

den genannten Befund nicht erklären, ebensowenig wie die Tatsache, daß bei geringen Konzentrationen das Aufhören der Energiewanderung gerade bei einer für das Lösungsmittel charakteristischen Temperatur T_i erfolgt, von der mit einiger Berechtigung angenommen werden kann, daß sie mit der Inversionstemperatur identisch ist. Über die Natur der für

die Leitfähigkeit verantwortlichen angeregten Zustände kann das Modell ebenfalls keine Aussagen machen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. N. RIEHL, möchte ich für sein großes Interesse an der Arbeit sowie für die zahlreichen anregenden Diskussionen herzlich danken.

Berechnung der Entropie von Kettenmolekülen mit festem Fadenendenabstand und Diskussion des für Hochpolymere charakteristischen Schmelzbereichs

Von H. G. ZACHMANN

Laboratorium für Physik der Hochpolymeren am Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1397—1403 [1964]; eingegangen am 10. August 1964)

Verschiedene Überlegungen zeigen, daß das Schmelz- und Kristallisierungsverhalten hochpolymerer Stoffe unter Umständen wesentlich von der Verspannung der Molekülkettenanteile in den nichtkristallinen Bereichen beeinflußt wird. Zur Berechnung dieses Einflusses benötigt man eine Gleichung für die Entropie von Kettenmolekülen, deren Anfangs- und Endpunkt jeweils an bestimmten Plätzen im Raum festgehalten werden. Die hierfür bisher verwendeten Beziehungen scheinen uns nicht richtig zu sein. Eine korrekte Gleichung wurde mit Hilfe der bekannten Beziehungen für die Entropie eines freien Moleküls und die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Fadenendenabstandes abgeleitet. Mit Hilfe dieser Gleichung konnte die Änderung der Schmelzentropie im Verlauf des Schmelzprozesses unter Zugrundelegung verschiedener Modelle des kristallinen Aufbaus berechnet werden. Es zeigt sich, daß die auftretenden Schmelzentropieänderungen ausreichen, um das häufig beobachtete Einsetzen des Schmelzens bei Temperaturen weit unterhalb des thermodynamischen Schmelzpunktes zu erklären.

I. Problemstellung

Kristallisierte hochpolymere Stoffe bestehen gewöhnlich aus einem Gefüge von kristallinen und nichtkristallinen Bereichen¹. Beim Erhitzen zeigen sie keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern einen breiten Schmelzbereich. Verschiedene Autoren²⁻⁶ haben versucht, diesen breiten Schmelzbereich auf die Verspannung der in den nichtkristallinen Bereichen liegenden Kettenstücke zurückzuführen.

Zur Erläuterung dieses Deutungsversuches betrachten wir eines der in Abb. 3 gezeigten Modelle für das kristallin-amorphe Gefüge. Die Temperatur, bei der die Kristalle mit den nichtkristallinen Bereichen im Gleichgewicht stehen, ist durch die Bedingung festgelegt, daß die Änderung der freien

Enthalpie beim Zurückweichen der Kristallfront um ein Stück von der Länge einer monomeren Ketteneinheit gleich Null wird. Aus dieser Bedingung folgt für die Gleichgewichtstemperatur T die Beziehung

$$T = \Delta H / \Delta S, \quad (1)$$

in der ΔH und ΔS die Enthalpie- bzw. Entropieänderung beim oben betrachteten elementaren Schmelzprozeß darstellen. Während ΔH annähernd konstant bleibt, kann sich ΔS während des Schmelzens erheblich ändern. In ΔS geht nämlich nicht nur die Entropieänderung der gerade von der Umwandlung betroffenen monomeren Einheit ein, sondern auch ein Beitrag, der vom restlichen nichtkristallinen Kettenstück herröhrt; er ist durch die Änderung der Anzahl der möglichen Konformationen dieses Ketten-

¹ Vgl. z. B. H. G. ZACHMANN, Fortschr. Hochpolym.-Forsch. **3**, 581 [1964].

² T. ALFREY u. H. MARK, J. Phys. Chem. **46**, 112 [1942].

³ E. M. FRITH u. R. F. TUCKET, Trans. Faraday Soc. **40**, 251 [1944].

⁴ R. J. ROE, K. J. SMITH JR. u. W. KRIGBAUM, J. Chem. Phys. **35**, 1306 [1961].

⁵ L. H. TUNG u. S. BUCKSER, J. Phys. Chem. **62**, 1530 [1958].

⁶ E.W. FISCHER u. G.F. SCHMIDT, Angew. Chem. **74**, 551 [1962].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

stückes bedingt. Wenn nun ΔS infolge dieses Effektes größer als die durchschnittlich auf eine monomere Einheit entfallende Schmelzentropie ΔS ist und dann mit fortschreitendem Schmelzen abfällt, so führt das Gl. (1) zufolge auf den eingangs erwähnten breiten Schmelzbereich.

Um weitergehende Aussagen zu machen, muß man die Änderung von ΔS während des Schmelzens berechnen. Diese Entropieänderung ΔS setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: einem, der von der Änderung der Anzahl der möglichen Konformationen des Moleküls herrührt, ΔS_1 , und einem, der von der Änderung der Schwingungen der monomeren Einheiten um die Ruhelagen stammt, ΔS_2 . Wir können uns auf die Berechnung von ΔS_1 beschränken, da ΔS_2 einen in erster Näherung konstanten Beitrag zu ΔS liefert. Die Konformationsentropie ist allgemein durch die Beziehung

$$S_1 = k \cdot \ln Z \quad (2)$$

gegeben, in der k die BOLTZMANNSCHE Konstante und Z die Anzahl der möglichen Konformationen darstellen. Für die in die Kristalle eingebauten Kettenanteile ist S_1 natürlich gleich Null. Bezeichnen wir nun die Konformationsentropie des nichtkristallinen Kettenstückes, das aus N monomeren Einheiten bestehen möge und dessen Anfangs- und Endpunkt den Abstand h besitzen soll, mit $S_1^*(N, h)$, so gilt

$$\Delta S_1^* = S_1(N+1, h + \Delta h) - S_1^*(N, h), \quad (3)$$

wobei Δh die Änderung von h beim Aufschmelzen des Kristalls um ein Stück von der Länge einer monomeren Einheit angibt. Das Problem ist somit auf die Aufgabe zurückgeführt, die Entropie $S_1^*(N, h)$ von Kettenmolekülen mit festgehaltenen Enden zu bestimmen.

Zur Berechnung dieser Entropie ist bereits eine Reihe von verschiedenen Gleichungen benutzt worden^{2-5, 7}, die aber, wie die Diskussion in Abschnitt III zeigt, auf problematische Art abgeleitet wurden und zum Teil sogar offensichtlich falsch sind. Die Frage, ob der breite Schmelzbereich tatsächlich durch die Verspannung der Kettenteile in den nichtkristallinen Bereichen erklärt werden kann, ist daher noch offen geblieben. Aus diesem Grunde wollen wir

⁷ T. KAWAI, Polymer Letters **2**, 429 [1964].

⁸ Für den breiten Schmelzbereich gibt es außer der hier behandelten Deutung durch die Verspannung der Kettenteile in den nichtkristallinen Bereichen noch verschiedene andere Erklärungsmöglichkeiten (z. B. mit Hilfe der Kleinheit der Kristallite usw.). Eine ausführliche Diskussion

im folgenden als erstes eine Gleichung für $S_1^*(N, h)$ ableiten und diskutieren. Daran anschließend wird im IV. Teil das Schmelzverhalten hochpolymerer Stoffe unter Zugrundelegung einiger spezieller Modellvorstellungen untersucht⁸.

Die Veränderlichkeit von ΔS ist nicht nur für das Schmelzverhalten, sondern auch für die Keimbildung von großer Bedeutung, was bisher noch gar nicht beachtet wurde. Über diesen Einfluß auf die Keimbildung wird in einer folgenden Arbeit berichtet werden.

II. Ableitung einer Gleichung für die Konformationsentropie von Kettenmolekülen mit festgehaltenen Enden

Der Ausgangspunkt unserer Betrachtungen ist das bekannte Gittermodell für amorphe hochpolymere Stoffe⁹, bei dem die einzelnen monomeren Einheiten der Kettenmoleküle auf die verschiedenen Plätze eines Raumgitters der Koordinationszahl γ verteilt werden. Die Anzahl der Konformationen $Z^*(N_0, h)$ eines Moleküls aus N_0 monomeren Einheiten, dessen Endpunkte in zwei Zellen im Abstand h festgehalten werden, ist in diesem Modell durch die Anzahl der verschiedenen möglichen Verteilungen der N_0 monomeren Einheiten auf die Zellen des Raumgitters gegeben. Selbstverständlich zählen dabei nur diese Verteilungen, die mit der einschränkenden Bedingung der festgehaltenen Molekülenden verträglich sind.

Für freie Moleküle, für die diese einschränkende Nebenbedingung nicht gilt, kann die Zahl der Konformationen Z verhältnismäßig einfach berechnet werden. Nach FLORY¹⁰ und HUGGINS¹¹ erhält man für ein Molekül aus N_0 Einheiten

$$Z(N_0) = \frac{N_0}{\sigma} \left(\frac{\gamma-1}{e} \right)^{N_0-1}, \quad (4)$$

wobei σ einen Symmetriefaktor darstellt. Wie man aus der Ableitung von Gl. (4) leicht ermitteln kann¹⁰, entsteht der Faktor N_0/σ dadurch, daß die erste monomere Einheit des Moleküls ihren Gitterplatz völlig frei wählen kann. Hält man ein Molekülende fest, so reduziert sich daher die Zahl der Konformationen auf

dieser Erklärungsversuche ist kürzlich in einer anderen Arbeit¹ gegeben worden.

⁹ Vgl. z. B. H. A. STUART, Die Physik der Hochpolymeren, Springer-Verlag, Berlin 1956, Bd. 2, S. 113 ff.

¹⁰ P. J. FLORY, J. Chem. Phys. **10**, 51 [1942].

¹¹ M. L. HUGGINS, J. Phys. Chem. **46**, 151 [1942].

$$Z'(N_0) = \left(\frac{\gamma-1}{e}\right)^{N_0-1}. \quad (5)$$

Die weitere Verringerung der Konformationszahl, die eintritt, wenn auch das andere Kettenende an einen bestimmten Gitterplatz gebunden wird, kann aus den Gittertheorien nicht entnommen werden. Um sie auszurechnen, verwenden wir hier die aus der Theorie der Kautschuk-Elastizität bekannte Gleichung¹²

$$W(h, n) dx dy dz = \\ = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{1}{n^{3/2} l^3} \cdot \exp\left\{-\frac{3 h^2}{2 n l^2}\right\} dx dy dz. \quad (6)$$

Sie gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß bei einem Molekül aus n „statistischen Fadenelementen“ der Länge l ein Fadenendenabstand der Größe h auftritt. Wir bezeichnen nun das Volumen einer nur einen Baustein enthaltenden Zelle des oben eingeführten Flüssigkeitsgitters mit V . Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das Ende des Moleküls in einer bestimmten Zelle befindet, die vom Anfangspunkt den Abstand h besitzt, ist dann durch $W(h, n) \cdot V$ gegeben. Diese Wahrscheinlichkeit muß anderseits auch dem Bruchteil derjenigen Molekülkonformationen gleich sein, die mit dem Festlegen der Molekülenden verträglich sind, d. h., es muß

gelten

$$W(h, n) V = Z^*(N_0, h) / Z'(N_0). \quad (7)$$

Daraus folgt für die Größe $Z^*(N_0, h)$ die Beziehung

$$Z^*(N_0, h) = Z'(N_0) \cdot W(h, n) \cdot V. \quad (8)$$

Um in Gl. (8) n durch N_0 auszudrücken, wird das Verhältnis der Länge des statistischen Fadenelementes zur Länge einer monomeren Einheit mit α bezeichnet, wonach dann $n = (N_0 - 2)/\alpha$ wird¹³.

Mit Hilfe der eben abgeleiteten Beziehungen kann man nun die gesuchte Entropie der Kettenanteile in den nichtkristallinen Bereichen berechnen. Wir bezeichnen für das Folgende die während des Schmelzens zunehmende Zahl der monomeren Einheiten eines solchen Kettenstückes mit N und, im speziellen, die Zahl der Einheiten, die das Kettenstück beim Freiwerden eines seiner Enden besitzt (siehe Abb. 2 c) mit N' . Da bei den für ganze Moleküle abgeleiteten Gl. (5) und (8) die beiden festgehaltenen, an den Enden liegenden monomeren Einheiten in der Zahl N_0 mit berücksichtigt wurden, muß man in diesen Gleichungen N_0 durch $N + 2$ bzw. $N' + 1$ ersetzen. Für die Konformationsentropie des an beiden Enden im Abstand h festgehaltenen Kettenstückes ergibt sich dann durch Kombination von Gl. (8) mit Gl. (2)

$$S_1^*(N, h) = k \left[(N+1) \beta + \ln \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} + \ln \frac{\alpha^{3/2} V}{l^3} - \frac{3}{2} \ln(N) - \frac{3 h^2 \alpha}{2 l^2 N} \right], \quad (9)$$

wobei β als Abkürzung für $\ln[(\gamma-1)/e]$ eingeführt wurde. Für das an einem Ende frei gewordene Kettenstück erhält man Gl. (5) und Gl. (2) zufolge

$$S_1'(N') = k N' \beta. \quad (10)$$

Die Änderung der Konformationsentropie beim Aufschmelzen einer monomeren Einheit ist für $N < N' - 1$ Gl. (3) und Gl. (9) zufolge durch

$$\Delta S_1 = k \left\{ \beta - \frac{3}{2} \ln \frac{N+1}{N} + \frac{3 \alpha h^2}{2 l^2 N(N+1)} \left[1 - \frac{N \Delta h^2}{h^2} - \frac{2 N \Delta h}{h} \right] \right\} \quad (11)$$

gegeben. Im Falle, daß $N = N' - 1$ ist, also beim Aufschmelzen der am Molekülende liegenden monomeren Einheit, gilt

$$\Delta S_1 = S_1'(N') - S_1^*(N' - 1, h) = k \left[\frac{3}{2} \ln(N' - 1) + \frac{3 \alpha h^2}{2 l^2 (N' - 1)} - \ln \frac{\alpha^{3/2} V}{l^3} - \ln \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \right]. \quad (12)$$

Abschließend berechnen wir noch den Konformationsanteil der auf eine monomere Einheit im Mittel entfallenden Schmelzentropie $\Delta \bar{S}_1$. Da die Entropieänderung beim Übergang des gesamten Moleküls

vom Kristall in die Schmelze annähernd durch Gl. (10) gegeben ist (weil S_1 im Kristall Null ist), gilt

$$\Delta \bar{S}_1 \approx (k N' \beta) / N' = k \cdot \beta. \quad (13)$$

¹² Vgl. z. B. H. A. STUART⁹, Bd. 4, S. 302 ff.

¹³ Bei der Berechnung von n muß die Zahl 2 von N_0 abgezogen werden, weil vorausgesetzt ist, daß die beiden an den

Molekülenden liegenden monomeren Einheiten auch in ihrer Orientierung festliegen.

III. Diskussion der erhaltenen Gleichungen

A. Der Verlauf von ΔS_1

Abb. 1 gibt den typischen Verlauf von ΔS_1 , wie er über Gl. (11) bzw. (12) berechnet wird, schematisch wieder. Die Kurve beginnt bei einem N -Wert, für den das nichtkristalline Kettenstück völlig gestreckt ist (siehe Abb. 2 a). Da sich das Aufschmelzen einiger monomerer Einheiten in diesem Stadium auf die Beweglichkeit des Kettenstückes stark aus-

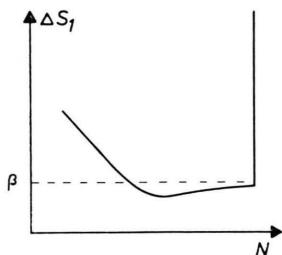


Abb. 1. Schematische Darstellung des Verlaufs von ΔS_1 während des Schmelzens. Die gestrichelte Linie stellt die mittlere Schmelzentropie $\bar{\Delta}S_1$ dar.

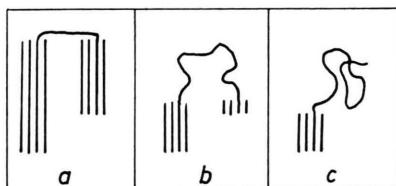


Abb. 2. Verschiedene Stadien während des Aufschmelzens zweier Kristalle (der Übersicht halber wurden alle nichtkristallinen Kettenstücke bis auf eines weggelassen): a) Möglichst gut kristalliner Zustand; b) teilweise aufgeschmolzen; c) der rechts liegende Kristall ist ganz aufgeschmolzen.

wirkt, ist ΔS_1 zunächst relativ hoch, fällt aber mit zunehmendem N , d. h. fortwährendem Aufschmelzen, bald ab. Der weitere Verlauf hängt weitgehend von der Anordnung der Kristalle ab (vgl. hierzu auch die Abb. 4 bis 6), am Ende des Prozesses steigt aber ΔS_1 in jedem Fall sprunghaft auf einen sehr hohen Wert an. Dieser entspricht dem Aufschmelzen der letzten monomeren Einheit (siehe Abb. 2 b und c) und ist deswegen so hoch, weil das Kettenende dabei völlig frei wird, was die Anzahl der möglichen Konformationen des ganzen Kettenstückes um ein Vielfaches vermehrt¹⁴. In den Abb. 4–6 ist dieser Wert nicht mit eingezeichnet, weil er praktisch das Schmelzverhalten nicht beeinflußt. Er ist besonders für die Keimbildung von wesentlicher Bedeutung und wird daher in einer anderen Arbeit noch ausführlicher diskutiert werden.

¹⁴ Die hier nicht diskutierte Entropieänderung, die auftritt, wenn auch das zweite Kettenende frei wird, ist demgegenüber nur gering.

In Abb. 1 ist durch eine gestrichelte Linie auch die auf eine monomere Einheit bezogene durchschnittliche Schmelzentropie $\bar{\Delta}S_1$ angegeben. Zwischen den beiden Kurven treten, wie zu sehen ist, erhebliche Abweichungen auf. Die Flächen unter beiden Kurven müssen allerdings einander gleich sein, weil sie den insgesamt auftretenden Entropieunterschied zwischen einer völlig festliegenden und einer ganz freien Kette angeben.

B. Grenzen der Gültigkeit der abgeleiteten Gleichungen

Die für die Berechnung der Konformationsentropie von Molekülen mit festgehaltenen Enden abgeleitete Gl. (9) fußt auf einer Reihe von Voraussetzungen und Näherungen, die hier gesondert diskutiert werden sollen. Als erstes sind die bekannten Unzulänglichkeiten der Beziehungen für die Konformationszahl der freien Kette, Gl. (4), und für die Wahrscheinlichkeit eines Fadenendenabstandes, Gl. (6), zu erwähnen. In Gl. (4) ist z. B. der Tatsache, daß einzelne Gitterzellen bereits durch die monomeren Einheiten anderer Moleküle besetzt sein können, nur näherungsweise (durch die auftretende Zahl e) Rechnung getragen. In Gl. (6) ist die Raumausdehnung der monomeren Einheiten nicht berücksichtigt. Außerdem gilt diese Gleichung nur für den Fall, daß die Moleküle nicht allzu stark gestreckt sind. Durch Verwendung der bekannten exakteren Beziehungen für $W(h, n)$ könnte unsere Gl. (9) noch verbessert werden; ihre rechnerische Auswertung wäre aber dann bedeutend komplizierter. Die Verbesserung würde überdies auch nur eine Veränderung der erhaltenen Zahlenwerte bewirken, nicht aber des grundsätzlichen Ergebnisses, auf das es hier allein ankommt.

Gewisse Schwierigkeiten entstehen ferner dadurch, daß sich Gl. (4) auf ein Gittermodell bezieht, das diskontinuierliche Lageveränderungen der monomeren Einheiten voraussetzt, Gl. (6) dagegen unter Voraussetzung von kontinuierlichen Lageveränderungen abgeleitet wird. Dieser Tatsache wurde hier dadurch Rechnung getragen, daß die über das Volumen einer Gitterzelle integrierte Gl. (6) verwendet wurde, was sich im Auftreten von V in Gl. (7) äußert. Ein solches Vorgehen ist aber nur dann richtig, wenn beim Fortschreiten des Molekülpunktes von Gitterzelle zu Gitterzelle zu jeder dieser Zellen immer mindestens eine möglich Konformation gehört. Ist das nicht der Fall, so erhält man über

Gl. (8) bereits für mäßig gestreckte Ketten Konformationsanzahlen, $Z^*(N, h)$, die kleiner als 1 sind. Man muß in diesem Fall die Integration über größere und eventuell auch jeweils verschiedene Volumina erstrecken, wodurch die Behandlung des Problems entsprechend komplizierter wird.

Eine einfache Rechnung zeigt nun, daß diese Schwierigkeiten nur bei Gittern mit kleiner Koordinationszahl auftreten (z.B. $\gamma = 4$). Im Fall hoher Koordinationszahlen ($\gamma = 8$ oder $\gamma = 12$), auf den wir uns im folgenden beschränken wollen, ist die angegebene Bedingung, daß zu jeder Zelle als Aufenthaltsort für das Molekülende mindestens eine Konformation gehört, erfüllt.

C. Diskussion der Ansätze anderer Autoren

Zur Berechnung der Entropie von Molekülen mit festgehaltenen Anfangs- und Endpunkten haben andere Autoren bereits eine Reihe von Gleichungen vorgeschlagen.

ALFREY und MARK² bestimmten sie über die Beziehung $S = k \ln W$, wobei für W der über die Kugeloberfläche integrierte Ausdruck aus Gl. (6) eingesetzt wurde. Dagegen muß man als erstes einwenden, daß diese Integration wegen des Festliegens des Molekülendes in einem bestimmten sehr kleinen Bereich dieser Kugelfläche nicht berechtigt ist. Hinzu kommt dann auch, daß unter dem Logarithmus korrekterweise nicht W , sondern die Zahl der Konformationen, also unserer Gl. (8) zufolge $Z' \cdot W \cdot V$, stehen müßte. Die unkorrekte Gleichung $S = k \ln W$ wird zwar mit Erfolg in der Theorie der Kautschuk-Elastizität verwendet, was aber nur deshalb möglich ist, weil dort Änderungen des Fadenendenabstandes bei konstant bleibender Anzahl der monomeren Einheiten untersucht werden; der fehlende Faktor $Z'(N)$ würde sich dort bei den durchgeföhrten Differenzbildungen wegheben. Bei unserem Problem verändert sich demgegenüber sowohl h als auch N , so daß man auf die korrekte Gleichung $S = k \ln Z^*$ zurückkommen muß.

Um die Gleichung $S = k \ln W$ trotz der genannten Schwierigkeiten auf unser Problem anzuwenden, haben ROE, SMITH und KRIGBAUM⁴ eine Endformel abgeleitet, in der nur Entropiedifferenzen von Kettenstücken mit gleicher Zahl an monomeren Einheiten eingehen. Hierzu wird es aber erforderlich, auch die Entropie eines Kettenstückes in der völlig amorphen Probe, also in freiem Zustand zu berechnen. Das wird in der Weise getan, daß in die Gleichung

$S = k \ln W$ für h der mittlere Fadenendenabstand dieses Kettenstückes eingesetzt wird. Das ist aber falsch, da man so nur die Entropie des im mittleren Fadenendenabstand festgehaltenen Kettenstückes erhält.

Neuerdings hat auch KAWAI⁷ die Beziehung $S = k \ln W$ angewendet. Der durch das Weglassen des Faktors $Z'(N)$ entstandene Fehler wird in dieser Arbeit dadurch kompensiert, daß noch ein zusätzliches additives Entropieglied ΔS_1 eingeführt wird. Es wurde aber leider nicht berücksichtigt, daß der Faktor vor der e -Funktion in dem in Gl. (6) gegebenen Ausdruck für W von N abhängt.

Verschiedentlich wurde auch versucht, die Entropie von Kettenmolekülen mit festgehaltenen Enden mit Hilfe eines Gittermodells zu berechnen. FRITH und TUCKET³ haben hierzu die einfache Gl. (4) zugrunde gelegt, was sicher falsch ist, weil bei dieser Gleichung ein Festhalten der Molekülenden in keiner Weise berücksichtigt wird. TUNG und BUCKSER⁵ haben demgegenüber einen korrekten Weg eingeschlagen, indem sie versucht haben, die Anzahl der Konformationen eines Moleküls, dessen Anfangs- und Endpunkt festgehalten werden, tatsächlich abzuzählen. Sie mußten dabei aber starke Vernachlässigungen vornehmen und haben auch nur den Fall von genau aufeinander zuwachsenden Kristallen behandelt.

IV. Berechnung des Verlaufs von ΔS_1 für einige spezielle Modelle des kristallinen Aufbaus

A. Ergebnisse

Wir legen für das Folgende eine Modellkette zugrunde, die ein Flüssigkeitsgitter der Koordinationszahl 12, also ein kubisch-flächenzentriertes Gitter, bildet. Jede monomere Einheit dieser Kette kann dann jeweils zwischen 11 vorgegebenen Raumrichtungen beliebig wählen. Für eine solche Kette wird das statistische Fadenelement gleich $1,2 s$, wobei s die Länge einer monomeren Einheit darstellt. Das Volumen einer kleinsten, nur einen Baustein enthaltenden Zelle beträgt $s^3/\sqrt{2}$. Für die in Gl. (11) verwendeten Konstanten erhält man

$$\beta = 1,4, \quad \ln(V/l^3) = -0,88, \quad \alpha = 1, 2. \quad (14)$$

Die mittlere Schmelzentropie einer monomeren Einheit, $\bar{\Delta S}_1$, nimmt den Wert $1,4 k$ an.

Um nun die Änderung von ΔS_1 während des Schmelzens zu berechnen, muß man die Beziehung

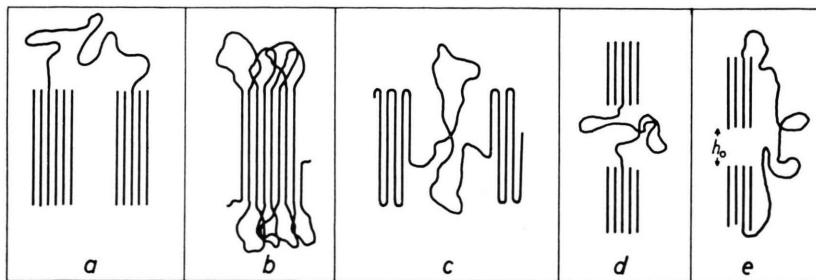


Abb. 3. Verschiedene Modelle für die Anordnung der Kristalle und der nichtkristallinen Bereiche. Der Übersicht wegen wurde – mit Ausnahme von Abb. b – jeweils nur ein nichtkristallines Kettenstück eingezeichnet.

zwischen dem Fadenendenabstand und der Zahl der monomeren Einheiten kennen, also bestimmte Modelle für den kristallinen Aufbau vorgeben. Im folgenden werden drei besonders aufschlußreiche Grenzfälle betrachtet:

1. Modelle, bei denen der Fadenendenabstand während des Schmelzens konstant bleibt. Beispiele hierzu sind in den Abb. 3 a, b und c angegeben. Im Falle a handelt es sich um zwei genau parallel liegende Kristalle aus nichtgefalteten Ketten. Das Beispiel b gibt eine Kristall-Lamelle wieder, bei der die nichtkristallinen Bereiche durch die herauhängenden Kettenschlaufen gebildet werden. Im dritten Beispiel sind zwei vollkommen kristallisierte Lamellen durch ein nichtkristallines Kettenstück verbunden. In diesem Fall bleibt der Fadenendenabstand während des Schmelzens nur annähernd konstant.

Für alle drei Modelle erhält man durch Nullsetzen von Δh in Gl. (11)

$$\Delta S_1 = k \left[\beta - \frac{3}{2} \ln \frac{N+1}{N} - \frac{3\alpha h^2}{2 l^2 N(N+1)} \right]. \quad (15)$$

Abb. 4 gibt den über diese Gleichung berechneten Verlauf von ΔS_1 für drei verschiedene Fadenenden-

abstände h wieder. Mit wachsendem N , also fortgeschreitendem Aufschmelzen der Kristalle, fällt ΔS_1 von einem über $\bar{\Delta S}_1$ liegenden Wert ab, erreicht ein Minimum, das unter $\bar{\Delta S}_1$ liegt, und nähert sich dann wieder asymptotisch $\bar{\Delta S}_1$. Für größere h -Werte ist dieses Minimum allerdings so flach, daß es innerhalb der Zeichengenauigkeit in Abb. 4 liegt.

2. Das Modell zweier, in genau entgegengesetzte Richtungen wachsender Kristalle (Abb. 3 e). Ist h_0 der in Abb. 3 e eingezeichnete Abstand der Kristalle und N_0 die Zahl der insgesamt vorhandenen monomeren Einheiten der Kette, so erhält man für den Fadenendenabstand des nichtkristallinen Kettenstückes

$$h = h_0 + \frac{(N_0 - N) l}{\alpha} = \frac{(N_0' - N) l}{\alpha}, \quad (16)$$

wobei N die Zahl der monomeren Einheiten dieses Kettenstückes angibt. Berücksichtigt man außerdem, daß $\Delta h = -l/\alpha$ ist, so erhält man über Gl. (11)

$$\Delta S_1 = k \left[\beta - \frac{3}{2} \ln \frac{N+1}{N} + \frac{3}{2\alpha} \cdot \frac{N_0^2 - N^2 - N}{N(N+1)} \right]. \quad (17)$$

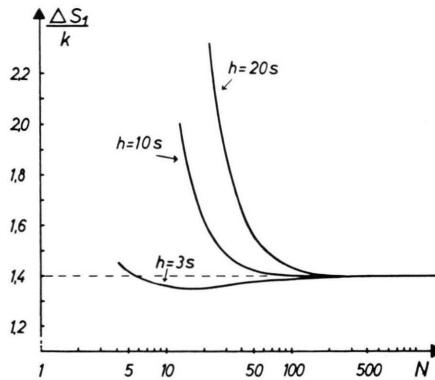


Abb. 4. Änderung des Konformationsanteils der Schmelzentropie ΔS_1 im Verlauf des Schmelzprozesses für die in den Abb. 3 a, b und c angegebenen Modelle. Die gestrichelte Linie stellt die mittlere Schmelzentropie $\bar{\Delta S}_1$ dar.

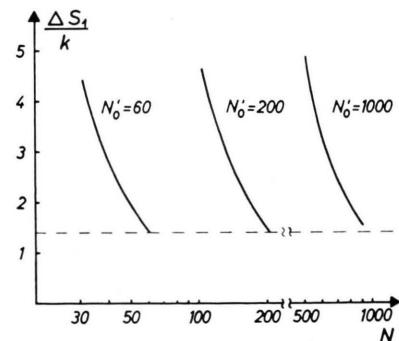


Abb. 5. Änderung des Konformationsanteils der Schmelzentropie ΔS_1 im Verlauf des Schmelzprozesses für das in Abb. 3 e angegebene Modell. Die gestrichelte Linie stellt die mittlere Schmelzentropie $\bar{\Delta S}_1$ dar.

In Abb. 5 ist die N -Abhängigkeit von ΔS_1 für drei verschiedene N'_0 -Werte graphisch dargestellt. Man sieht, daß ΔS_1 mit zunehmendem N , also fortschreitendem Schmelzen, stark abfällt, dabei aber größer als $\bar{\Delta S}_1$ bleibt.

3. Das Modell zweier aufeinander zuwachsender Kristalle (Abb. 3 d). Bezeichnet man mit N_r die Zahl der monomeren Einheiten desjenigen Teiles des nichtkristallinen Kettenstückes, der übrigbleibt, wenn die Kristalle aufeinander gestoßen sind, so erhält man für h die Beziehung

$$h = (N - N_r) \cdot l/\alpha. \quad (18)$$

Da außerdem $\Delta h = l/\alpha$ ist, ergibt Gl. (11) für dieses Modell

$$\Delta S_1 = k \left[\beta - \frac{3}{2} \ln \frac{N+1}{N} - \frac{3}{2\alpha} \frac{N^2 + N - N_r^2}{N(N+1)} \right]. \quad (19)$$

Der auf Grund dieser Gleichung berechnete Verlauf von ΔS_1 mit N ist für zwei verschiedene N_r -Werte in Abb. 6 wiedergegeben. Wie man sieht, liegt ΔS_1 ausschließlich unterhalb von $\bar{\Delta S}_1$, was auf Grund der Gl. (19) auch allgemein zu erwarten ist.

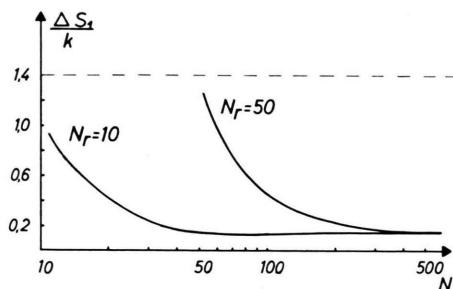


Abb. 6. Änderung des Konformationsanteils der Schmelzentropie ΔS_1 im Verlauf des Schmelzprozesses für das in Abb. 3 d angegebene Modell. Die gestrichelte Linie stellt die mittlere Schmelzentropie $\bar{\Delta S}_1$ dar.

B. Diskussion

Der Fall eines breiten Schmelzbereichs tritt am ausgeprägtesten bei dem in Abb. 5 wiedergegebenen Verlauf von ΔS_1 auf. ΔS_1 nähert sich dort, von oben kommend, dem Wert $\bar{\Delta S}_1$ an. Dies heißt Gl. (1) zu folge, daß die Gleichgewichtstemperatur mit fortschreitendem Aufschmelzen ansteigt und schließlich den durch die Beziehung $\Delta H/\bar{\Delta S}$ gegebenen thermodynamischen Schmelzpunkt T_s erreicht.

Auch der in Abb. 4 wiedergegebene Verlauf von ΔS_1 führt auf einen Schmelzbereich. Es kommt aber hier, besonders ausgeprägt im Fall des kürzesten Fadenendenabstandes $h = 3$ s, noch ein neues Phänomen hinzu, nämlich ein Unterschreiten des $\bar{\Delta S}_1$ -Wertes. In Abb. 6 schließlich liegt ΔS_1 überhaupt nur noch unter $\bar{\Delta S}_1$. Das Unterschreiten dieses Wertes bedeutet allgemein, daß die durch Gl. (1) gegebene Gleichgewichtstemperatur über dem thermodynamischen Schmelzpunkt T_s liegt, daß also der hier betrachtete Schmelzprozeß nur beim Überhitzen der Kristalle auf Temperaturen über T_s fortschreitet. Praktisch wird es allerdings zu einem solchen Überhitzen gewöhnlich nicht kommen, weil beim Erreichen von T_s der Kristall von anderen Stellen ausgehend, im Fall der Abb. 3 d z. B. von der Seite her, aufschmilzen wird.

Abschließend soll noch die Größenordnung der durch die besprochenen Effekte bedingten Veränderung der Gleichgewichtstemperatur abgeschätzt werden. Man muß hierzu die auftretende Änderung von ΔS_1 im Verhältnis zur gesamten, d. h. sowohl die Konformationszahl als auch die Schwingungen berücksichtigende Schmelzentropie $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ betrachten. ΔS kann man für die einzelnen Stoffe aus der gemessenen Schmelzenthalpie und dem Schmelzpunkt T_s berechnen. Als Beispiel wollen wir hier die Werte für Polyäthylen zugrunde legen, obwohl natürlich die Polyäthylenkette nicht genau mit der von uns betrachteten Modellkette übereinstimmt. Aus der Schmelzenthalpie von 66,2 cal/g¹⁵ und dem Schmelzpunkt von 137 °C erhält man $\Delta S = 0,16 \text{ cal/g} \approx 1,1 \cdot k$ je CH₂-Gruppe. Eine Änderung von ΔS_1 um den Betrag von der Größe 0,1 k ändert also die gesamte Schmelzentropie um etwa 10% und somit die Gleichgewichtstemperatur um rund 40 °C. Die in den Abb. 4 und 5 wiedergegebenen Schmelzentropieerhöhungen reichen also vollkommen aus, um das Einsetzen des Schmelzens bei Temperaturen weit unterhalb des thermodynamischen Schmelzpunktes zu erklären.

Herrn Prof. Dr. H. A. STUART bin ich für zahlreiche wertvolle Anregungen sowie für sein stets förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet.

¹⁵ Vgl. z. B. M. DOLE, Fortschr. Hochpolym.-Forsch. **2**, 221 [1962].