

Kristallkeimbildung in hochpolymeren Stoffen

1. Der Einfluß der Konformationsbeschränkung der nicht kristallisierten Molekülteile auf die Keimbildungsarbeit

H. G. ZACHMANN

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

(Z. Naturforsch. **20 a**, 719—726 [1965]; eingegangen am 27. Dezember 1964)

Bei der Berechnung der Keimbildungsarbeit für Faltkeime mit heraushängenden Schlaufen sowie für Büschelkeime aus Molekülen, die zum Teil in bereits vorhandene Kristallite eingebaut sind, muß man besonders auch die Konformationsbeschränkung der in den nichtkristallinen Bereichen liegenden Molekülteile berücksichtigen. Diese Konformationsbeschränkung hat zur Folge, daß die Keimbildungsarbeit in ausgeprägtem Maße von der Struktur des entstehenden kristallin-amorphen Gefüges abhängt. Im einzelnen zeigt sich, daß die Keimbildungsarbeit für Faltkeime mit heraushängenden Schlaufen dann am kleinsten ist, wenn diese Schlaufen relativ kurz sind und ihre Endpunkte an der Kristalldeckfläche nahe beieinanderliegen. Büschelkeime aus Molekülen, die zum Teil in bereits vorhandene Kristallite eingebaut sind, haben eine verhältnismäßig große Keimbildungsarbeit. Wenn daher die Kristallite in Kettenrichtung aus den von PETERLIN, FISCHER und REINHOLD oder den von HUGGINS angegebenen Gründen nur bis zum Erreichen einer bestimmten Größe wachsen können, so werden die aus ihnen herausragenden Molekülteile vermutlich keine neuen Keime bilden. Sie können mit einem geringeren Aufwand an freier Enthalpie unter Umfaltung an die Kristalle, mit denen sie bereits verbunden sind, anwachsen.

Die bei der Kristallisation einer Schmelze entstehenden Kristalle sind infolge der Arbeit zur Bildung der Oberfläche erst dann thermodynamisch stabil, wenn sie eine gewisse Mindestgröße überschritten haben. Um diese zu erreichen, muß ein bestimmter Betrag an freier Enthalpie, eine sogenannte *Keimbildungsarbeit*, aufgewendet werden¹. Je größer die Keimbildungsarbeit ist, desto kleiner wird bekannte Theorien zufolge die Keimbildungsgeschwindigkeit².

Bei der Berechnung der Keimbildungsarbeit in Hochpolymeren kann man nicht von kugelförmigen Kriställchen ausgehen, wie man es näherungsweise bei niedermolekularen Stoffen tut; wegen der Kettenstruktur der Moleküle muß man vielmehr im einfachsten Fall zylinderförmige Kriställchen betrachten. Für den Aufwand an freier Enthalpie zur Bildung eines solchen Kriställchens aus q Kettenstücken mit jeweils ζ monomeren Einheiten (siehe Abb. 1) wird gewöhnlich die Beziehung

$$G_{o,\zeta} = -\overline{\Delta G^0} q \zeta + 2 q \sigma_e + c \zeta \sqrt{q} \sigma_t \quad (1)$$

angegeben⁵. $\overline{\Delta G^0}$ ist die im Mittel auf eine monomere Einheit entfallende Änderung der freien Enthalpie beim Schmelzen eines Kristalles, der so

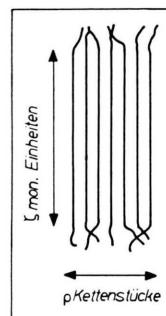


Abb. 1. Querschnitt eines zylinderförmigen Kristallkeimes aus hochpolymeren Molekülen.

groß ist, daß Oberflächeneffekte keine Rolle spielen; σ_e und σ_t stellen die Oberflächenspannung je monomerer Einheit an der Grund- bzw. an der Mantelfläche des Zylinders dar; c ist eine geometrische Konstante, die dadurch bestimmt ist, daß $c \zeta \sqrt{q}$ die Zahl der monomeren Einheiten an der Mantelfläche angibt. Die gesuchte Keimbildungsarbeit G^* ist durch den Sattelpunkt der Fläche, die $G_{o,\zeta}$ als Funktion von q und ζ darstellt, gegeben. Es gilt

$$G^* = 2 c^2 \sigma_t^2 \sigma_e / (\overline{\Delta G^0})^2. \quad (2)$$

¹ R. BECKER u. W. DÖRING, Ann. Phys., Lpz. **24**, 719 [1935].

² Wegen weiterer Literaturzitate siehe die Arbeiten von BUCKLE³ und ZACHMANN⁴.

³ E. R. BUCKLE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **261**, 189 [1961].

⁴ H. G. ZACHMANN, Fortschr. Hochpolym.-Forsch. **3**, 581 [1964].

⁵ Siehe z. B. L. MANDELKERN, Soc. Plastics Engrs. J. **15**, Nr. 1 [1959].



Bei der Aufstellung von Gl. (1) wurde vorausgesetzt, daß die Änderung der freien Enthalpie beim Einbau einer monomeren Einheit in den Kristall, $-\Delta G^0$, immer gleich dem oben definierten Durchschnittswert $-\overline{\Delta G^0}$ ist⁶. Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen, müssen wir berücksichtigen, daß sich die Entropie von hochpolymeren Stoffen allgemein aus drei Anteilen zusammensetzt: erstens aus der Konformationsentropie S_k , die daher rührt, daß das einzelne Molekül eine Vielzahl von Konformationen einnehmen kann; zweitens aus der Schwingungsentropie S_s , die den Schwingungen der einzelnen monomeren Einheiten um ihre zur jeweiligen Konformation gehörenden Ruhelagen Rechnung trägt sowie auch die Schwingungen der einzelnen Atome berücksichtigt; und drittens aus der Translationsentropie S_t , die von der Bewegung eines jeden Moleküls als ganzes herrührt. Alle diese drei Anteile ändern sich beim Schmelzen bzw. Kristallisieren. Für die Änderung der freien Enthalpie beim Übertritt einer monomeren Einheit aus der Schmelze in den Kristall kann man daher schreiben

$$-\Delta G^0 = -\Delta H^0 + T(\Delta S_k^0 + \Delta S_s^0 + \Delta S_t^0). \quad (3)$$

Betrachten wir nun die einzelnen Beiträge zu $-\Delta G^0$, so ergibt sich folgendes:

1. Die Änderung der Enthalpie $-\Delta H^0$ und des Schwingungsanteils der Entropie $-\Delta S_s^0$ bei der Kristallisation einer monomeren Einheit kann man in erster Näherung den im Durchschnitt auf eine monomere Einheit entfallenden Änderungen $-\Delta H^0$ bzw. $-\Delta S_s^0$ gleichsetzen.

2. Die Änderung der Konformationsentropie bei der Kristallisation einer monomeren Einheit, $-\Delta S_k^0$, hängt, wie in einer früher erschienenen Arbeit⁷ gezeigt wurde, von den näheren Bedingungen der Kristallisation ab. Wenn die einzelnen monomeren Einheiten in derselben Reihenfolge, wie sie im Molekül liegen, kristallisieren, ohne daß davon irgendwelche nichtkristallinen Kettenteile mit festliegenden Enden betroffen werden (vgl. Abb. 2 a), so ist $-\Delta S_k^0$ gleich der im Durchschnitt auf eine Einheit entfallenden Änderung $-\overline{\Delta S_k^0}$. Für diese wurde die Beziehung

$$-\overline{\Delta S_k^0} = -k \ln \frac{\gamma-1}{e} = -k\beta \quad (4)$$

⁶ ΔG^0 , ΔH^0 usw. sollen die Änderung der entsprechenden thermodynamischen Größe beim Schmelzen angeben. Bei Betrachtung der Kristallisation müssen sie daher mit einem negativen Vorzeichen versehen werden.

⁷ H. G. ZACHMANN, Z. Naturforsch. **19a**, 1397 [1964].

erhalten, in der k die BOLTZMANNsche Konstante und γ die Koordinationszahl des der Betrachtung zugrunde gelegten Flüssigkeitsgitters darstellen⁸. Wenn dagegen z. B. eine monomere Einheit, die am Ende eines aus einem Kristall herausragenden Moleküls

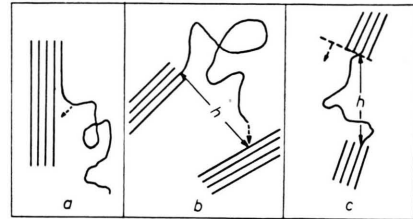


Abb. 2. Verschiedene Möglichkeiten für den Übertritt einer monomeren Einheit von der Schmelze in einen Kristall.

liegt, in irgendeinen Kristallit eingebaut wird (vgl. Abb. 2 b), so ändert sich die Konformationsentropie um

$$-\Delta S_k^e(N, h) = -k \left[\frac{3}{2} \ln N + \frac{3 \alpha h^2}{2 l^2 N} - \ln \frac{\alpha^{3/2} V}{l^3} - \ln \left(\frac{3}{2 \pi} \right)^{3/2} \right]. \quad (5)$$

Dabei ist N die Zahl der monomeren Einheiten und h der Abstand der Endpunkte des nichtkristallinen Kettenstückes, wie es nach Kristallisation der betrachteten Einheit vorliegt; l steht für die Länge eines „statistischen Fadenelementes“, α für die Zahl der monomeren Einheiten eines solchen Fadenelementes und V für das Volumen einer Zelle des Flüssigkeitsgitters. ΔS_k^e ist bedeutend größer als ΔS_k^0 , weil durch das Festlegen des Moleküls die Zahl der Konformationen des gesamten nichtkristallinen Kettenstückes wesentlich verringert wird. Bei der Kristallisation einer monomeren Einheit eines zwischen zwei Kristalliten eingespannten Kettenstückes (vgl. Abb. 2 c), wird schließlich

$$-\Delta S_k^0 = -k \left\{ \beta - \frac{3}{2} \ln \frac{N+1}{N} + \frac{3 \alpha h^2}{2 l^2 N(N+1)} \cdot \left[1 - \frac{N(\overline{\Delta h})^2}{h^2} + \frac{2 N \overline{\Delta h}}{h} \right] \right\}. \quad (6)$$

$\overline{\Delta h}$ gibt die Abstandsänderung der Endpunkte des

⁸ Die Gln. (4) bis (6) sind mit den Gln. (10) bis (12) der oben zitierten Arbeit identisch. Es treten nur einige Bezeichnungsunterschiede auf. Die früher mit ΔS_1 bezeichnete Änderung der Konformationsentropie beim Schmelzen einer Einheit nennen wir jetzt ΔS_k^0 bzw. ΔS_k^e .

Kettenstückes bei der Kristallisation der betrachteten Einheit an ^{8a}.

3. Die Translationsentropie kann man meistens gegenüber den anderen Entropieanteilen vernachlässigen. In bestimmten Fällen aber, wie z. B. bei der Bildung eines Keimes aus vielen Molekülen, die völlig in der Schmelze liegen, kann auch sie einen nennenswerten Beitrag liefern, der dann gesondert berechnet werden muß.

Wir sehen hiermit, daß die oben erwähnte, den Gl. (1) und (2) zugrunde liegende Voraussetzung $\Delta G^0 = \overline{\Delta G}^0$ keinesfalls allgemein zutrifft. Man muß daher unter Berücksichtigung der von Fall zu Fall verschiedenen Verhältnisse verbesserte Beziehungen für die Berechnung der Keimbildungsarbeit ableiten. Im vorliegenden I. Teil der Arbeit soll das für die folgenden zwei Fälle getan werden, bei denen vorwiegend die Konformationsentropie nichtkristalliner Kettenteile mit in Kristallen festliegenden Enden zu besonderen Effekten führt:

- a) die Bildung eines Büschelkeimes aus Molekülen, die zum Teil bereits in andere Kristallite eingebaut sind (vgl. Abb. 3), und
- b) die Bildung von Faltkeimen mit heraushängenden nichtkristallinen Kettenschlaufen (vgl. Abb. 6).

Es wird sich zeigen, daß durch die hier erstmals berücksichtigte Konformationsbeschränkung der Kettenteile in den nichtkristallinen Bereichen beträchtliche Änderungen der bisherigen Beziehung Gl. (2) für die Keimbildungsarbeit bewirkt werden. Diese Änderungen haben wesentliche Konsequenzen für das Problem der Kettenfaltung und des Entstehens von morphologischen Strukturen.

Im später erscheinenden II. Teil der Arbeit wird die Bildung von Büschelkeimen aus Molekülen, die vollständig in der Schmelze liegen, untersucht. Dabei muß auch der von der Translationsbewegung der Moleküle herrührende Beitrag zur Entropie berücksichtigt werden.

^{8a} Bei der Ableitung der Gleichungen wurde vorausgesetzt, daß die einzelnen Zellen des Flüssigkeitsgitters jeweils durch eine monomere Einheit eines Moleküls besetzt sind ⁷. Im allgemeinen wird man aber wohl davon ausgehen müssen, daß die in den einzelnen Zellen liegenden Molekülteile jeweils aus mehreren monomeren Einheiten bestehen; man kann diese Molekülteile etwa als „statistische Einheiten“

A. Berechnung der Keimbildungsarbeit

1. Allgemeines

Wir leiten als erstes einen Ausdruck für den Aufwand an freier Enthalpie zur Bildung eines Kriställchens aus Q Kettenstücken von jeweils ζ monomeren Einheiten ab (siehe z. B. Abb. 1). Wir numerieren hierzu die einzelnen monomeren Einheiten im Keim von 1 bis $Q\zeta$ durch und bezeichnen die Änderung der freien Enthalpie, die beim Einbau der i -ten Einheit in den Kristallkeim auftritt, mit $-\Delta G^{0i}$. Der Aufwand an freier Enthalpie zur Bildung des betrachteten Kriställchens beträgt dann

$$G_{Q,\zeta} = - \sum_{i=1}^{Q\zeta} \Delta G^{0i} + 2 Q \sigma_e + c \zeta \sqrt{Q} \sigma_t. \quad (7)$$

Der erste Ausdruck in Gl. (7) gibt den Gewinn an freier Enthalpie infolge der Kristallisation wieder, die beiden anderen den Arbeitsaufwand zur Bildung der Oberfläche. Gl. (7) geht in Gl. (1) über, wenn man alle ΔG^{0i} gleich $\overline{\Delta G}^0$ setzt, wie es dort vorausgesetzt wurde.

Abweichungen der ΔG^{0i} von $\overline{\Delta G}^0$ sind bei den in dieser Arbeit untersuchten Fällen, wie oben erwähnt, im wesentlichen auf Effekte in der Konformationsentropie zurückzuführen. Man kann daher mit Hilfe von Gl. (3) ansetzen

$$\Delta G^{0i} = \overline{\Delta G}^0 - T (\Delta S_k^{0i} - \overline{\Delta S}_k^0), \quad (8)$$

wobei $-\Delta S_k^{0i}$ für die tatsächlich auftretende Änderung der Konformationsentropie beim Kristallisieren der i -ten monomeren Einheit steht und $-\overline{\Delta S}_k^0$ für die im Durchschnitt auf eine monomere Einheit entfallende Änderung. Aus Gl. (7) und Gl. (8) folgt

$$G_{Q,\zeta} = - Q \zeta \overline{\Delta G}^0 + \sum_{i=1}^{Q\zeta} T (\Delta S_k^{0i} - \overline{\Delta S}_k^0) + 2 Q \sigma_e + c \zeta \sqrt{Q} \sigma_t. \quad (9)$$

Bei der Anwendung dieser Gleichung müssen die $-\Delta S_k^{0i}$ -Werte von Fall zu Fall einzeln ausgerechnet werden, was im folgenden für die eingangs erwähnten Keimtypen durchgeführt werden soll.

ten“ bezeichnen. Dieser Umstand ändert nichts Grundsätzliches an unseren Ergebnissen. Man muß bei der Anwendung der Gl. (4) bis (6) lediglich berücksichtigen, daß sich dann die Größen ΔS_k^0 und ΔS_k^e auf das Aufschmelzen einer statistischen Einheit beziehen und N die Zahl der statistischen Einheiten angibt.

2. Bildung eines Büschelkeimes aus Molekülen, die zum Teil bereits in andere Kristallite eingebaut sind

Wir nehmen an, daß sich in der Schmelze bereits einige Kriställchen gebildet haben, aus denen die nichtkristallisierten Enden der Moleküle herausragen. Aus diesen soll sich nun ein weiterer Keim bilden, so wie das in Abb. 3 bzw., falls alle Moleküle aus einem einzigen Kristallit stammen, in Abb. 4 angedeutet ist.

Zur Berechnung der Keimbildungsarbeit wollen wir voraussetzen, daß der zylinderförmige Keim auf folgende Weise entsteht: Als erstes soll sich seine Grundfläche ausbilden, danach soll von der Grundfläche aus die Kristallisation in Richtung der freien Kettenenden (Pfeil a in Abb. 3) fortschreiten.

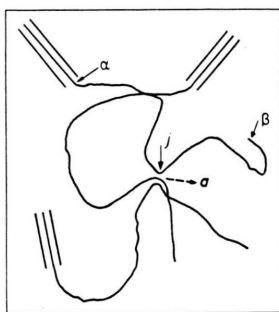


Abb. 3. Bildung eines Büschelkeimes aus Molekülteilen, die aus verschiedenen, bereits vorhandenen Kristalliten herausragen. a gibt die Wachstumsrichtung des Keimes an.

Zur Bildung der Grundfläche des Keimes muß von jedem der q Moleküle, die zum Keim beitragen, jeweils eine monomere Einheit kristallisieren. Wir betrachten als Beispiel die in Abb. 3 mit j bezeichnete Einheit. Bei der Kristallisation dieser Einheit wird das vorher frei bewegliche Ende des zwischen j und α liegenden Kettenstückes, das aus N monomeren Einheiten bestehen möge, im Abstand h vom Anfangspunkt festgelegt. Die Konformationsentropie dieses Kettenstückes ändert sich daher um die durch Gl. (5) gegebene Größe $-\Delta S_k^e(N, h)$, während die Konformationsentropie des zwischen j und β liegenden Molekülteils unverändert bleibt. Für die Kristallisation jener Einheit gilt daher

$$-\Delta S_k^0 = -\Delta S_k^e(N, h). \quad (10)$$

Nimmt man nun an, daß N und h für alle q Moleküle gleich sind, so ist die Änderung der Konformationsentropie bei der Bildung der Grundfläche des Keimes durch $-q \Delta S_k^e$ gegeben. Schreitet die Kri-

stallisation im Anschluß an die Ausbildung der Grundfläche in Richtung auf das freie Kettenende fort, so ist die Änderung der Konformationsentropie bei der Kristallisation einer monomeren Einheit jeweils durch den Durchschnittswert $-\overline{\Delta S_k^0}$ gege-

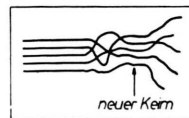


Abb. 4. Bildung eines Büschelkeimes aus Molekülteilen, die aus einem bereits vorhandenen Kristallit herausragen.

ben, weil das kristallisierende Kettenstück mit freiem Ende keinerlei Koformationsbeschränkung aufweist.

Für den Aufwand an freier Enthalpie zur Bildung eines Kriställchens aus q Kettenstücken von jeweils ζ monomeren Einheiten erhält man somit

$$\begin{aligned} G_{e,\zeta} &= -q \zeta \overline{\Delta G^0} + q T (\Delta S_k^e - \overline{\Delta S_k^0}) \\ &\quad + 2 q \sigma_e + c \zeta \sqrt{q} \sigma_t \quad (11) \\ &= q \zeta \overline{\Delta G^0} + 2 q [\sigma_e + \frac{1}{2} T (\Delta S_k^e - \overline{\Delta S_k^0})] \\ &\quad + c \zeta \sqrt{q} \sigma_t. \end{aligned}$$

Diese Beziehung unterscheidet sich von Gl. (1) durch das additive Glied $q T (\Delta S_k^e - \overline{\Delta S_k^0})$, das wie eine zusätzliche Oberflächenspannung

$$\sigma_e' = \frac{1}{2} T (\Delta S_k^e - \overline{\Delta S_k^0}) \quad (12)$$

wirkt. Man kann somit die Keimbildungsarbeit mit Hilfe der alten Beziehung Gl. (2) bestimmen, wenn man dort σ_e durch $\sigma_e + \sigma_e'$ ersetzt. Es ergibt sich

$$G^* = \frac{2 c^2 \sigma_t^2 [\sigma_e + \frac{1}{2} T (\Delta S_k^e - \overline{\Delta S_k^0})]}{(\Delta G^0)^2}. \quad (13)$$

ΔS_k^e wurde unter Zugrundelegung eines Flüssigkeitsgitters der Koordinationszahl 12 mit Hilfe von Gl. (5) berechnet. Abb. 5 gibt die erhaltenen Werte als Funktion von N für verschiedene Fadenendenabstände h wieder. Die strichpunktierte Linie stellt die im Durchschnitt auf eine monomere Einheit entfallende Änderung der Konformationsentropie $\overline{\Delta S_k^0}$ dar. Um den Einfluß des zusätzlichen Entropiegliedes auf die Keimbildungsarbeit besser abschätzen zu können, ist auf der rechten Seite des Diagramms als Ordinate der Ausdruck $\sigma_e' = \frac{1}{2} T (\Delta S_k^e - \overline{\Delta S_k^0})$ in erg/cm² aufgetragen. Die Zahlenwerte wurden dabei unter der Annahme berechnet, daß die Temperatur 400 °K beträgt und der Abstand der Molekülketten im Kristall gleich 5 Å ist.

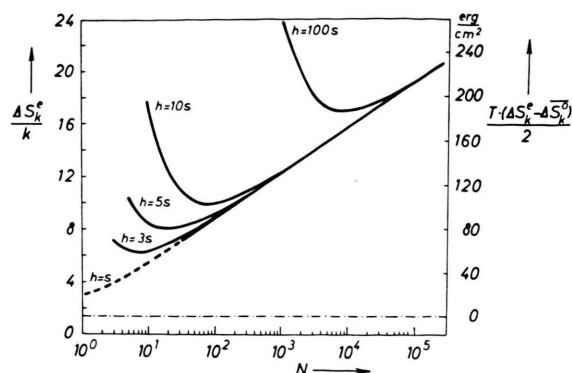


Abb. 5. Änderung der Konformationsentropie beim Freiwerden des einen Endes eines nichtkristallinen Kettenstückes. N ist die Zahl der monomeren Einheiten dieses Kettenstückes, h der Abstand der Endpunkte und s die Länge einer monomeren Einheit. Die strichpunktierte Linie gibt den Durchschnittswert $\overline{\Delta S_k^0}$ an.

Den hier durchgeführten Rechnungen liegt die eingangs erwähnte Annahme zugrunde, daß das Kristallwachstum nach Ausbildung der Grundfläche des Keimes in Richtung auf die freien Kettenenden fortschreitet. Bei dem als nächstes zu betrachtenden Wachstum in Richtung auf die gebundenen Kettenenden, also entgegengesetzt zur Richtung a in Abb. 3, müssen die ΔS_k^{0i} über Gl. (6) berechnet werden. Wie in einer früheren Arbeit⁷ gezeigt wurde, hängen sie dann von den geometrischen Verhältnissen ab und können größer oder kleiner als ΔS_k^0 sein. Der Ausdruck für $G_{0,z}$ wird daher sehr kompliziert und kann hier nicht untersucht werden. Man kann aber allgemein zeigen, daß die dann auftretende Keimbildungsarbeit nicht geringer wird als für einen in Richtung auf das freie Ende wachsenden Keim, dessen Grundfläche sich bei entsprechenden kleineren N und h Werten, also weiter links in Abb. 3, ausgebildet hat. Mit Gl. (13) erfassen wir daher durch Variation von N und h auf alle Fälle auch den für die Kristallisation günstigsten Fall der kleinsten Keimbildungsarbeit.

3. Bildung eines Faltkeimes mit heraushängenden Ketten-schlaufen

Die aus einem Faltkeim heraushängenden Schlaufen können entweder an unmittelbar benachbarten Kettenstücken im Kristall enden (siehe Abb. 6 b) oder an voneinander weiter entfernten (siehe Abb. 6 c).

Um die Änderung der Konformationsentropie beim Einbau einer monomeren Einheit in einen Falt-

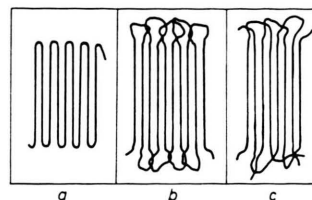


Abb. 6. Verschiedene Faltkeimtypen: a) Keim mit idealen Kettenfalten; b) Keim mit heraushängenden Schlaufen, die an jeweils benachbarten Kettenstücken im Kristall enden; c) Keim mit heraushängenden Schlaufen, die an nichtbenachbarten Kettenstücken im Kristall enden.

keim zu berechnen, muß man zwei Fälle unterscheiden:

1. Die monomere Einheit folgt unmittelbar auf eine bereits an den Keim ankristallisierte Einheit (siehe Abb. 7 a). Wie in der Einleitung ausgeführt, gilt dann

$$-\Delta S_k^{0i} = -\overline{\Delta S_k^0}. \quad (14)$$

und es tritt kein Beitrag zum zusätzlichen Entropieglied in Gl. (9) auf.

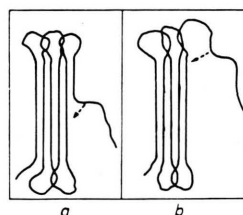


Abb. 7. Verschiedene Möglichkeiten beim Einbau einer monomeren Einheit in einen Faltkeim mit heraushängenden Schlaufen.

2. Die monomere Einheit wird unter Ausbildung einer Schlaufe in den Keim eingebaut (siehe Abb. 7 b). In diesem Fall wird das vorher freie Ende eines Kettenstückes festgelegt und man muß daher ansetzen

$$-\Delta S_k^{0i} = -\Delta S_k^e(N, h), \quad (15)$$

wobei $-\Delta S_k^e(N, h)$ durch Gl. (5) gegeben ist. N ist die Zahl der monomeren Einheiten einer Schlaufe und h der Abstand der Schlaufenendpunkte.

Der zweite Fall mit einer vom Durchschnittswert $\overline{\Delta S_k^0}$ abweichenden Entropieänderung wird bei einem Keim aus q Kettenstücken angenähert^{8b} q -mal auftreten. Nimmt man der Einfachheit halber an,

^{8b} Genau genommen wird der Fall q -mal auftreten, wenn a die Zahl der Moleküle angibt, die den Keim aufbauen. Da ein Faltkeim aber nur aus einigen wenigen Molekülen besteht, kann man in erster Näherung q vernachlässigen.

daß N und h für alle Schlaufen gleich sind, so erhält man daher für den Aufwand an freier Enthalpie bei der Bildung eines Faltkeimes

$$G_{0,z} = -\varrho \zeta \overline{\Delta G^0} + \varrho T (\Delta S_k^e - \overline{\Delta S_k^0}) + 2 \varrho \sigma_e + c \zeta \sqrt{\varrho} \sigma_t.$$

Die Keimbildungsarbeit ergibt sich daraus zu

$$G^* = \frac{2 c^2 \sigma_t [\sigma_e + \frac{1}{2} T (\Delta S_k^e - \overline{\Delta S_k^0})]}{(\overline{\Delta G^0})^2}. \quad (17)$$

Die N - und h -Abhängigkeit von ΔS_k^e kann aus Abb. 5 entnommen werden.

Die Gln. (16) und (17) stimmen formal mit den Gln. (11) und (13) überein, die für die Bildung eines Büschelkeimes aus Molekülen, die auch in anderen Kristalliten liegen, abgeleitet wurden. Bei einem solchen Büschelkeim wirken die zwischen den Kristalliten eingespannten Kettenstücke wie eine zusätzliche Oberflächenspannung, bei den hier betrachteten Faltkeimen tun das die Kettenschlaufen.

B. Diskussion

1. Abhängigkeit der Keimbildungsarbeit von der Struktur des entstehenden kristallin-amorphen Gefüges

a) Faltkeim

Die Keimbildungsarbeit eines Faltkeimes mit herabhängenden Schlaufen hängt Gl. (17) zufolge von der Zahl der monomeren Einheiten eine Schlaufe N und dem Abstand der Schlaufenendpunkte h ab. Zu jedem Abstand h gibt es, wie Abb. 5 zeigt, einen optimalen N -Wert, für den ΔS_k^e und damit auch die Keimbildungsarbeit G^* ein Minimum wird. Dieses Minimum liegt desto tiefer, je kleiner h ist.

In Abb. 4 sind auch die Ergebnisse für $h = s$ eingezeichnet (s ist die Länge einer monomeren Einheit). Die Bedingungen $h = s$ und $N = 1$ entsprechen etwa einem Keim, bei dem die Schlaufen zu idealen Falten (siehe Abb. 6 a) entartet sind. Die für einen solchen Keim erhaltenen Resultate kann man aber kaum noch als richtig ansehen, weil das von uns verwendete Verfahren zur Berechnung der Entropie wegen des zugrunde gelegten Segmentmodells⁷ für Kettenstücke mit wenigen monomeren Einheiten und

kurzen Fadenendenabständen versagt. Der entsprechende Kurventeil ist daher in Abb. 5 gestrichelt eingezeichnet. Der Aufwand an freier Enthalpie zur Bildung einer idealen Falte wird in Wirklichkeit größer sein als hier berechnet, was folgende Gründe hat:

1. Eine möglichst kurze Falte besteht im Realfall nicht aus einer, sondern mindestens aus 3 monomeren Einheiten⁹, die in bestimmter Weise angeordnet sein müssen.

2. Die monomeren Einheiten befinden sich in einer solchen Falte in energetisch ungünstigen Lagen. Zur Bildung einer Falte aus möglichst wenigen monomeren Einheiten muß daher eine nennenswerte Enthalpie aufgewendet werden, was bei längeren Schlaufen nicht oder nur in weit geringerem Maße erforderlich ist¹⁰.

Diese Ausführungen zeigen, daß sich die Frage nach dem optimalen Keim, also dem Keim mit der geringsten Keimbildungsarbeit, mit Hilfe der bisher angestellten Rechnungen noch nicht genau beantworten läßt. Es steht nur fest, daß bei diesem Keim h höchstens einige s betragen wird. Ob aber die Keimbildungsarbeit bei einem Keim mit *idealen Falten* am kleinsten ist, oder bei einem mit *kurzen Schlaufen*, die eventuell jeweils erst am zweit- oder drittnächsten Kettenstück im Kristall enden, ist noch nicht geklärt.

b) Büschelkeim aus Molekülen, die auch in anderen Kristalliten liegen

Bei einem Büschelkeim aus Molekülteilen, die aus anderen Kristalliten herausragen, hängt die Keimbildungsarbeit, Gl. (13) zufolge, von der Zahl der monomeren Einheiten N und dem Fadenendenabstand h der zwischen den Kristalliten liegenden nichtkristallinen Kettenstücke ab. Für die weitere Diskussion kann man zwei Grenzfälle unterscheiden:

1. Die den neuen Keim aufbauenden Moleküle stammen alle aus verschiedenen Kristalliten, wie das in Abb. 3 vorausgesetzt wurde. Die Abstände h sind dann für die einzelnen Moleküle verschieden groß; im Mittel liegt aber h wohl mindestens in der Größenordnung von $100 s$, weil der neue Keim sich nicht gleichzeitig in der Nähe von allen Kristalliten befinden kann. Dem Abstand $h = 100 s$ entspricht

⁹ A. KELLER, Kolloid-Z. u. Z. Polym. **197**, 98 [1964].

¹⁰ Enthalpieänderungen in den nichtkristallinen Bereichen haben wir bei unseren Rechnungen gemäß der in der Einleitung aufgestellten Voraussetzung $\Delta H^0 = \overline{\Delta H^0}$ vernachlässigt.

nach Abb. 5 eine zusätzliche Oberflächenspannung von über 200 erg/cm². Diese bedingt eine relativ große Erhöhung der Keimbildungsarbeit.

2. Die den neuen Keim aufbauenden Moleküle stammen alle vom gleichen Kristallit (Abb. 4). Nimmt man an, daß sich zwischen dem alten Kristall und dem neuen Keim eine nichtkristalline Schicht von der Dicke $h = 10$ s ausbildet¹¹, so beträgt die zusätzliche Oberflächenspannung Abb. 5 zufolge etwa 120 erg/cm². Die Keimbildungsarbeit wird hier zwar kleiner als im ersten Fall, sie bleibt aber immer noch größer als für den in Abschnitt a diskutierten, optimalen Faltkeim.

Es zeigt sich also, daß die Keimbildungsarbeit in jedem der beiden Fälle relativ hoch ist, weil h nicht so klein wie bei einem Faltkeim werden kann. Können daher die bereits vorhandenen Kristalle aus irgendeinem Grund nicht in Kettenrichtung weiterwachsen, so werden die aus ihnen herausragenden Molekülteile vermutlich keine neuen Keime bilden. Sie können mit einem geringeren Aufwand an freier Enthalpie unter Umfaltung an die Kristalle, mit denen sie bereits verbunden sind, anwachsen.

PETERLIN, FISCHER und REINHOLD¹² sowie HUGGINS¹³ haben einige thermodynamische Gründe dafür angegeben, daß die Kristalle aus hochpolymeren Stoffen in Kettenrichtung nur bis zum Erreichen einer bestimmten kritischen Größe wachsen können. Nach Erreichung dieser Größe müssen, den genannten Autoren zufolge, jeweils bestimmte Molekülschwingungen entkoppelt¹² bzw. Verdrillungsspannungen in den Ketten¹³ aufgehoben werden. Ob dies durch eine Umfaltung der Ketten oder durch jeweilige Ausbildung eines nichtkristallinen Bereiches, wie er in Abb. 4 angedeutet ist, geschieht, bleibt in den oben zitierten Arbeiten offen. Die von uns erhaltenen Ergebnisse sprechen nun sehr zugunsten einer Umfaltung und stellen somit eine sinnvolle Ergänzung der Theorien von HUGGINS sowie PETERLIN, FISCHER und REINHOLD dar.

2. Keimbildung und breiter Schmelzbereich

In einer früher erschienenen Arbeit⁷ wurde gezeigt, daß die zwischen den Kristalliten liegenden nichtkristallinen Kettenteile bzw. die aus den Kristallen herausragenden Kettenschlaufen bei jeder

Temperatur eine bestimmte Gleichgewichtslänge besitzen. Durch Zunahme dieser Länge mit steigender Temperatur entsteht ein breiter Schmelzbereich. Es erhebt sich nun die Frage, wie diese Gleichgewichtslänge mit der bei der Keimbildung entstehenden optimalen Länge zusammenhängt.

Am einfachsten lassen sich die Verhältnisse bei Faltkeimen mit heraushängenden Schlaufen überblicken. Die für die Keimbildung optimale Schlaufenlänge ist jeweils durch das Minimum der entsprechenden Kurve in Abb. 5, also durch die Bedingung

$$\frac{\partial \Delta S_k^e(N, h)}{\partial N} = 0 \quad (18)$$

gegeben. Ist der Faltkeim seitlich so weit gewachsen, daß der Einfluß der Oberflächenspannung an der Mantelfläche vernachlässigt werden kann, so gilt⁷ für die Temperatur, bei der sich Schlaufen einer bestimmten Länge mit dem Kristall im Gleichgewicht befinden,

$$T_{gl} = \overline{\Delta H^0} / \Delta S^0. \quad (19)$$

$\overline{\Delta H^0}$ und ΔS^0 sind die Änderungen der Enthalpie bzw. der Entropie beim Aufschmelzen einer monomeren Einheit zugunsten der Schlaufe. Für den Konformationsanteil von ΔS^0 kann man nun setzen

$$\begin{aligned} \Delta S_k^0 &= \Delta S_k^e(N, h) - \Delta S_k^e(N+1, h) + k\beta \\ &= - \frac{\partial \Delta S_k^e(N, h)}{\partial N} + k\beta. \end{aligned} \quad (20)$$

Besitzt der durch Kettenfaltung entstandene Kristall die durch Gl. (18) bestimmte optimale Schlaufenlänge, so wird Gl. (20) zufolge

$$\Delta S_k^0 = k\beta = \overline{\Delta S_k^0}, \quad (21)$$

und man erhält als Gleichgewichtstemperatur T_{gl} den thermodynamischen Schmelzpunkt $T_s = \overline{\Delta H^0} / \overline{\Delta S^0}$. Bei Berücksichtigung der früher mitgeteilten Ergebnisse⁷ folgt daraus, daß die für die Keimbildung optimale Länge der Schlaufen größer ist als die Gleichgewichtslänge, die an den seitlich ausgewachsenen Kristallen bei der Kristallisationstemperatur auftreten müßte. Nach Überschreitung der kritischen Keimgröße wird daher noch ein entsprechendes Kristallwachstum in Richtung der Ketten auf Kosten der Schlaufen einsetzen.

¹¹ Die Annahme von dünneren Schichten dürfte, wenn man Keimbildungsarbeiten berechnen will, sinnlos sein, da man dann eher von einer Weiterkristallisation als von der Bildung eines neuen Keimes sprechen müßte.

¹² A. PETERLIN, E. W. FISCHER u. C. REINHOLD, J. Chem. Phys. **37**, 1403 [1962].

¹³ M. L. HUGGINS, J. Polymer Sci. **50**, 65 [1961].

Bei Büschelkeimen aus Molekülen, die auch in anderen Kristalliten liegen (Abb. 3 und 4), werden die Verhältnisse komplizierter als bei den Faltlamellen. Dort ändert sich nämlich bei einer Kristallisation in Kettenrichtung auch der Abstand h der Endpunkte der nichtkristallinen Kettenstücke. Wir wollen daher

die dort auftretenden Verhältnisse nicht weiter diskutieren.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. A. STUART für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit sowie für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

Der Einfluß der Substituenten auf die Austauschwechselwirkung der Elektronen in DPPH-Derivaten

F. LAMBERT und G. KLAGES

Physikalisches Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforschg. **20 a**, 726—729 [1965]; eingegangen am 9. März 1965)

Bei 20 °C werden ESR-Spektren einiger DPPH-Derivate in Abhängigkeit von der Konzentration in Chloroform aufgenommen. Die Spektren sind bei Konzentrationen um 10^{-3} Mol/l identisch, jedoch sind die Konzentrationen verschieden, bei denen die Hyperfeinauflösung verschwindet. Aus diesen Konzentrationen und den Abständen zweier benachbarter Hyperfeinkomponenten ergeben sich die Austauschfrequenzen. Sie werden bei gleicher Spinzahl in der Volumeneinheit über die mit Chlor substituierten Präparate zu Substanzen mit angelagerten tertiären Butylgruppen hin kleiner. Diese Abnahme kann nicht allein durch die Verminderung des Diffusionskoeffizienten mit zunehmendem Radikalvolumen erklärt werden; sie wird vielmehr zusätzlich mit einer Verminderung der für einen Spinaustausch günstigen gegenseitigen Moleküllagen in Zusammenhang gebracht. Daneben kann die Abschirmung durch den Substituenten die Wechselwirkungsmöglichkeit des einsamen Elektrons mit Nachbarn herabsetzen.

Für das Resonanzverhalten des Elektronenspins in einem freien Radikal ist nicht nur die Wechselwirkung mit Kernspins maßgebend, die sich in der Linienbreite und der Hyperfeinstruktur des Spektrums zeigt, sondern bei höheren Radikalkonzentrationen auch die Austauschwechselwirkung. So beobachtete HAUSSER¹ bei in Äthanol gelöstem 1,3-Bisdiphenyl-2-phenylallyl ein Verschwinden der Hyperfeinstruktur beim Erhöhen der Proben-temperatur. Auf Grund ähnlicher Temperaturmessungen bestimmten PAKE und TUTTLE² die Austauschfrequenz von DPPH in Toluol, wobei diese für die Temperatur, bei der die Hyperfeinstruktur verschwindet, gleich dem halben Frequenzabstand zweier Hyperfeinkomponenten gesetzt wurde³. Man kann daraus die Austauschfrequenz für andere Temperaturen berechnen, wenn man die Gültigkeit des STOKESSchen Gesetzes für die Diffusion der Radikale in der Flüssigkeit voraussetzt. Aus dielektrischen Messungen⁴ ist aber bekannt, daß diese Beziehung im mole-

kularen Bereich nur angenähert erfüllt ist. Zur Umrechnung auf andere Konzentrationen benötigt man dagegen nur die Proportionalität zwischen Konzentration, d. h. Radikal-Begegnungen, und Austauschfrequenz, eine Voraussetzung, die bei kleinen Konzentrationen sicher erfüllt ist.

Sollen die Austauschkräfte verschiedener Radikale miteinander verglichen werden, so ist es daher vorteilhaft, die ESR-Spektren nicht bei fester Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur, sondern umgekehrt bei fester Temperatur in Abhängigkeit von der Konzentration aufzunehmen. Das dann nur notwendige Umrechnen auf gleiche Konzentration bei konstanter Temperatur vermeidet die Anwendung des STOKESSchen Gesetzes.

Die Untersuchung eines unterschiedlichen Austauschverhaltens ist besonders einfach bei Stoffgruppen, deren ESR-Spektren in verdünnter Lösung identisch sind. Hier ist der Vergleich unmittelbar möglich, weil man für die Konzentrationen, bei denen

¹ K. H. HAUSSER, Z. Naturforschg. **14 a**, 425 [1959].

² G. E. PAKE u. T. R. TUTTLE, Phys. Rev. Letters **3**, 423 [1959].

³ Siehe auch J. G. POWLES u. M. H. MOSLEY, Proc. Phys. Soc., London **78**, 370 [1961]. — D. KIVELSON, J. Chem. Phys. **33**, 1094 [1960].

⁴ H. HASE, Z. Naturforschg. **8 a**, 695 [1953]. — R. D. NELSON JR. u. C. P. SMYTH, J. Phys. Chem. **68**, 2704 [1964].