STUART, Physik der Hochpolymeren, Bd. 3, Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

² J. L. MATTHEWS, H. S. PEISER u. R. B. RICHARDS, Acta Cryst. **2**, 85 [1949].

³ M. W. D. BRYANT, J. P. TORDELLA u. P. H. H. PIERCE JR., 118th Meeting Amer. Chem. Soc. 1950.

⁴ S. KRIMM u. A. V. TOBOLSKY, J. Polymer. Sci. **5**, 57 [1951].

⁵ J. B. NICHOLS, J. Appl. Phys. **25**, 840 [1954].

⁶ C. G. VONK, IUPAC-Symposium on Macromolecules, Wiesbaden 1959, Section I B 11.

⁷ H. G. KILIAN, Kolloid-Z. **176**, 49 [1960].

⁸ H. HENDUS u. G. SCHNELL, Kunststoffe **51**, 69 [1961].

⁹ P. H. HERMANS u. A. WEIDINGER, J. Polymer. Sci. **4**, 709 [1949].

¹⁰ P. H. HERMANS u. A. WEIDINGER, Makromol. Chem. **46**, 24 [1961].

¹¹ W. RULAND, Acta Cryst. **14**, 11 [1961].



Für eine Ansammlung von Partikeln einer Sorte, die aus 2 Anordnungsklassen (Zweiphasen-Modell) besteht, wobei wir eine als kristallin (Index 1), die andere als nichtkristallin bezeichnen wollen, erhält man gemäß Gl. (1) die „Massenkristallinität“

$$\alpha_1 = \kappa = m_1/m.$$

1.2 Allgemeine röntgenographische Grundlagen¹²

Beugt man RÖNTGEN-Strahlen geeigneter Wellenlänge λ an Materie, so erhält man bekanntlich eine Intensitätsverteilung $I(b)$ der kohärent gestreuten Strahlen im reziproken b -Raum, die mit der Elektronendichte $\varrho(x)$ im realen x -Raum zusammenhängt durch

$$I(b) = \int_{v_x} \widehat{\varrho(x)}^2 e^{-2\pi i b x} dv_x,$$

$$\text{bzw. } \widehat{\varrho(x)}^2 = \int_{v_b} I(b) e^{2\pi i b x} dv_b.$$

Insbesondere ist für $x=0$

$$\widehat{\varrho(0)}^2 = \int_{v_b} I(b) dv_b. \quad (2)$$

Ist $\varrho_k(x)$ die Elektronendichte des an der Stelle $x=0$ gedachten k -ten Partikels, so ist die Elektronendichte der Ansammlung von Partikeln mit den Schwerpunkten $x=x_k$ ($k=1, \dots, N$)

$$\varrho(x) = \sum_{k=1}^N \varrho_k(x-x_k) = \sum_{k=1}^N \widehat{\varrho_k(x)} P(x-x_k),$$

worin $P(x)$ eine Punktfunktion ist. Damit erhält man

$$\widehat{\varrho(x)}^2 = \sum_{k,l} \widehat{\varrho_k(x)} \widehat{\varrho_l(-x)} P(x-x_k+x_l).$$

Weil sich Partikel nicht durchdringen, findet man, wenn man sogleich $x=0$ setzt,

$$\widehat{\varrho(0)}^2 = \sum_{k=1}^N \widehat{\varrho_k(0)}^2. \quad (3)$$

Aus (2) und (3) ergibt sich also insgesamt mit

$$\widehat{\varrho_k(0)}^2 = g_k$$

$$\int_{v_b} I(b) dv_b = \sum_{k=1}^N g_k. \quad (4)$$

Das heißt insbesondere, daß die abgestreute, integrale RÖNTGEN-Intensität nur abhängig ist von der Anzahl der Elektronen im Präparat und nicht von der gegenseitigen Anordnung der Partikel.

Führt man den Formfaktor

$$\Phi_k(b) = \int_{v_x} \varrho_k(x) e^{-2\pi i b x} dv_x$$

des k -ten Partikels ein, so ist zunächst

$$\varrho_k(x) = \int_{v_b} \Phi_k(b) e^{2\pi i b x} dv_b,$$

und der Faltungssatz ergibt

$$g_k = \int_{v_b} \Phi_k^2(b) dv_b,$$

woraus unter Beachtung von (2) folgt

$$\int_{v_x} I(b) dv_b = \sum_{k=1}^N \int_{v_b} \Phi_k^2(b) dv_b. \quad (5)$$

1.3 Röntgenographische Bestimmung der Kristallinität

Wir wollen jetzt einen Zusammenhang herstellen zwischen Kristallinität und röntgenographischer Information. Dazu stellen wir uns vor, daß unsere Ansammlung von Partikeln aus S Sorten (z. B. Äthylenmoleküle, Titanatome usw.) besteht. Die Sorte s ($s=1, \dots, S$) habe das Molekulargewicht M_s und enthalte A_s Anordnungsklassen mit der Partikelzahl N_{si} ($i=1, \dots, A_s$). Die Integralintensität \mathfrak{G}_{si} , herrührend von Partikeln der i -ten Anordnungsklasse der Sorte s , ist nach (4)

$$\mathfrak{G}_{si} = N_{si} g_s, \quad (6)$$

und die Integralintensität \mathfrak{G} der von der gesamten Partikelansammlung herrührenden Streuung ist also

$$\mathfrak{G} = \sum_{s=1}^S \sum_{i=1}^{A_s} N_{si} g_s. \quad (7)$$

Aus den Gln. (1) und (6) erhält man für den Anteil der Anordnungsklasse i der Sorte s

$$\alpha_{si} = \frac{\mathfrak{G}_{si} (M_s/g_s)}{\sum_{s=1}^S \sum_{j=1}^{A_s} \mathfrak{G}_{sj} (M_s/g_s)}. \quad (8)$$

Ist insbesondere $S=1$, also nur eine Sorte vorhanden, so wird einfach

$$\alpha_i = \mathfrak{G}_i/\mathfrak{G}, \quad (9)$$

wo jetzt der erste Index wieder weggelassen ist. Für eine Ansammlung, aus einer kristallinen und einer nichtkristallinen Anordnungsklasse bestehend, hat man schließlich für die Kristallinität

$$\kappa = \mathfrak{G}_1/\mathfrak{G}. \quad (10)$$

¹² R. HOSEMAN u. S. N. BAGCHI, Direct Analysis of Diffraction by Matter, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1962.

Bei Anwendung von Gl. (8) benötigt man außer den Sortenkonstanten M_s/g_s sämtliche \mathfrak{G}_{si} ; diese müssen aus dem Streudiagramm bestimmbar sein. Dagegen genügt es bei Gl. (9) und (10), wenn \mathfrak{G}_i bzw. \mathfrak{G}_1 aus dem Streudiagramm abgetrennt werden kann.

Für DEBYE-SCHERRER-Geometrie gilt bekanntlich

$$\int_{v_b} I(b) dv_b = C_1 \int_0^\infty I(|b|) |b|^2 d|b|, \quad (11)$$

wobei C_1 eine von der Anordnungs-kategorie unabhängige Konstante ist. Wählt man $|b|_R$ so, daß für $|b| \geq |b|_R$ keine Reflexe mehr auftreten, d. h. eine reine Partikelstreuung vorliegt, so ergibt sich die der Gl. (5) ähnliche Beziehung

$$\int_{|b|_R}^\infty I(|b|) |b|^2 d|b| = \sum_{k=1}^N \int_{|b|_R}^\infty \Phi_k^2(|b|) |b|^2 d|b|. \quad (12)$$

Wir setzen

$$\mathfrak{G}(|b|_R) = \int_0^{|b|_R} I(|b|) |b|^2 d|b|$$

sowie für die i -te Anordnungs-kategorie der Sorte s

$$\mathfrak{G}_{si}(|b|_R) = \int_0^{|b|_R} I_{si}(|b|) |b|^2 d|b|$$

und gewinnen dann aus Gl. (8), (11) und (12)

$$\alpha_{si} = \frac{\frac{M_s}{g_s} \left[\mathfrak{G}_{si}(|b|_R) + N_{si} \int_{|b|_R}^\infty \Phi_s^2(|b|) |b|^2 d|b| \right]}{\sum_{j=1}^S \sum_{j=1}^{A_j} \frac{M_{sj}}{g_{sj}} \left[\mathfrak{G}_{sj}(|b|_R) + N_{sj} \int_{|b|_R}^\infty \Phi_s^2(|b|) |b|^2 d|b| \right]}.$$

Im Falle $S=1$ fallen die N_{si} heraus und es wird

$$\alpha_i = \frac{\mathfrak{G}_i(|b|_R) + \alpha_i N \int_{|b|_R}^\infty \Phi^2(|b|) |b|^2 d|b|}{\mathfrak{G}(|b|_R) + N \int_{|b|_R}^\infty \Phi^2(|b|) |b|^2 d|b|},$$

also einfach

$$\alpha_i = \mathfrak{G}_i(|b|_R) / \mathfrak{G}(|b|_R). \quad (13)$$

Für $\lambda \leq 2/|b|_R$ kann man weiter umformen

$$\mathfrak{G}(|b|_R) = C_2 \int_0^{\vartheta_R} I(\vartheta) \sin^2 \vartheta \cos \vartheta d\vartheta,$$

wobei auch C_2 von der Anordnungs-kategorie nicht abhängt. Der Übergang von $|b|$ zum Glanzwinkel ϑ ist deshalb zweckmäßig, weil man sich bei geeigneter Auswertetechnik eine Umzeichnung von $I(\vartheta)$ in

$I(|b|)$ erspart. Aus $\mathfrak{G}_i(|b|_R)$ und $\mathfrak{G}(|b|_R)$ wird so $\mathfrak{G}_i(\vartheta_R)$ bzw. $\mathfrak{G}(\vartheta_R)$ und aus (13)

$$\alpha_i = \mathfrak{G}_i(\vartheta_R) / \mathfrak{G}(\vartheta_R). \quad (14)$$

1.4 Korrektur und Normierung der Streukurve

Zur Bestimmung von α_i muß die experimentell ermittelte Streuintensität I_{exp} (kohärente und inkohärente Streuung) verschiedenen Korrekturen unterworfen werden. Diese werden hier für den Fall der DEBYE-SCHERRER-Geometrie ebener Plattenpräparate zusammengestellt.

$I_{\text{exp}}(\vartheta)$ (nach Abzug des Untergrundes) muß auf Polarisation und Absorption korrigiert werden. Die so korrigierte relative Intensität $I_G(\vartheta)$ ist

$$I_G(\vartheta) = \frac{A(\vartheta)}{P(\vartheta)} I_{\text{exp}}(\vartheta)$$

mit dem Polarisationsfaktor

$$P(\vartheta) = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\vartheta)$$

und der Absorptionskorrektur für Plattenpräparate

$$A(\vartheta) = 1 - \exp \left\{ - \frac{2\mu_p D_p}{\sin \vartheta} \right\}$$

(D_p Plattendicke, μ_p Absorptionskoeffizient).

Zur Elimination der inkohärenten Streuung normiert man die relative Intensität $I_G(\vartheta)$ auf die Streuung eines Partikels der Anordnung gemäß

$$c \mathfrak{G}(\vartheta_0) = \mathfrak{Q}(\vartheta_0) + \mathfrak{V}(\vartheta_0) \quad (15)$$

$$\text{mit} \quad \mathfrak{G}(\vartheta_0) = \int_0^{\vartheta_0} I_G(\vartheta) \sin^2 \vartheta \cos \vartheta d\vartheta,$$

$$\mathfrak{Q}(\vartheta_0) = \int_0^{\vartheta_0} \Phi^2(\vartheta) \sin^2 \vartheta \cos \vartheta d\vartheta \quad (16a)$$

$$\text{und} \quad \mathfrak{V}(\vartheta_0) = \int_0^{\vartheta_0} I_{\text{ink}}(\vartheta) \sin^2 \vartheta \cos \vartheta d\vartheta. \quad (16b)$$

Hierin ist Φ^2 der mittlere Formfaktor der Partikelanordnung und I_{ink} ihre inkohärente Streuung. $\vartheta_0 > \vartheta_R$ ist der maximale Winkel, bei dem eine einwandfreie Intensitätsmessung noch möglich ist. Für die inkohärente Streuung gilt

$$I_{\text{ink}} = E \eta I_{\text{ink}}^*,$$

wobei E die relativistische Korrektur (BREIT-DIRAC-Faktor)

$$E = \left[1 + 0,0485 \lambda \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right)^2 \right]^{-3},$$

I_{ink}^* die unkorrigierte, inkohärente Streuung des Partikels und η ein Schwächungsfaktor infolge der unterschiedlichen Schwächung von kohärenter und inkohärenter Strahlung bedeutet. Es ist

$$\eta = \eta_p \eta_a \eta_d I_0 I' \quad (17)$$

$$\text{mit } 1/\eta_p = \left(1 + \frac{\Delta\mu_p}{2\mu_p}\right) \frac{1 - \exp\{-2\mu_p D_p/\sin\vartheta\}}{1 - \exp\{-(2\mu_p + \Delta\mu_p) D_p/\sin\vartheta\}},$$

der unterschiedlichen Absorption im Präparat,

$$\eta_a = \exp\{-\Delta\mu_a D_a\},$$

der unterschiedlichen Absorption auf dem Wege vom Präparat zum Detektor,

$$\eta_d = \exp\{-\Delta\mu_t D_t\},$$

der unterschiedlichen Absorption im Detektorfenster, $\Gamma_0(\lambda')$ der unterschiedlichen Quantenempfindlichkeit des Zählers und

$$\Gamma(\lambda') = \exp\{-\gamma(\lambda' - \lambda)^2\},$$

der Filterwirkung des Diskriminators¹³. In diesen Formeln bedeutet λ' die durch den COMPTON-Effekt erzeugte Wellenlänge, außerdem D_a den Absorptionsweg, D_t die Fensterdicke und $\Delta\mu_p$, $\Delta\mu_a$, $\Delta\mu_t$ die zusätzlichen Absorptionskoeffizienten, hervorgerufen durch den COMPTON-Effekt, von Präparat, Absorption und Fenster sowie γ eine Apparatkonstante.

Zur Bestimmung von $\mathcal{G}_i(\vartheta_R)$ muß die Streuintensität $I(\vartheta)$ zunächst in die den Anordnungs-klassen entsprechenden Beiträge $I_i(\vartheta)$ zerlegt werden. Das setzt im allgemeinen voraus, daß die Anordnung der Partikel einer Klasse, die Struktur, bekannt ist. Nimmt man an, daß der zu bestimmende Anteil α_i zu einer Anordnungs-klasse gehört, deren Partikel kristallin oder parakristallin angeordnet sind, so kann man sich im Anschluß an HOSEMANN^{12, 14} $I_i(\vartheta)$ aus der Reflexintensität $I_{iR}(\vartheta)$ und der diffusen Intensität $I_{iD}(\vartheta)$ zusammengesetzt denken:

$$\mathcal{G}_i(\vartheta_R) = \mathcal{G}_i^*(\vartheta_R) + \int_0^{\vartheta_R} I_{iD}(\vartheta) \sin^2 \vartheta \cos \vartheta d\vartheta \quad (18)$$

$$\text{mit } \mathcal{G}_i^*(\vartheta_R) = \int_0^{\vartheta_R} I_{iR}(\vartheta) \sin^2 \vartheta \cos \vartheta d\vartheta.$$

Betrachtet man speziell reale Kristalle mit harmonischen thermischen Gitterschwingungen, so kann man nach der Theorie von DEBYE-WALLER Gl. (18) mit einem isotropen DEBYESchen Temperaturfaktor $T(\vartheta)$ folgendermaßen schreiben [vgl. v. LAUE¹⁵, Formel (20.22)]:

$$\mathcal{G}_i(\vartheta_R) = \mathcal{G}_i^*(\vartheta_R) + N_i \int_0^{\vartheta_R} \Phi_i^2(\vartheta) \{1 - T^2(\vartheta)\} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta d\vartheta. \quad (19)$$

Nun folgt aus (5) und (12)

$$\mathcal{G}_i(\vartheta_R) = N_i \int_0^{\vartheta_R} \Phi_i^2(\vartheta) \sin^2 \vartheta \cos \vartheta d\vartheta.$$

Setzt man N_i gemäß dieser Gleichung in (19) ein, so erhält man

$$\mathcal{G}_i(\vartheta_R) = \mathcal{G}_i^*(\vartheta_R) \frac{\mathfrak{D}(\vartheta_R)}{\mathfrak{B}(\vartheta_R)}, \quad (20)$$

wobei gesetzt ist

$$\mathfrak{B}(\vartheta_R) = \int_0^{\vartheta_R} \Phi^2(\vartheta) T^2(\vartheta) \sin^2 \vartheta \cos \vartheta d\vartheta. \quad (21)$$

$T^2(\vartheta)$ kann aus dem Streudiagramm auf bekannte Weise ermittelt werden.

In den meisten Fällen liegt jedoch kein isotroper Temperaturfaktor vor. Bei von vornherein bekanntem anisotropem Temperaturfaktor läßt sich das zweite Glied auf der rechten Seite von (18) direkt bestimmen. Bei unbekanntem anisotropem Temperaturfaktor kann man nach RULAND¹¹ versuchen, mit einem mittleren (isotropen) Temperaturfaktor $T(\vartheta)$ zu arbeiten, der an die Stelle von $T(\vartheta)$ in Gl. (19) und (21) tritt. Bei starker Anisotropie des Gitters ist das natürlich nur ein sehr grober Ersatz. Wir werden diese Methode in Ermangelung einer besseren bei der Auswertung unserer Messungen an Polyäthylen verwenden, dürfen dabei aber dann nur grobe Ergebnisse erwarten.

Bei Vorliegen von Fehlstellen und Gitterstörungen 2. Art muß man mit den von HOSEMANN^{12, 16, 17} ausführlich beschriebenen Streuformeln arbeiten, um die von der Fehlordnung und den Parakristalliten erzeugte diffuse Streuung ermitteln zu können. Die Größe der Gitterstörungen 2. Art kann aus der Reflexlinienbreite L gemäß

$$L^2 = \left(\frac{1}{a_l \mathfrak{N}_l}\right)^2 + \left(\frac{1}{2 a_l} (1 - |F_l(b)|)\right)^2 \quad (21 a)$$

abgeschätzt werden. Hierin ist a_l der mittlere Abstand benachbarter Gitterpunkte, \mathfrak{N}_l die Zahl der Elementarzellen und $F_l(b)$ der Statistikfaktor in l -Richtung, für den üblicherweise die GUINIERSche Näherung verwendet wird. Wir werden später sehen, daß Gitterstörungen 2. Art sowie auch Fehlstellen im Falle unserer Polyäthylen-Proben keine Rolle

¹³ F. HERRE, unveröffentlichte Messungen.

¹⁴ R. BONART, R. HOSEMANN, F. MOTZKUS u. H. RUCK, Norelco-Reporter 7, No. 3 [1960].

¹⁵ M. v. LAUE, Röntgenstrahl-Interferenzen, Akadem. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1960.

¹⁶ R. HOSEMANN, Zur Struktur und Materie der Festkörper, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1951, S. 127 ff.

¹⁷ R. HOSEMANN, Z. Elektrochem. 54, 23 [1950].

spielen, weshalb wir auf eine Berücksichtigung dieser Effekte verzichten.

Unter Beachtung der früher durchgeführten Normierung erhält man aus (14), (15) und (20) mit $\mathfrak{G}_i^{**} = (1/c) \mathfrak{G}_i^*$ die Schlußformel

$$\alpha_i = \frac{\mathfrak{G}_i^{**}(\vartheta_R)}{\mathfrak{B}(\vartheta_R)} \cdot \frac{\mathfrak{Q}(\vartheta_0) + \mathfrak{B}(\vartheta_0)}{\mathfrak{G}_G(\vartheta_0)}. \quad (22)$$

Die numerische Auswertung von (22) ist umständlich, da sie aus verschiedenartigen Arbeitsgängen besteht. Auch die Verwendung eines Digital- oder Analogrechners bringt für den gesamten Arbeitsablauf keine nennenswerte Verbesserung. Multipliziert man aber I_{exp} vor der Registrierung mit $(2 \sin^2 \vartheta \cos \vartheta) / (1 + \cos^2 2 \vartheta)$ mit Hilfe einer geeigneten Apparatur, so läßt sich die Auswertarbeit wesentlich reduzieren. Man wählt hierbei $A(\vartheta) = 1$, d. h. macht $\mu_p D_p$ groß und umgeht so die $\mu_p D_p$ -Bestimmung. Für kleines μ_p ergibt sich dann zwar ein großes D_p und damit eine Defokussierung, aber diese beeinflußt integrale Messungen nicht.

2. Kristallinitätsbestimmungen an Polyäthylenen

2.1 Charakterisierung des Untersuchungsmaterials

Polyäthylen kristallisiert in einem von BUNN¹⁸ beschriebenen monoklinen Gitter. Der nicht auskristallisierte Rest wird normalerweise amorpher Anteil genannt, ohne daß die Anordnung genauer beschrieben wird. Wir werden im folgenden den Anteil der monoklin kristallisierten Anordnungs-klassen be-

stimmen und diesen Anteil Kristallinität des Polyäthylens nennen.

Untersucht wurden sechs Polyäthylen-Proben. Bei dem verzweigten Polyäthylen handelt es sich um [®]Lupolen H der BASF; die „linearen“ Polyäthylene sind [®]Hostalen-Typen der Farbwerke Hoechst AG. Einige Eigenschaften dieser Proben sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die zur RÖNTGEN-Aufnahme verwendete Platte von 1–3 mm Dicke ist jeweils aus der gleichen Preßplatte entnommen, die auch zu den Dichtemessungen benützt wurde¹⁹, womit die größtmögliche Identität der thermischen Vorgeschichte erreicht wurde.

Auf Grund des Herstellungsverfahrens sind in Polyäthylen verschiedene Fremdatome vorhanden, deren Menge durch den Aschegehalt angegeben wird. Der Aschegehalt ist höchstens 0,2% und der Beitrag zur Streuintensität eines CH₂-Moleküls ist daher <0,5%. Außerdem findet man Verzweigungen bis zu 30 CH₃-Gruppen pro 1000 C-Atome, so daß man eine diffuse Streuung des kristallinen Anteils auf Grund von Fehlstellen innerhalb der erreichbaren Meßgenauigkeit nicht erwarten kann. Gitterstörungen 1. Art können dann nur vom Temperatureffekt herrühren.

Eine Abschätzung der Größe der Gitterstörungen 2. Art nach Gl. (21 a) ergibt z. B. für das „lineare“ Polyäthylen HB 15 eine mittlere Schwan-kung $\Delta a_1 < 0,02 a_1$ in 100-Richtung. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den anderen Richtungen. Verzweigtes Polyäthylen zeigt eine etwas größere, je-

Probenbezeichnung	Dichte bei 20°C (g/cm ³)	Schmelzpunkt (°C)	Röntgen-Dichte (g/cm ³)	α_1	\mathfrak{G}_1^{**}	\mathfrak{G}_G	ϑ_0 [°]	ϑ_R [°]	B	α	$\frac{100}{ \alpha - \alpha_1 }$
1. HB 15 linear (nicht stabilisiert)	0,9690	135	1,0054	0,79	18,6	84	70	60	6,2	0,85	9
2. Su 402 linear (nicht stabilisiert)	0,9655	134	1,0051	0,76	19,4	121	70	45	9,3	0,96	26
3. Su 402a linear (nicht stabilisiert)	0,9516	—	0,9896	0,74	17,6	134	70	45	9,8	0,81	10
4. GF 5200 „normales“ Niederdruck PÄ	0,9506	131	0,9949	0,70	12,4	119	70	40	10,4	0,69	1,5
5. Su 401 verzweigt	0,9202	111	0,9937	0,48	10,6	169	70	55	9,9	0,41	15
6. Su 401a verzweigt	0,9152	—	0,9861	0,47	7,7	168	70	50	9,1	0,30	36

Tab. 1. Zusammenstellung der Meßergebnisse verschiedener Polyäthylen (a bedeutet abgeschreckt).

¹⁸ C. W. BUNN, Trans. Faraday Soc. **35**, 482 [1939].

¹⁹ Die Dichtemessungen wurden in unserem Laboratorium von Herrn Dr. H. WILSKI ausgeführt.

doch ebenfalls unbedeutende Gitterstörung 2. Art. Dieser Befund stimmt mit den Angaben von HENDUS und SCHNELL⁸ gut überein. Die Vernachlässigung dieser geringen Gitterstörungen 2. Art führt also nur zu einer unwesentlichen Verringerung des Kristallinitätswertes.

2.2 Technische Einzelheiten

Zur Messung diente eine Beugungsanlage der Fa. Philips, bestehend aus einer Mikro 111 und einem Norelco-Diffraktometer. Die auf 0,3% intensitätskonstante Cu-Strahlung wurde mit einer Spannung von 40 kV und einem Röhrenstrom von 20 mA erzeugt. Nach der Beugung am Präparat wurde die Strahlung mit Nickel gefiltert und dann in einem Proportionalzählrohr aufgefangen. Die Zählrohrimpulse wurden von einem Impulshöhen Diskriminator mit einer Kanalbreite von 4 V monochromatisiert und anschließend über ein Ratemeter registriert. Dadurch ist die Funktion η bestimmt, die in Abb. 1 dargestellt ist. Die Vorschubgeschwindigkeit des Zählrohres am Diffraktometer betrug $(1/16)^\circ/\text{min}$ und die Integrationszeit 16 sec.

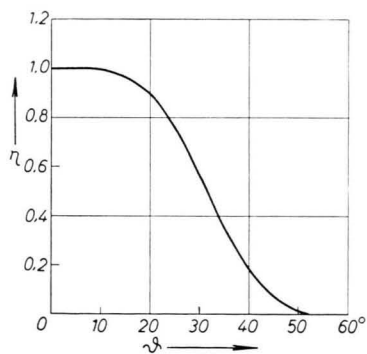


Abb. 1. Schwächungsfaktor $\eta(\vartheta)$.

2.3 Auswertung der Meßergebnisse

Zur Ermittlung von \mathfrak{G}_G wurde die Integration von 0° bis 70° ausgeführt und dabei von 1° nach 0° extrapoliert. Um einen Überblick über die Genauigkeit dieses Integrals zu erhalten, wurden die Meßgenauigkeiten in den einzelnen Winkelbereichen ermittelt und der dadurch hervorgerufene Integrationsfehler bestimmt. Für eine statistische Genauigkeit von 2σ ergibt sich dafür etwa 1% Fehler. Die Integrationsgrenzen ϑ_R von \mathfrak{G}_1^{**} sind in Tab. 1 aufgeführt.

Die Größe $\mathfrak{Q}(\vartheta_0)$ für $\vartheta_0 = 70^\circ$ mit

$$\Phi(\vartheta) = 2\Phi_H(\vartheta) + \Phi_C(\vartheta)$$

wurde mit Φ -Werten von McWEENY²⁰ und BERGHUIS, IBERTHA, HAANAPPEL und POLTERS²¹ bestimmt (Abb. 2). Man findet $\mathfrak{Q}(70) = 68,80$.

Die Größe $\mathfrak{B}(\vartheta_0)$ für $\vartheta_0 = 70^\circ$ mit

$$I_{\text{ink}} = E\eta(2I_{\text{ink,H}}^*(\vartheta) + I_{\text{ink,C}}^*(\vartheta))$$

wurde mit I_{ink}^* -Werten von WENTZEL²² berechnet (Abb. 2); η wurde gemäß Gl. (17) ermittelt (Abb. 1). Der Zahlenwert von $\mathfrak{B}(70)$ ist 17,90.

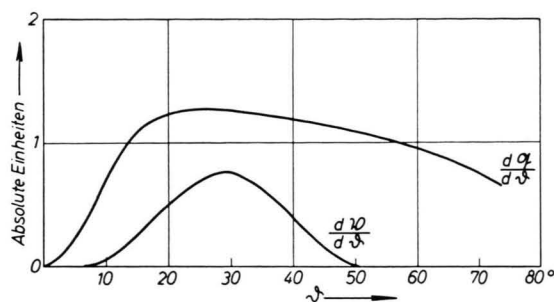


Abb. 2. Ableitungen von \mathfrak{Q} und \mathfrak{B} .

$\mathfrak{B}(\vartheta_R)$ ist nach dem Verfahren von RULAND¹¹ bestimmt, da infolge der Anisotropie des Gitters kein einheitlicher Temperaturfaktor ermittelt werden konnte (vgl. BUNN¹⁸). Zur Anwendung der RULANDschen Methode wurde Gl. (22) mit \mathfrak{Q} erweitert und die Kurvenschar $(\mathfrak{Q}/\mathfrak{B})(\vartheta; B)$ ermittelt (Abb. 3) unter Verwendung von

$$T^2 = \exp \left\{ -B \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \right\}$$

mit dem Schar-Parameter B . Sodann wurde

$$\kappa' = \frac{\mathfrak{G}_1^{**}(\mathfrak{Q} + \mathfrak{B})}{\mathfrak{Q} \cdot \mathfrak{G}_G}$$

mit $\mathfrak{Q}/\mathfrak{B}$ multipliziert, als Funktion von ϑ aufgetragen und derjenige B -Wert ermittelt, für den $\kappa'(\vartheta)$ möglichst genau eine Konstante ist (Abb. 4). Der Zahlenwert dieser Konstante ist nach RULAND die gesuchte Kristallinität.

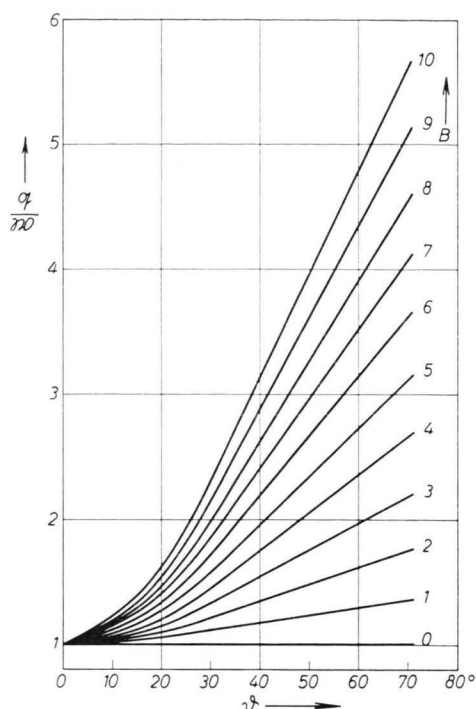
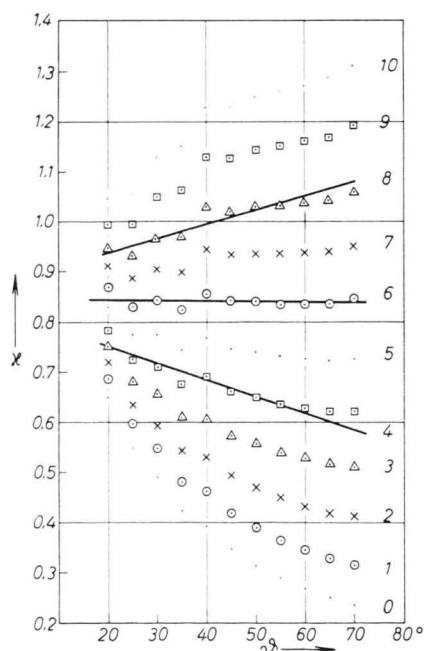
2.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind in Tab. 1 zusammengestellt. Außer der Kristal-

²⁰ R. McWEENY, Acta Cryst. 4, 513 [1951].

²¹ J. BERGHUIS, J. IBERTHA, M. HAANAPPEL u. M. POLTERS, Acta Cryst. 8, 478 [1955].

²² G. WENTZEL, Phys. Z. 32, 740 [1931].

Abb. 3. Kurvenschar Ω/\mathcal{B} .Abb. 4. $\kappa'(\vartheta)$ zur Bestimmung von κ (Probe Nr. 1).

linität κ sind das ermittelte (mittlere) B , die Integrationsgrenzen ϑ_0 und ϑ_R sowie \mathcal{G}_1^{**} und \mathcal{G}_G angegeben. Weiter findet man in der Tabelle den Wert

κ_1 , der aus der Dichte ϱ , der für jede Probe einzeln ermittelten RÖNTGEN-Dichte ϱ_R und der amorphen Dichte ϱ_a mit der Formel

$$\kappa_1 = (V_a - V) / (V_a - V_K)$$

$$V_a = 1/\varrho_a = 1,163 \text{ cm}^3/\text{g}, \quad V_K = 1/\varrho_R, \quad V = 1/\varrho$$

berechnet wurde. Die für jede Probe einzeln ermittelte RÖNTGEN-Dichte wurde verwendet, um die individuellen durch Verzweigungen bedingten Unterschiede in den Gitterkonstanten zu berücksichtigen. Die amorphe Dichte wurde durch Extrapolation der Dichtekurve des Schmelzflusses erhalten²³. Schließlich ist in Tab. 1 noch der Fehler $|(\kappa - \kappa_1)/\kappa_1|$ in Prozent aufgeführt.

Der Befund, daß bei den von uns untersuchten Proben Gitterstörungen 2. Art in größerem Ausmaße nicht vorhanden sind, erlaubt die Annahme eines Zweiphasenmodells⁸. Wir vergleichen deshalb unsere Kristallinitätswerte κ mit den aus Dichtemessungen ermittelten κ_1 . Dabei ergibt sich, daß alle röntgenographischen Werte κ größer sind als die Dichtewerte κ_1 , maximal bis zu 36% (bezogen auf κ_1).

Eine grobe Abschätzung der bei unserer Auswertung der Formel (22) entstehenden Fehler führt auf einen Gesamtfehler von höchstens 40%, der sich zusammensetzt aus etwa 6% reinem Meßfehler, etwa 13% Normierungsfehler, hervorgerufen durch die ungenaue Kenntnis des Atomformfaktors und der inkohärenten Streuung, und etwa 20% Fehler in der Temperaturfaktorbestimmung, wobei u. a. auch wieder die Ungenauigkeit des Atomformfaktors eingeht. Die angegebene Fehlerschranke ist in Übereinstimmung mit den in Tab. 1 aufgeführten Fehlern.

3. Zusammenfassung

Eine röntgenographische Kristallinitätsbestimmung nach den üblichen Verfahren ist im Grunde genommen nur eine Dichteinterpolation. Charakteristisch für eine absolute röntgenographische Kristallinitätsbestimmung ist aber die Benutzung des Zusammenhangs von Atomanordnung und Streuintensität. Dabei ist der gegenüber den einfachen Verfahren größere Aufwand für Experiment und Auswertung in Kauf zu nehmen. Der Fehler der röntgenographischen Methode, der im Falle von

²³ Unveröffentlichte Messungen von Dr. H. WILSKI.

Polyäthylen bis zu 40% betragen kann, ist für die praktische Anwendung zu groß. Liegen, wie bei Polyäthylen, nur zwei Phasen vor, so ist die zuverlässigste und einfachste Methode zur Kristallinitätsbestimmung immer noch die Dichtemessung.

Bei Stoffen mit merklichen Gitterstörungen 2. Art sowie bei aus mehr als zwei Phasen bestehenden Stoffen ist die Bestimmung der Dichte als einzige Meßgröße nicht mehr ausreichend. Man ist dann

doch auf ein röntgenographisches Verfahren angewiesen, das natürlich zusätzliche Fehlerquellen aufweisen wird.

Die Genauigkeit der röntgenographischen Methode könnte durch präzise Bestimmung des Atomformfaktors und der inkohärenten Streuung erhöht werden. Weit größere Schwierigkeiten stellen sich jedoch einer exakten Ermittlung des Temperaturfaktors entgegen.

NOTIZ

Fluoreszenz-Polarisationsspektren einiger Farbstoffe in Polymethylmethakrylat

Von A. KAWSKI und P. POLACKA

Physikalisches Institut der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk, Polen *

(Z. Naturforsch. **17 a**, 1119–1120 [1962]; eingegangen am 8. August 1962)

Bei konstanter Fluoreszenz-Erregung wird das Fluoreszenzlicht spektral zerlegt und sein Polarisationsgrad untersucht. Das erhaltene Ergebnis wird Fluoreszenz-Polarisationsgrad-Spektrum genannt (FP-Spektrum).

In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von WAWILOW¹, ZANKER, HELD und RAMMENSEE², ECKERT und KUHN³ sowie KOLOTSCHKOW und NEPORENT⁴ ist der Polarisationsgrad bei konstanter Fluoreszenz-Erregung unabhängig von der Wellenlänge des Fluoreszenzlichtes. Dagegen haben HURYNOWITZ, SARSEWSKI und SEWTSCHENKO^{5–8} an einer großen Reihe von Beispielen festgestellt, daß der Polarisationsgrad bei den einzelnen Wellenlängen des Fluoreszenzspektrums verschieden war, wenn die Erreger-Wellenlänge konstant blieb.

In der vorliegenden Arbeit soll über die FP-Messungen an Rhodamin B, Rhodamin 6G und gelblichem Eosin in Polymethylmethakrylat berichtet werden. Die Polarisationsgrad- und Fluoreszenz-Messungen wurden nach den früher beschriebenen Methoden^{9–11} durchgeführt. Die erhaltenen FP-Spektren für Rhodamin B, Rhodamin 6G und gelbliches Eosin im Polymethylmethakrylat (mit 10% Äthylalkoholzusatz) sind in Abb. 1–3 dargestellt. Für alle Fälle blieb dabei die Erreger-Wellenlänge mit 530 m μ konstant.

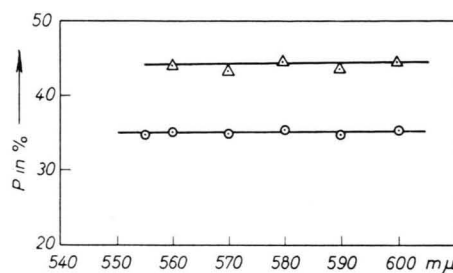


Abb. 1. Fluoreszenz-Polarisationsspektrum des Rhodamins B.
 Δ : $c = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$; \circ : $c = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$.
 Fluoreszenz-Erregung: $\sim 530 \text{ m}\mu$.

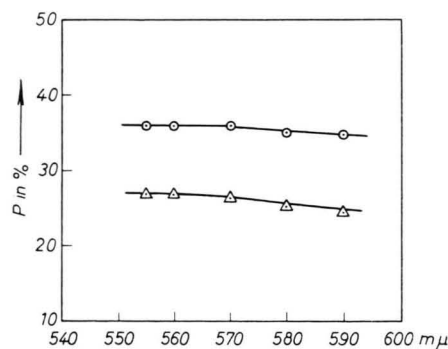


Abb. 2. Fluoreszenz-Polarisationsspektrum des Rhodamins 6G.
 \circ : $c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$; Δ : $c = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$.
 Fluoreszenz-Erregung: $\sim 530 \text{ m}\mu$.

* Katedra Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Gdańsk.

¹ S. I. WAWILOW, Z. Phys. **32**, 721 [1925].

² V. ZANKER, M. HELD u. H. RAMMENSEE, Z. Naturforsch. **14 b**, 789 [1959].

³ R. ECKERT u. H. KUHN, Z. Elektrochem. **64**, 356 [1960].

⁴ W. P. KOLOTSCHKOW u. B. S. NEPORENT, Optika i Spekr. **12**, 239 [1962].

⁵ G. P. HURYNOWITZ u. A. N. SEWTSCHENKO, Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Fiz. **22**, 1407 [1958].

⁶ A. N. SEWTSCHENKO, G. HURYNOWITZ u. A. M. SARSEWSKI, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **126**, 979 [1959].

⁷ G. P. HURYNOWITZ, A. M. SARSEWSKI u. A. N. SEWTSCHENKO, Optika i Spekr. **7**, 668 [1959].

⁸ A. N. SEWTSCHENKO, G. P. HURYNOWITZ u. A. M. SARSEWSKI, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **127**, 1191 [1959].

⁹ A. KAWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Série sci. math., astr., phys. **6**, 671 [1958].

¹⁰ A. KAWSKI u. A. SKWIERZ, Optik **18**, 234 [1961].

¹¹ A. KAWSKI, B. POLACKA u. Z. POLACKI, Acta Phys. Polon. **20**, 903 [1961].