

## Kernmagnetische Messungen an einem linearen Polyäthylen

## II. Das Amplitudenverhältnis der beiden Signalkomponenten

## Kristallinität

Von U. HAEBERLEN, R. HAUSSEr und W. PECHHOLD

Aus dem I. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. 18 a, 1345—1351 [1963]; eingegangen am 26. September 1963)

Mit der Methode der impulstechnischen Kernresonanz wurden Protonensignale des linearen Polyäthylens Marlex 50, Type 15, untersucht. In einem ausgedehnten Temperaturbereich setzt sich das Signal nach dem Impuls aus zwei Anteilen zusammen, deren Amplituden sich auf Grund ihrer unterschiedlichen Abklingzeiten getrennt bestimmen lassen. Hierzu werden Meßverfahren beschrieben. Die Bedeutung der „kernmagnetischen Kristallinität  $X^*$ “ (relative Amplitude der schnell abklingenden Signalkomponente) wird diskutiert. Theoretische Überlegungen in Verbindung mit experimentellen Ergebnissen einer vorangegangenen Arbeit<sup>1</sup> zeigen, daß oberhalb einer Temperatur von 125° bis 130 °C und bei isothermer Kristallisation die kernmagnetische Meßgröße  $X^*$  der im Rahmen eines Zwei-Phasenmodells von PÄ definierten Kristallinität  $X$  gleich ist. Ein Vergleich der kernmagnetischen Ergebnisse mit dilatometrischen Messungen bestätigt dies.

In einer vorangegangenen Arbeit<sup>1</sup> wurden Relaxationszeiten und Linienformen der Kernsignale des linearen PÄ Marlex 50, Typ 15 untersucht. Hier soll die Beziehung zwischen den Amplituden verschiedener Signalkomponenten und der Kristallinität von PÄ erörtert werden.

In festem PÄ gibt es Bereiche, in denen der Ordnungszustand der Moleküle sehr hoch ist, wogegen in anderen die Moleküle mehr oder weniger regellos angeordnet sind. Im Zweiphasenmodell von PÄ werden die ersteren als „kristalline Phase“, die letzteren als „amorphe Phase“ bezeichnet. Es handelt sich dabei aber nicht um Phasen im thermodynamischen Sinn, auf die z. B. die Phasenregel angewandt werden könnte. Obwohl der Anwendbarkeit des Zweiphasenmodells also Grenzen gesetzt sind und diese auch in der Kernresonanz erreicht werden, wollen wir es dem Folgenden zugrunde legen.

Unter der Kristallinität  $X$  versteht man im Zweiphasenmodell den Quotienten

$$X = n_{kr} / (n_a + n_{kr}), \quad (1)$$

wobei mit  $n_{kr}$  bzw.  $n_a$  die Zahl der Protonen in der kristallinen bzw. amorphen Phase bezeichnet ist.

Bei nicht allzu tiefen Temperaturen setzt sich das Kernsignal der Protonen von festem PÄ aus zwei sich überlagernden Komponenten zusammen.<sup>2</sup> Diese

unterscheiden sich in ihren Halbwertszeiten  $\delta\omega$  bzw. Abklingzeiten<sup>3</sup>  $T_2$ . Die Signalhöhen der beiden Komponenten nach einem 90°-Impuls — sofern dieser als  $\delta$ -Impuls angesehen werden kann — sind proportional der Zahl  $n_k$  der Protonen mit kurzem  $T_2$  bzw. der Zahl  $n_l$  der Protonen mit langem  $T_2$ . Der Proportionalitätsfaktor ist bei beiden Komponenten gleich. Man kann daher kernmagnetisch den Quotienten

$$X^* = n_k / (n_k + n_l) = n_k / n \quad (2)$$

bestimmen.  $n = n_k + n_l$  ist die Gesamtzahl der Protonen. Nach dem Auffinden des 2-Komponenten-Kernsignals von PÄ glaubte man zunächst,  $X^* = X$  setzen zu können<sup>2</sup>.

Inzwischen hat sich aber durch Vergleich von kernmagnetischen mit röntgenographischen und dilatometrischen Messungen gezeigt, daß  $X^*$  nicht immer gleich  $X$  ist, z. B. nicht bei Zimmertemperatur<sup>4</sup>. Der Grund dafür ist, daß für  $T_2$  nicht die Zugehörigkeit der Protonen zu kristallinen oder amorphen Bereichen, sondern das Ausmaß ihrer thermischen Bewegungen maßgebend ist.

Wir haben  $X^*$  bei isothermen Kristallisationen und beim Aufschmelzen von vorher sorgfältig kristallisiertem PÄ (Marlex 50) gemessen. Sowohl theoretische Überlegungen als auch ein Vergleich

<sup>1</sup> U. HAEBERLEN, R. HAUSSEr u. F. NOACK, Z. Naturforsch. 18 a, 689 [1963].

<sup>2</sup> C. W. WILSON u. G. E. PAKE, J. Polymer Sci. 10, 503 [1953].

<sup>3</sup> Für nicht exponentiell abklingende Kernsignale definieren wir  $T_2$  durch  $T_2 = \int_0^\infty |M_{trans}(t)| dt / M_{trans}(0)$ .

<sup>4</sup> Z. B. W. P. SLICHTER u. D. W. MCCALL, J. Polymer Sci. 25, 230 [1957].



unserer Ergebnisse mit aus der Literatur bekannten dilatometrischen Messungen zeigen, daß bei isothermen Kristallisationen und beim Aufschmelzen von Marlex 50 ab 125 bis 130 °C  $X^* = X$  ist.

### I. Probe, Meß- und Auswerteverfahren

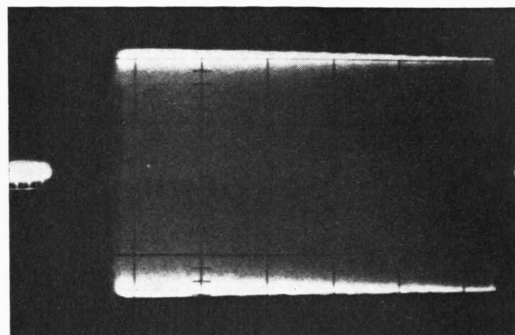
Die Messungen wurden mit einem Impulsspektrometer bei 28 MHz an einem linearen PÄ (Marlex 50, Typ 15) ausgeführt. Mit dem impulstechnischen Verfahren läßt sich im Prinzip dieselbe Information gewinnen wie mit einem kontinuierlich arbeitenden Spektrometer. Zur Registrierung eines Kernsignals und damit zur Ermittlung eines Kristallinitätswertes benötigt man jedoch bei impulstechnischen Verfahren höchstens einige Sekunden; dies kann bei schnell verlaufenden Kristallisationen ein Vorteil sein.

Die Proben waren zylinderförmig; Durchmesser: 8 mm, Länge: 12 mm. Die Temperatur wurde mit einem direkt in die Probe eingeschmolzenen Thermoelement gemessen. Der absolute Fehler der Temperaturmessung war  $< \pm 0,3$  °C. Mit einem temperierten Luftstrom ( $\approx 100$  l/min), der das Probeglas direkt umspülte, wurde die Temperatur eingestellt und geregelt. Die Temperaturschwankungen bei isothermen Kristallisationen waren  $\leq \pm 0,05$  °C. Vor Messungen isothermer Kristallisationen wurden die Proben zwei Stunden lang bei 145 °C in geschmolzenem Zustand gehalten. Nach BANKS<sup>5</sup> reicht dies aus, um die Erinnerung der Probe an ihre früheren Zustände vollständig zu löschen.

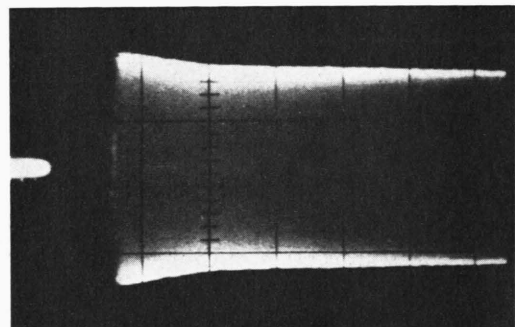
Zum Verfolgen isothermer Kristallisationen muß die Probe sprunghaft von einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes auf die gewünschte Kristallisationstemperatur  $T_K$  abgekühlt werden. Ein Temperatursprung von  $\approx 17$  °C ist mit unserer Temperiereinrichtung nur sehr schwer zu realisieren. Wir teilten ihn deshalb in zwei Stufen auf. Bei der ersten wurde die Probe um etwa 12 °C abgekühlt, d. h. sie wurde, ausgehend von 145 °C, um etwa 4 °C unterkühlt. Sie kristallisiert dann praktisch noch gar nicht, so daß zur Einstellung dieser Zwischentemperatur genügend Zeit zur Verfügung stand. Die gewünschte Kristallisationstemperatur wurde mit dem zweiten Sprung (Sprunghöhe  $\approx 5$  °C) erreicht; er wird so rasch vollzogen, daß der Beginn der Kristallisation auf 1 bis 2 Minuten genau festgelegt werden konnte.

Die Abb. 1 a–d zeigen die Veränderung des Kernsignals von Marlex 50 während einer isothermen Kristallisation. Bei dem gewählten Zeitmaßstab (Ablenkgeschwindigkeit des Oszillographen) ist von einem Abklingen der Komponente mit langem  $T_2$  noch kaum etwas zu bemerken. Die Aufnahme 1 a wurde unmittelbar nach Erreichen der Kristallisationstemperatur  $T_K$  gemacht. Die ganze Probe ist

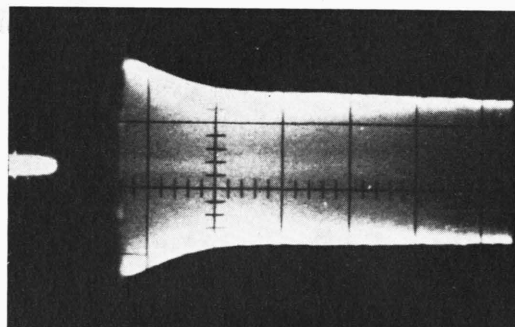
a



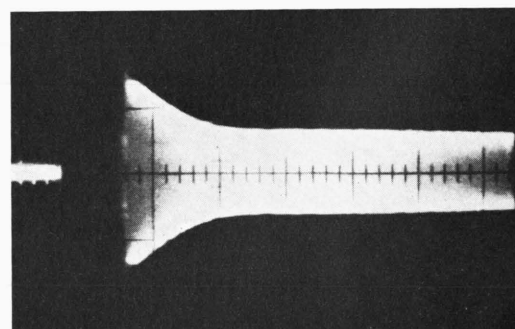
b



c



d



<sup>5</sup> W. BANKS, M. GORDON, R.-J. ROE U. A. SHARPLES, *Polymer* 4, 61 [1963].

Abb. 1 a–d. |——| 10  $\mu$ sec. Veränderung des Kernsignals bei isothermer Kristallisation von Polyäthylen.

noch im flüssig-unterkühlten Zustand. Das Zustandekommen des sich bei genügend hohem  $X$  im Kernsignal ausbildenden Minimums (s. Abb. 2 a und b) wurde in einer früheren Arbeit erklärt<sup>6</sup>.

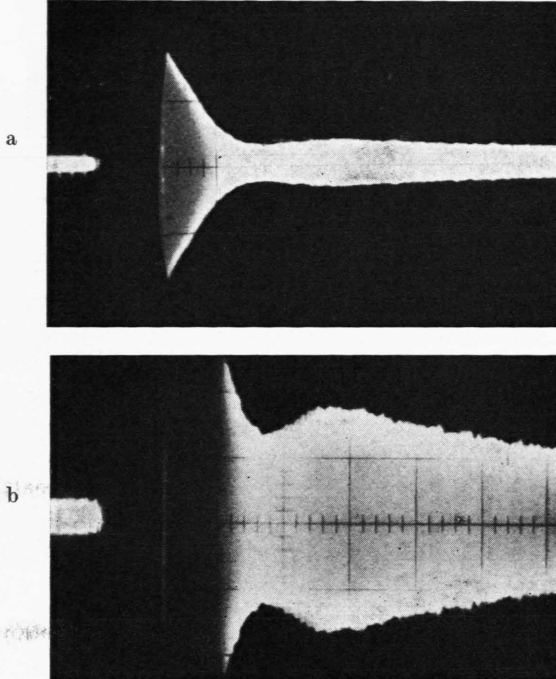


Abb. 2 a, b. Kernsignal mit Minimum ( $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Bei b wurde der Ordinatenmaßstab gegenüber a elektronisch 5-fach gestreckt.

Bei der Auswertung werden an photographischen Aufnahmen der Kernsignale die Strecken  $M_k(0)$  und  $M_l(0)$  (vgl. Abb. 3) abgemessen und  $X^*$  nach

$$X^* = \frac{n_k}{n_k + n_l} = \frac{M_k(0)}{M_k(0) + M_l(0)} = \frac{M_k(0)}{M(0)} \quad (3)$$

berechnet.

Auf die an sich notwendige Extrapolation von  $M_l(t)$  auf  $M_l(0)$  haben wir in praxi immer verzichtet. Statt dessen wurde  $M_l(t_M)$  gemessen.  $t_M$  wurde so gewählt, daß zu diesem Zeitpunkt zwar  $M_k(t_M)$  bereits praktisch auf Null abgefallen ist,  $M_l(t_M)$  dagegen sich erst unmerklich wenig von  $M_l(0)$  unterscheidet. Bei  $T > 125\text{ }^{\circ}\text{C}$  (siehe Abb. 4) und bei isothermen Kristallisationen (siehe Abb. 5) unterscheiden sich  $T_{2k}$  und  $T_{2l}$  so sehr, daß sich leicht ein  $t_M$  finden läßt, das die beiden genannten Bedingungen erfüllt.

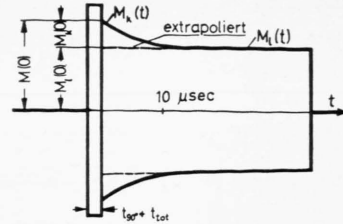


Abb. 3. Definition von  $M_l(0)$  und  $M_k(0)$ . Die Indizes l und k beziehen sich auf  $T_2$  „lang“ bzw. „kurz“.

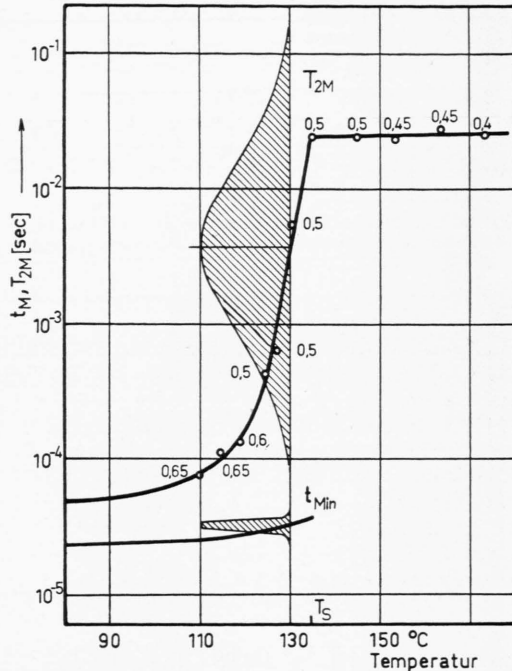


Abb. 4. Zentrum  $T_{2M}$  der Relaxationszeitverteilung  $B(z) = y/\sqrt{\pi} \cdot \exp(-y^2 z^2)$  mit  $z = (\ln T_2 - \ln T_{2M})$  der amorphbeweglichen Probenteile und Minimumsstelle  $t_{Min}$  der starren Probenteile beim Aufschmelzen von PÄ. Die schraffierten Flächen stellen  $B(z)$  und die nadelförmige Verteilung der starren Probenteile dar, normiert auf gleiche Maximalamplituden. Die Zahlen bei den Meßpunkten geben den Breitenparameter  $y$  der Verteilung an.

Bei  $T < 125\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden die Verhältnisse aber ungünstiger:  $T_{2k}$  und  $T_{2l}$  unterscheiden sich bei abnehmender Temperatur immer weniger, so daß es immer schwieriger und schließlich ganz unmöglich wird, ein geeignetes  $t_M$  zu finden. Wegen der komplizierten Struktur des Gesamtsignals  $M(t)$  bietet auch eine Extrapolation von großen  $t$  bis auf  $t=0$  keinen Ausweg.

Um mit  $t_M$  näher an  $t=0$  heranzurücken, haben wir bei  $45\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 128\text{ }^{\circ}\text{C}$  — in diesem Intervall weist das Kernsignal ein Minimum auf — die Signal-

<sup>6</sup> U. HAEERLEN, R. HAUSER u. F. NOACK, Z. Naturforsch. **18 a**, 1026 [1963].

höhe  $M(t_{\text{Min}})$  an der Minimumsstelle  $t_{\text{Min}}$  gemessen. Bei  $t_{\text{Min}}$  ist  $M_k(t)$  noch nicht auf Null abgeklungen, so daß  $t_{\text{Min}}$  nicht die Bedingungen erfüllt, die wir für  $t_M$  gefordert hatten.

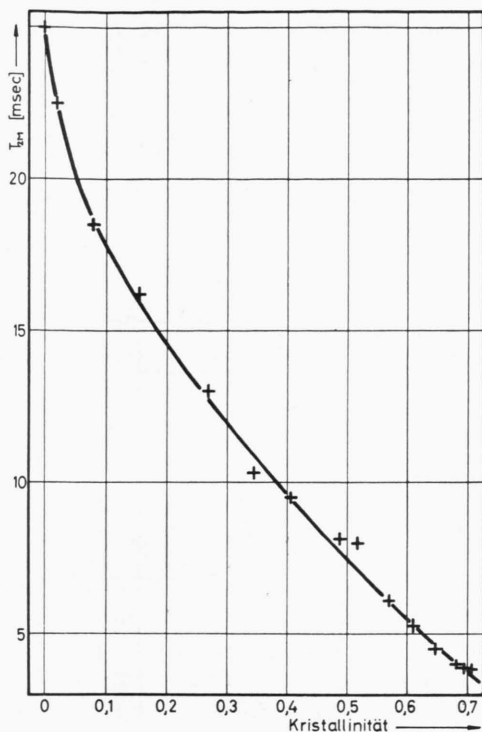


Abb. 5. Zentrum  $T_{2M}$  der Relaxationszeitverteilung bei isothermer Kristallisation von Marlex 50. Bei der ganzen Meßreihe ist der Breitenparameter  $\gamma=0,5$ .

An der Minimumsstelle subtrahieren sich  $|M_1|$  und  $|M_k|$  (vgl. <sup>6</sup>), daher gilt:

$$\begin{aligned} |M(t_{\text{Min}})| &= |M_1(t_{\text{Min}})| - |M_k(t_{\text{Min}})| \\ &= |M_1(t_{\text{Min}})| - M(0) X^* \cdot Q, \end{aligned} \quad (4)$$

wobei mit  $Q$  das Verhältnis der Amplituden des 1. Nebenmaximums und des Hauptmaximums von  $M_k(t)$  bezeichnet wurde. Wir vernachlässigen jetzt den Abfall von  $M_1(t)$  während der Zeit  $0 < t < t_{\text{Min}}$ . Der verbleibende Fehler bewirkt, daß  $X^*$  systematisch zu groß wird. Er ist maximal bei der tiefsten Temperatur, bei der wir gemessen haben und geht bei hohen Temperaturen gegen Null.

Gln. (3) und (4) können nun nach  $X^*$  aufgelöst werden:

$$X^* = \left(1 - \frac{M(t_{\text{Min}})}{M(0)}\right) / (1 + Q). \quad (5)$$

Bei sehr tiefen Temperaturen nimmt  $Q$  sein Maximum an. Weil der Zahlenwert von  $Q_{\text{max}}$  nur 1/19 ist

(siehe <sup>6</sup>), ist der Einfluß von  $Q$  immer klein. Aus dem Temperaturverlauf von  $t_{1N}$  und der Tiefe des Minimums geht hervor, daß  $Q$  bis etwa 70 °C konstant ist und dann abfällt. Bei 128 °C ist kein Minimum im Kernsignal mehr zu erkennen, obwohl  $X^*$  noch immer etwa 0,7 ist. Wir schließen daraus, daß bei dieser Temperatur  $Q$  auf Null abgefallen ist. Um den Zwischenbereich durch eine Interpolation überbrücken zu können, nehmen wir an, daß die Abnahme von  $Q$  der Zunahme von  $t_{1N}$  (s. Abb. 7 von <sup>1</sup>) parallel geht.

Neben den bereits besprochenen Schwierigkeiten tritt als weitere die Relaxation während des Impulses ( $t_{\text{Puls}} \approx 4 \mu\text{sec}$ ) und während der Totzeit des Empfängers ( $t_{\text{tot}} \approx 5 \mu\text{sec}$ ) auf. Sie bewirkt, daß  $M_k(0)$ ,  $M_1(0)$  und  $M(0)$  zu klein gemessen werden.

Insbesondere bei  $T > 100$  °C und bei isothermen Kristallisationen ist jedoch  $T_{21}$  so lang, daß dieser Effekt bei  $M_1(t)$  vollständig vernachlässigt werden kann. Dagegen ist  $T_{2k}$  immer so kurz, daß  $M_k(t)$  während der Zeit  $t_{90^\circ} + t_{\text{tot}}$  bereits merklich abnimmt. Um diesen Einfluß zu umgehen, haben wir durchweg  $M_k(0)$  als Differenz zwischen  $M(0)$  und  $M_1(0)$  bestimmt, wobei für  $M(0)$  der Wert eingesetzt wurde, den wir von der gleichen Probe im völlig flüssigen Zustand erhielten.

Der Vorteil,  $M_k(0)$  nicht messen zu müssen, wird durch den Nachteil erkauft, die Verstärkung  $V$  der Apparatur bei isothermen Kristallisationen während langer Zeiten (bis zu 5 Stunden) sehr genau konstant halten bzw. kontrollieren zu müssen. Bei Messungen von  $X^* = X^*(T)$  muß neben der zeitlichen auch die Temperaturabhängigkeit von  $V$  kontrolliert und weiterhin die Temperaturabhängigkeit der statischen Magnetisierung nach dem CURIESchen Gesetz berücksichtigt werden. Unter Umständen muß auch die thermische Ausdehnung der Probe korrigiert werden.

Der prozentuale Fehler, mit dem eine Messung von  $X^*$  behaftet ist, hängt vom Absolutwert von  $X^*$  ab. Er beträgt bei  $X^* = 0,1$  etwa  $\pm 10\%$ , bei  $X^* = 0,5$  nur noch  $\pm 1,5\%$ . Diese Zahlen gelten für isotherme Kristallisationen. Bei Messungen von  $X^* = X^*(T)$  war der Fehler größer.

## II. Meßergebnisse und Diskussion

Abb. 6 zeigt  $X^*$  als Funktion der Temperatur beim Aufschmelzen von vorher sorgfältig kristallisiertem Marlex 50, Abb. 7 dieselbe Größe als Funktion der



Kristallisationszeit  $\tau$  bei isothermen Kristallisationen. Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit wurden bei 127,3 °C zwei verschiedene Proben gemessen. Weil im folgenden die Beziehung zwischen der kernmagnetischen Meßgröße  $X^*$  und der Kristallinität  $X$  diskutiert werden soll, wurden in Abb. 7 die bekannten AVRAMI-Kurven<sup>7</sup>

$$X(\tau) = X_w \{1 - \exp(-k \cdot \tau^n)\}, \quad (6)$$

die das Anwachsen der Kristallinität in Abhängigkeit von der Zeit  $\tau$  beschreiben, mit eingezeichnet (ausgezogene Kurven).

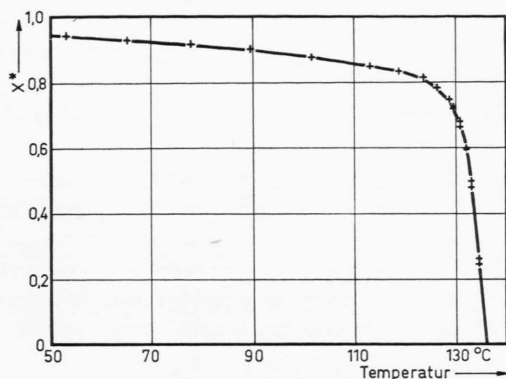


Abb. 6. Kernmagnetisch gemessene Kristallinität  $X^*$  beim Aufschmelzen von Marlex 50. Vorbehandlung der Probe: 150 °C: 2 Std.; 127 °C: 6 Std. (isotherme Kristallisation); 110 °C: 10 Std. (Nachkristallisation). Zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts wurden vor den Messungen bei den Punkten 1–5, 6–10 bzw. 11–15 jeweils 15, 30 bzw. 60 Minuten gewartet. Bei den Punkten 11–15 wurde nach jeweils 45 Minuten eine Zwischenmessung durchgeführt (oberer Teil der Doppelkreuze).

$X_w$  ist der schließlich bei  $\tau \rightarrow \infty$  erreichte Kristallisationsgrad,  $k$  die sehr stark von der Temperatur abhängige Geschwindigkeitskonstante; der Exponent  $n$  hängt davon ab, ob die Kristallite stäbchen-, scheibchen- oder kugelförmig wachsen und ob die Kristallkeime thermischen oder athermischen Ursprungs sind.

Wir werden weiter unten darlegen, daß bei isothermen Kristallisationen  $X^* = X$  sein sollte. Deshalb wurden die Parameter  $X_w$ ,  $k$  und  $n$ , die in der AVRAMI-Beziehung stecken, an die Meßpunkte angepaßt.

Die beste Anpassung wurde bei  $T_k = 127,3$  °C mit  $X_w = 0,7$ ,  $n = 3,0$ ,  $k = 5,5 \cdot 10^{-6}$  und bei  $T_k = 128,3$  °C mit  $X_w = 0,7$ ,  $n = 2,8$ ,  $k = 9 \cdot 10^{-7}$  erzielt. Die Zeit  $\tau$  ist dabei in Minuten zu zählen.

<sup>7</sup> L. MANDELKERN, Chem. Rev. 56, 903 [1956].

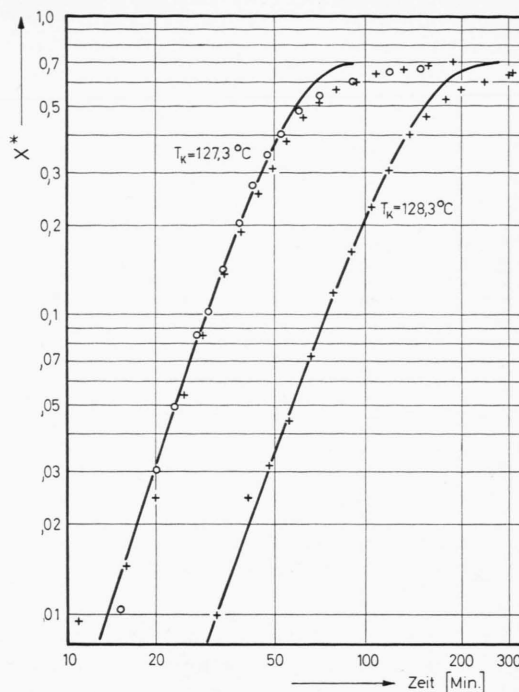


Abb. 7. Isotherme Kristallisation von Marlex 50. Die ausgezogenen Kurven sind angepaßte AVRAMI-Kurven. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit wurden bei 127,3 °C zwei verschiedene Proben gemessen. Die Unterschiede können von der noch nicht genügend genau einstellbaren Temperatur herrühren. Die AVRAMI-Kurve wurde den O angepaßt.

Die erreichte Meßgenauigkeit läßt bis  $X \approx 0,4$  keine systematischen Abweichungen der Meßpunkte von den AVRAMI-Kurven erkennen. Die Abweichungen bei  $X > 0,4$  haben ihre Ursache teils darin, daß die AVRAMI-Beziehung mit konstanten Werten von  $X_w$ ,  $k$  und  $n$  nicht den ganzen Kristallisationsvorgang zu beschreiben gestattet<sup>5</sup>, teils darin, daß die Temperatur über die Probe hinweg nicht völlig gleichmäßig war. Ein endlicher Temperaturgradient innerhalb der Probe hat zur Folge, daß  $X^*$  gegen Ende der Kristallisation langsamer anwächst als bei einer Probe ohne Temperaturgradient, bezogen auf gleiche Anfangskristallisationsgeschwindigkeiten. Bei unseren Messungen war die Abweichung der Proben temperatur von ihrem Mittelwert  $\leq 0,1$  °C.

Wir wollen unsere Meßergebnisse nun nicht weiter hinsichtlich des Kristallisationsvorganges, sondern vielmehr im Hinblick auf das Verhältnis zwischen  $X^*$  [Def. s. Gl. (2)] und  $X$  [Def. s. Gl. (1)] diskutieren. Insbesondere interessieren wir uns für diejenigen Fälle, bei denen  $X^* = X$  ist.

Die Zuordnung wird erschwert durch die Tatsache, daß sich das Relaxationsverhalten der amorphen und kristallinen „Phasen“ von PÄ nicht durch jeweils einheitliche Relaxationszeiten  $T_2$  beschreiben läßt (s. Abb. 4), sondern daß dazu insbesondere bei der amorphen Phase eine breite Verteilung herangezogen werden muß.

Nun sind die breite GAUSS-förmige und die nadel-förmige  $T_2$ -Verteilung, durch die das Gesamtsignal von PÄ beschrieben werden kann, im Laufe einer Temperatursteigerung bei 125 bis 130 °C so weit auseinandergerückt, daß zwischen ihnen eine deutliche Lücke klafft. Machen wir nun die naheliegende Annahme, daß die  $T_2$ -Zeiten der amorphen und kristallinen Phasen (im Sinne des Zweiphasenmodells von PÄ, bei dem die Diskriminierung nach dem Ordnungsgrad erfolgt) sich um jeweils ein einziges Maximum scharen, so kann aus der Existenz der Lücke zwischen den  $T_2$ -Verteilungen gefolgert werden, daß zum Signal der *breiten* Verteilung sämtliche Protonen der *amorphen* und zum Signal der *nadel-förmigen* Verteilung sämtliche Protonen der *kristallinen* Phase beitragen.

Die umgekehrte Zuordnung ist durch die Grenzfälle der völlig flüssigen und völlig starren Proben auszuschließen.

Daß die Protonen der kristallinen Phase *nicht* zu einem Signal beitragen, das nur  $T_2$ -Zeiten  $> 100 \mu\text{sec}$  enthält (vgl. Abb. 4), kann auch daraus abgeleitet werden, daß sich keine molekularen Bewegungen in PÄ-Kristalliten vorstellen lassen, die die statischen Magnetfelder so weit ausmitteln, daß sich  $T_2 > 100 \mu\text{sec}$  ergibt. Bei Molekülbewegungen, die dazu imstande wären, würde der regelmäßige Kristallaufbau zusammenbrechen.

Nach diesen Überlegungen sollte also bei  $T > 125^\circ$  bis 130 °C  $X^* = X$  gesetzt werden können. Dasselbe gilt aber auch für isotherme Kristallisationen: Abb. 5 zeigt, daß am Anfang (am Ende) der isothermen Kristallisation das Zentrum  $T_{2M}$  der gemessenen Relaxationszeitverteilung bei 25 msec (bei 4 msec) liegt. In Verbindung mit dem Breitenparameter der Verteilung  $y = 0,5$  folgt daraus, daß die untere Grenze der Verteilung bei 1,4 msec (0,22 msec) liegt. Die untere Grenze der Verteilung  $B(z)$  wurde dabei so festgelegt, daß 98% der Fläche von  $B(z)$

oberhalb der Grenze liegen. Daneben ist auch hier, sobald die Kristallinität auf über 1% angewachsen ist, ein Kernsignal mit kurzem  $T_2$  zu beobachten.

GORDON<sup>8</sup> hat 1961 dilatometrische Messungen an PÄ durchgeführt. Seine Proben waren aus derselben Platte herausgeschnitten wie die in dieser Arbeit verwendeten. Für  $T_k = 126,73^\circ\text{C}$  bzw.  $127,02^\circ\text{C}$  gibt er  $n = 2,98$  bzw.  $2,90$  an. Im Rahmen der beiderseitigen Meßfehler stimmen diese Werte mit unseren kernmagnetischen Werten überein.

Die Werte, die BANKS, GORDON u. a.<sup>5</sup> dilatometrisch an anderen PÄ-Proben erhalten haben, stimmen neben  $n$  auch hinsichtlich  $X_w$  und  $k$  recht gut mit unseren Ergebnissen überein<sup>9</sup> und können somit als Stütze für unseren Schluß angesehen werden, daß bei isothermen Kristallisationen und bei  $T > 125^\circ$  bis 130 °C  $X^* = X$  gesetzt werden darf.

Anders liegen die Verhältnisse bei  $T < 125^\circ\text{C}$ : Hier überlappen sich die breite und die nadel-förmige Verteilung. Dieses Überlappen dürfen wir uns nicht so vorstellen, daß sich mit abnehmender Temperatur die breite GAUSS-Verteilung mit wenig veränderter Breite über die schmale hinwegzieht, weil sie sonst in zunehmendem Maße viel zu kurze  $T_2$ -Werte enthalten würde. Vielmehr sollte hier die symmetrische GAUSS-Verteilung bei der Beschreibung des Relaxationsverhaltens der amorphen Phase aufgegeben und durch eine asymmetrische ersetzt werden, die sich – anschaulich ausgedrückt – im Bereich der nadel-förmigen Verteilung der kristallinen Phase aufstaut.

Im atomistischen Bild bedeutet dies, daß die molekularen Bewegungen in der amorphen Phase mit sinkender Temperatur zwar mehr und mehr abnehmen, daß aber selbst die am wenigsten beweglichen amorphen Protonen kein kürzeres  $T_2$  haben als die Protonen der kristallinen Phase, die ja weitgehend als starr angesehen werden können.

Bei  $T < 125^\circ\text{C}$  unterscheidet sich also *ein Teil* der amorphen Phase kernmagnetisch nicht mehr von der kristallinen, weshalb hier  $X^* \neq X$  ist.

Wir wollen jetzt noch auf die Frage eingehen, ob es möglich ist, durch Extrapolation von kernmagnetischen Messungen bei hohen Temperaturen, bei denen  $X^* = X$  ist, auf diejenige Kristallinität von PÄ, die bei Zimmertemperatur und darunter (meta)stabil ist, zu schließen.

<sup>8</sup> Private Mitteilung von M. GORDON. Herr Dr. GORDON hat freundlicherweise an einer unserer Proben einige isotherme Kristallisationen dilatometrisch verfolgt, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

<sup>9</sup> Bei Vergleichen von  $k$  ist die starke Temperaturabhängigkeit zu beachten.

Voraussetzung dafür ist, daß es ein Temperaturintervall gibt, in dem einerseits  $X^* = X$  gesetzt werden darf — dies kann an der Lücke in der Relaxationszeitverteilung wie in Abb. 4 erkannt werden — und in dem andererseits  $X$  noch denselben Wert besitzt wie bei Raumtemperatur. In diesem Fall könnte der Wert  $X^* = X$ , den man in einem solchen ausgezeichneten Temperaturintervall erhalten würde, derjenigen Kristallinität gleichgesetzt werden, die bei tiefen Temperaturen metastabil ist.

Ein experimenteller Hinweis auf eine solche Situation würde ein stufenförmiger Verlauf von  $X^* = X^*(T)$  sein, wie er schematisch in Abb. 8 dargestellt ist.

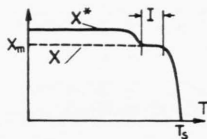


Abb. 8.  $X^* = X^*(T)$  mit Stufe (schematisch).  $T_s$  = Schmelzpunkt,  $I$  = ausgezeichnetes Intervall, in dem sowohl  $X^* = X$  als auch  $X = X_m$  ist,  $X_m$  = (meta)stabile Kristallinität.

Bei der von uns gewählten thermischen Vorbehandlung der Marlex 50-Probe ergaben jedoch die Messungen (s. Abb. 6) nicht den stufenförmigen Verlauf der Abb. 8. Das bedeutet, daß das Schmelzen der PÄ-Kristallite sich unmittelbar an das Einsetzen von heftigen Bewegungen auch der letzten amorphen Bereiche anschließt, bzw. sich mit diesem sogar überlappt. Man kann aus den vorliegenden Messungen also nicht auf die bei Raumtemperatur metastabile Kristallinität schließen.

Bei andersartiger thermischer Behandlung der Marlex-Proben und bei anderen teilweise kristallinen Hochpolymeren ist es aber durchaus möglich, daß der  $X^*(T)$ -Verlauf eine Stufe aufweist und somit eine kernmagnetische Messung der bei Raumtemperatur metastabilen Kristallinität erlaubt.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. H. O. KNESE, der diese Arbeit angeregt und ständig gefördert hat. Für verschiedene Diskussionen grundsätzlicher Art danken wir Herrn Dipl.-Phys. F. NOACK, für experimentelle Ratschläge Herrn Dipl.-Phys. P. IPSEN. — Diese Arbeit wurde durch finanzielle Unterstützung des Wissenschaftsministeriums gefördert.

## Die Leitfähigkeit eines freien Elektronengases in einem Phononenbad nach der statistischen Thermodynamik irreversibler Prozesse

VON RUDOLF KLEIN

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig  
(Z. Naturforschg. **18 a**, 1351—1359 [1963]; eingegangen am 3. Oktober 1963)

The formulation of the many-body problem by MARTIN and SCHWINGER is applied to a system of free electrons interacting with a phonon bath. Simplifying the general expression for the wave vector and frequency dependent complex conductivity to the case of a static dc situation the conductivity is expressed in terms of the LAPLACE transform of an appropriate GREEN's function. By means of a simple diagram method a transport equation for this function is derived. In the lowest approximation the solution of this equation gives the BLOCH-GRÜNEISEN law for the conductivity of metals at low temperatures.

In der bekannten Theorie der elektrischen Leitfähigkeit in Metallen benutzt man die BOLTZMANN-Gleichung. Die Herleitung dieser Gleichung enthält wichtige Annahmen<sup>1</sup>, den „Stoßzahlansatz“, bzw. in der quantenmechanischen Behandlung die „repeated random phase approximation“, sowie die Voraussetzung der schwachen Kopplung zwischen Elektronen und Gitter.

Aus diesen Gründen hat man versucht, die elektrische Leitfähigkeit auf andere Weise zu behan-

deln, zum Teil, um zu sehen, in welcher Näherung einer allgemeinen Theorie die früher hergeleiteten Ergebnisse herauskommen, und zum anderen, um neue Ausdrücke für die Leitfähigkeit zu bekommen, die nicht auf den Fall schwacher Kopplung beschränkt sind. Diese enthalten die Kopplungskonstanten in höheren Potenzen. So leiteten KOHN und LUTTINGER<sup>2</sup> die BOLTZMANN-Gleichung aus der Bewegungsgleichung für die Dichtematrix her und zeigten im Fall elastischer Streuung an Verunreini-

<sup>1</sup> R. E. PEIERLS, The Quantum Theory of Solids, Clarendon Press, Oxford 1955.

<sup>2</sup> W. KOHN u. J. A. LUTTINGER, Phys. Rev. **108**, 590 [1957].