

**Caractérisation de Structures de Fibres de Cellulose Régénérée par l'Étude Détaillée de Leurs Diagrammes de Diffraction de Rayons X et par Divers Traitements de Gonflement. I. Étude Détaillée des Diagrammes de Diffraction de Rayons X de Fibres et de Feuilles d'Hydrate de Cellulose**

S. G. LEFÉBVRE,\* A. C. LUDÉ, et M. LARTICLE, *Centre de Recherches, Union Chimique Belge, Division Fabelta, † Tubize, Belgique*

**Synopsis**

The authors have designed different experimental devices for the realization of strictly monochromatic diagrams of orientated samples, the fully automatic recording of numerous radial tracings thereof, and the careful analysis of their components. Because of the difficulty of interpretation of high tenacity rayons diagrams (due to poor resolution of peaks and the occurrence of cellulose IV) preliminary experiments have been carried out, with (a) particular examination of rayons containing no cellulose IV, (b) application of moderate swelling treatments causing a sharpening of diffraction peaks, (c) x-ray examination of planar-oriented cellulose samples giving "simplified" diagrams when irradiated under particular conditions. The information obtained from these experiments establishes the occurrence of a noncrystalline anisotropic part in regenerated cellulose fibers. There is a twofold orientation of the "amorphous" background in regenerated cellulose sheets. This is in favor of the occurrence of doubly anisotropic "pseudo-amorphous" parts whose structure is of a paracrystalline type with superimposed dislocations. On the basis of different observations made on photometric tracings, a nonsubjective method is suggested for the individual evaluation of  $A_0$ ,  $A_3 + A_4$  of cellulose II, (002) and  $(101 + 10\bar{1})$  of cellulose IV, pseudo-amorphous and amorphous components in regenerated cellulose diagrams. Individual orientation factors may be defined and measured for the components.

**I. INTRODUCTION**

La caractérisation par les diagrammes de rayons X de diverses rayones du même type correspondant à des conditions de fabrication légèrement différentes ou l'étude des modifications parfois minimales subies par ces fils

\* Actuellement: Professeur à la Faculté Polytechnique de Mons. Département Génie Chimique.

† La partie de ce travail concernant la diffraction de rayons X a été effectuée au laboratoire de Physique Interne des Matériaux de la Faculté Polytechnique de Mons. dirigé par le Professeur G. A. Homés.

lors de traitements légers, exigent des conditions expérimentales beaucoup plus élaborées que celles utilisées lors de la comparaison de produits d'origines diverses ou lors de l'étude des transformations de réseaux consécutives à des réactions telles que la mercerisation, l'acétylation, etc. Les différences à déceler sur les diagrammes sont en effet beaucoup plus faibles. Au cours de travaux où de tels problèmes se sont posés, nous avons réalisé un équipement permettant de garantir une bonne précision et une bonne reproductibilité des données de rayons X. Les éléments essentiels de cet équipement sont une caméra monochromatique sous vide, un photomètre automatique, un dispositif d'étalonnage rapide des émulsions photographiques.

A partir des données expérimentales ainsi obtenues nous nous sommes efforcés d'établir une technique permettant de séparer de manière objective les différentes composantes du spectre de diffraction des rayones: diffusion amorphe, diffusion pseudo-amorphe, diffractions "cristallines," diffraction de la cellulose IV.

Nous avons pu ainsi établir notamment l'existence d'une anisotropie du fond amorphe de la cellulose II dans les produits de structure fibreuse (rayones) et dans les produits présentant une orientation planaire (cellophanes). Ce résultat était en opposition avec une opinion généralement acceptée<sup>1,2</sup> selon laquelle le fond amorphe de la cellulose ne présentait pas d'orientation. Cependant, un article assez récent de Hermans et Weidinger<sup>3</sup> indique que les derniers résultats de ces auteurs rejoignent en général nos conclusions. Toutefois comme on le verra plus loin, des divergences subsistent entre le point de vue de Hermans et Weidinger et le nôtre en ce qui concerne la forme du fond.

## II. TECHNIQUE EXPERIMENTALE

### Chambre de Diffraction

La caméra utilisée (Figures 1 et 2) comporte un monochromateur à cristal de quartz taillé et courbé (monochromateur Guinier)<sup>4,5</sup> et une chambre étanche maintenue sous vide pendant toute la pose. Le faisceau monochromatique entre dans la chambre de diffraction par une fenêtre de beryllium. Il traverse ensuite un empilement de lames minces en verre métallisé (plan des lames à peu près perpendiculaire à l'axe de courbure du quartz) du type connu sous le nom de Soller Slits. Celles dont nous avons équipé la chambre présentent la particularité d'être légèrement convergentes en direction du film. Ceci permet: (1) de bloquer la diffusion due à la traversée du beryllium; (2) d'obtenir au point de focalisation un faisceau de faible hauteur et qui présente une bonne intensité.

Le film, circulaire et plan, est perpendiculaire au faisceau émergent du monochromateur. Pour la présente étude il était placé à une distance telle que la diffraction  $A_3$  y soit focalisée ( $d = 50,7$  mm.). Dans ces conditions, les autres zones du diagramme plan ne sont pas exactement focalisées mais cela ne présente pas un gros inconvénient pour le but visé.

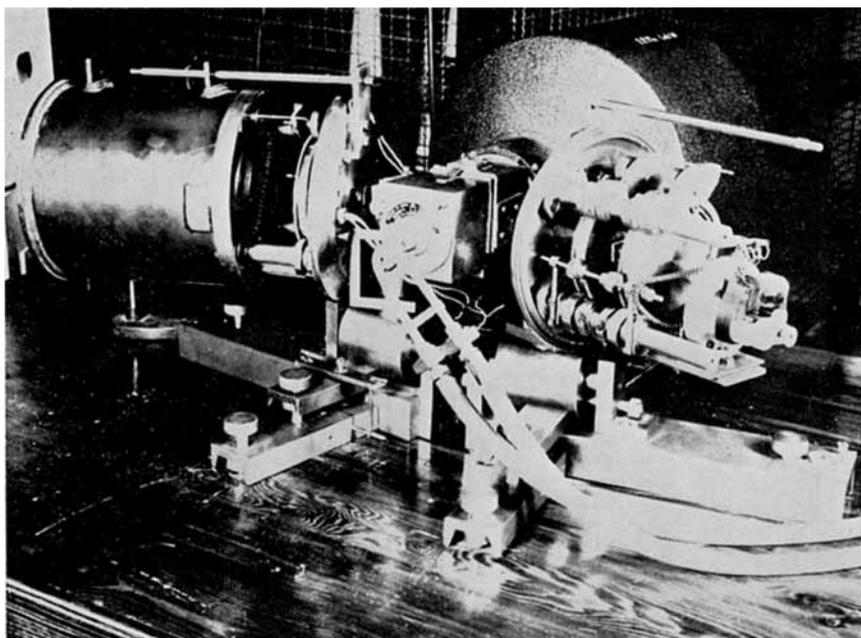


Fig. 1. Caméra spéciale pour étude de structures de hauts polymères, permettant la prise de spectres "fiber-diagrams" sous vide et en rayonnement monochromatique.

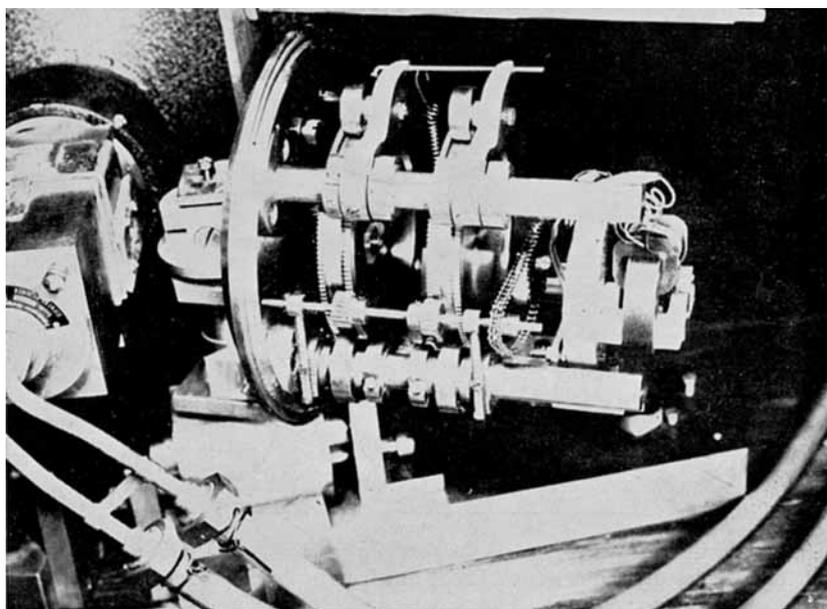


Fig. 2. Caméra. Détail.

Afin de faire disparaître l'influence de l'anisotropie du faisceau due à sa forme et à sa polarisation par le cristal de quartz, on fait tourner pendant toute la pose, en parfait synchronisme, la préparation et le film autour de l'axe du faisceau. Ce dispositif présente l'avantage de donner un diagramme strictement monochromatique du type "fiber diagram" qui se prête aussi bien aux mesures d'orientation qu'aux mesures de fond amorphe et de largeurs des raies  $A_3$  et  $A_4$ .

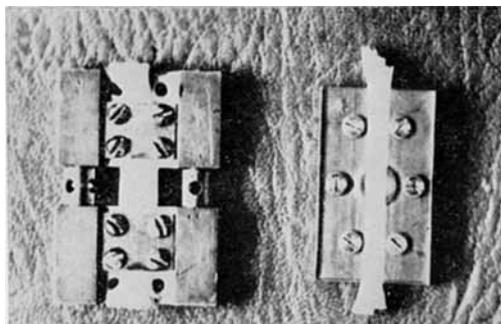


Fig. 3. Porte-échantillons pour prise de spectres de fibres: (à gauche) pour faisceau de fils sous tension ou après déformation; (à droite) pour faisceau de fils non tendus.

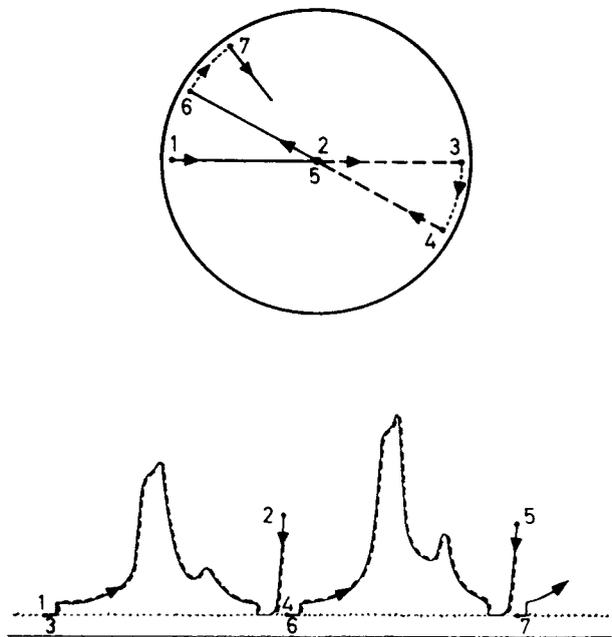


Fig. 4. Partie supérieure: schéma de l'exploration programmée d'un diagramme de fibre par le spot du photomètre. Partie inférieure: exemple d'une succession d'enregistrements photométriques obtenus lors de l'exploration du diagramme suivant les trajets 1, 2, 3, 4, 5, 6...

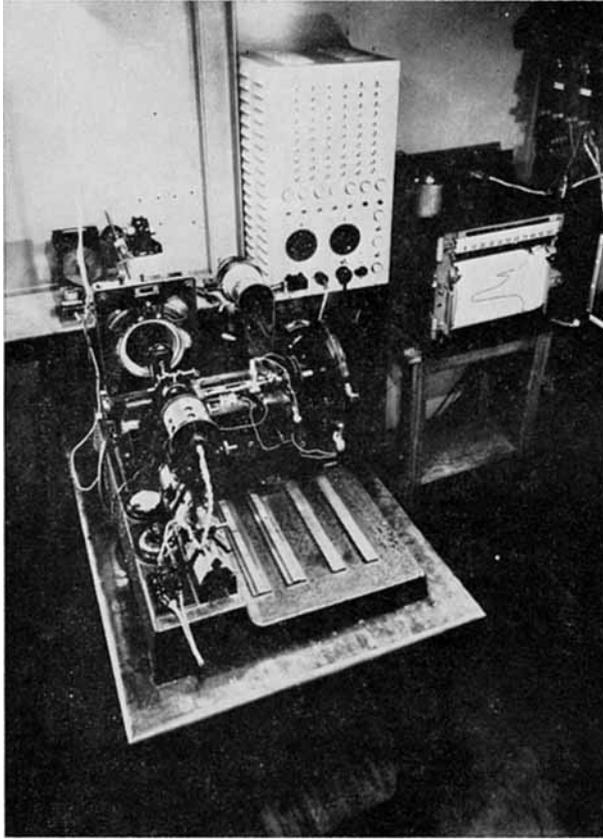


Fig. 5. Vue générale du photomètre automatique avec son tableau de commande et de programmation.

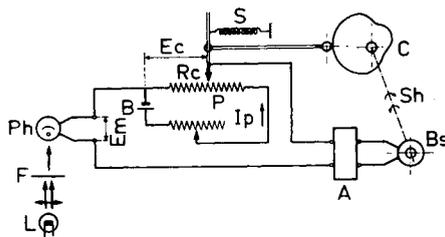


Fig. 6. Schéma du circuit de compensation permettant d'obtenir à l'enregistreur du photomètre l'indication directe des intensités de rayons X.

Un piège placé devant le film, en son centre, est garni d'une substance minérale qui donne une diffraction sous un angle  $\theta$  élevé (back-scattering). Cette diffraction sort de l'enveloppe de la caméra par une fenêtre en aluminium mince et est reçue par un tube Geiger. L'exposition est arrêtée lorsque la dose totale reçue par ce tube atteint une valeur standard. Ceci permet d'assurer une très bonne reproductibilité des conditions de pose.

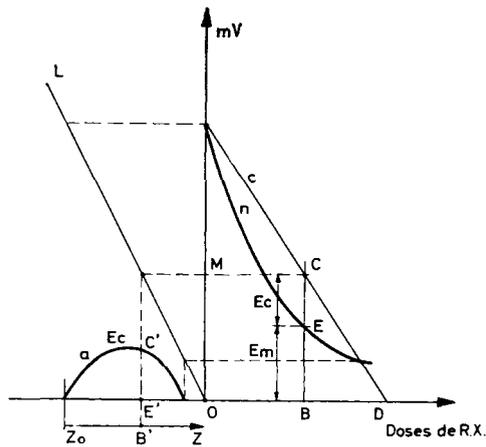


Fig. 7. Principe du dispositif de compensation:  $n$  = tension  $E_M$  engendrée par la cellule Ph en fonction de la dose de rayons X ayant noirci le film;  $a$  = tension  $E_C$  engendrée par le système de compensation (voir Fig. 6) en fonction de la position  $B'$  de la plume de l'enregistreur;  $c$  = somme des tensions correspondantes  $E_C + E_M$ . La fonction  $E_C$  est choisie de manière que  $C$  soit une droite. Lorsque le point exploré du film a reçu une dose de rayons X:  $OB$ , la déviation de l'enregistreur est  $Z_0 B'$ . Il existe entre ces deux grandeurs une relation linéaire.

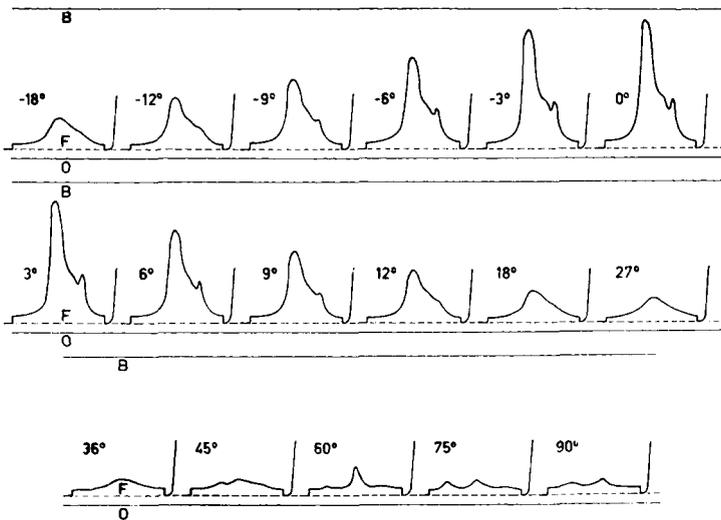


Fig. 8. Succession d'enregistrements photométriques obtenus avec le photomètre automatique à partir d'un diagramme de rayonne:  $B$  = axe correspondant à un noircissement complet du film;  $O$  = axe correspondant à une transparence complète du film;  $OF$  = déviation correspondant au voile chimique de l'émulsion. Les angles indiqués correspondent à la distance angulaire par rapport à l'équateur.

L'épaisseur du piège est telle qu'après l'avoir traversé, le faisceau incident a une intensité de l'ordre de grandeur de celle des diffractions. Il trace sur le film un point qui représente le centre exact de celui-ci permettant ainsi un centrage précis du film lors de son analyse photométrique.

Pour certaines mesures de cristallinités, nous avons utilisé le montage décrit ci-dessus. Dans d'autres cas, nous avons utilisé un film cylindrique fixe lequel a l'avantage de focaliser toutes les raies, et de permettre une exploration plus étendue du spectre vers les grands angles.

### **Préparation des Échantillons, Technique Photographique,—Étalonnage des Émulsions**

Les détails concernant ces techniques peuvent être obtenus en écrivant aux auteurs. La Figure 3 montre deux porte-échantillons utilisés pour la prise de spectres de fibres.

### **Enregistrement Photométrique des Diagrammes**

Pour tirer d'un spectre de rayonne viscosse les paramètres de structure que nous désirions obtenir, il s'est avéré nécessaire d'enregistrer les profils de noircissement sur 15 à 20 diamètres. Cela nous a conduit à construire un appareil permettant de réaliser tout-à-fait automatiquement l'exploration d'un spectre suivant un programme (nombre de diamètres explorés et espacements angulaires de ces diamètres) qui peut être choisi à volonté (Figures 4, 5, et 8).

Un dispositif correcteur à came monté dans le potentiomètre enregistreur (Figures 6 et 7) permet d'obtenir des enregistrements donnant directement les intensités diffractées. La forme de la came est fonction des caractéristiques de l'émulsion photographique utilisée.

### **III. SEPARATION DES DIFFRACTIONS "AMORPHES" ET "CRISTALLINES" SUR DIAGRAMMES ORIENTES**

Le tracé de la ligne séparant les diffractions cristallines du fond est toujours un point très délicat dans l'étude des diagrammes de hauts polymères. Il faut d'ailleurs bien se rendre compte que, par suite de la continuité qui existe entre zones dites "cristallines" et zones dites "amorphes," ce tracé ne correspond pas en général, sur le plan de la structure, à une limite physique précise. La seule chose que l'on puisse faire dans ces cas est de se fixer conventionnellement une méthode graphique qui ne soit en aucune façon en opposition avec les faits expérimentaux. Cette convention une fois fixée, il est évidemment essentiel de la respecter au cours de tous les essais qui devront faire l'objet d'une étude comparative.

Dans le cas des fibres commerciales de cellulose II le problème du tracé logique de la limite du fond est rendu particulièrement ardu par les faits suivants.

(a) Les deux diffractions les plus intenses du spectre, toutes deux à localisation équatoriale:  $A_3$  ( $10\bar{1}$ ),  $\delta \approx 4,35$  A. et  $A_4$  (002),  $\delta \approx 4,10$  A. sont trop voisines pour être complètement résolues.

(b) Les réseaux cristallins des fibres industrielles présentent presque toujours une importante imperfection géométrique qui se traduit par un sensible élargissement des raies. Cet élargissement se superpose à celui qui est dû aux petites dimensions des cristallites et va souvent jusqu'à empêcher la résolution complète de diffractions assez éloignées comme  $A_0$  (101)  $\delta = 7,35$  A. et  $A_3$  ( $10\bar{1}$ )  $\delta \approx 4,35$  A.

(c) La plupart des fibres industrielles contiennent une certaine proportion de la forme cristalline connue sous le nom de cellulose IV dont les diffractions condondues (101) et ( $10\bar{1}$ ) ( $\delta \approx 5,65$  A.) (il s'agit d'un réseau orthorhombique) se situent entre  $A_0$  et  $A_3$  de la cellulose II et comblent ainsi partiellement la vallée qui constitue le seul endroit où un repère assez précis pour le tracé de fond pourrait être trouvé.<sup>6</sup>

Compte tenu de ces difficultés, nous avons, dans le but d'apporter certaines précisions à la méthode de tracé du fond, recherché des cas particuliers où le spectre se présente d'une manière plus favorable. Comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, une meilleure résolution des diverses diffractions cristallines de la cellulose II, entr'elles et par rapport au fond amorphe, peut être obtenue dans les cas suivants: (1) rayones traitées de manières de manière à relaxer les imperfections géométriques des réseaux; (2) rayones spéciales dépourvues de cellulose IV; (3) feuilles de cellulose II (cellophane) présentant une orientation planaire.

Si plusieurs de ces conditions sont simultanément remplies, l'étude du spectre s'en trouve évidemment d'autant plus facilitée.

### Traitements Permettant de Relaxer les Imperfections Géométriques des Réseaux

En principe tout traitement de gonflement modéré suivi d'une élimination progressive de l'agent gonflant, en milieu polaire, permet à certains tronçons moléculaires se trouvant dans des positions anormales de se replacer selon le réseau idéal. On obtient donc en général un affinement sensible des raies de diffraction. Il faut bien entendu éviter de se placer dans une gamme de température trop éloignée de celle où la forme "II" est la forme stable du réseau de la cellulose.

Cependant certains agents de gonflements très actifs (les solutions de soude aux concentrations de 4-10% par exemple) provoquent en outre des modifications plus profondes de la structure: augmentation de la cristallinité<sup>7,8</sup>, désorientation importante des zones cristallines et amorphes<sup>7,8</sup>, modification de la teneur en cellulose IV.

Il faut donc, ou bien rechercher des conditions qui ne produisent qu'un affinement de raies, sans modifier sensiblement les autres caractères structuraux de la fibre, ou bien admettre de légères modifications (de cristallinité, par exemple), mais dans ce dernier cas il ne faut pas perdre de vue que le tracé de fond auquel on arrive est une indication qualitative mais non quantitative.

Après divers essais de sélection, nous avons porté notre choix sur un traitement des fibres par des solutions de chlorure de zinc, l'expérience nous

ayant montré que l'on peut obtenir par cette voie un affinement très sensible des diffractions, sans modification profonde des autres caractéristiques de la structure.

Lorsque ce traitement est répété plusieurs fois, l'affinement des raies s'accroît encore légèrement et se stabilise après 3 ou 4 traitements. La Figure 9 permet de voir l'effet de tels traitements sur les profils équatoriaux de trois rayones.

### Rayones Spéciales Dépourvues de Cellulose IV

On sait que le réseau connu sous le nom de cellulose IV est la forme thermodynamiquement stable de la cellulose régénérée aux températures égales ou supérieures à 85°C<sup>9</sup>. Il est même possible que le seuil de stabilité de la cellulose IV soit en réalité nettement plus bas (environ 40°C.).

Ceci entraîne une probabilité d'existence de cellulose IV pour tous les fils commerciaux dont la filature comporte certaines phases de régénération à chaud. Nous avons pour notre part trouvé de la cellulose IV dans tous les fils pour pneumatiques filés selon le procédé viscosé, en bain Müller.

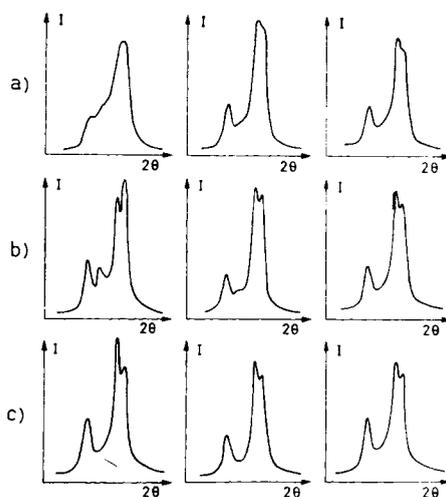


Fig. 9. Influence de traitements de gonflement sur les profils de diffraction de diverses rayones: (a) fils non traités, (b) fils traités par des solutions de chlorure de zinc, (c) fils traités par des solutions de soude à 6% en poids; (à gauche) fil pour pneumatique, riche en cellulose IV; (au milieu) fil type polynosic à faible teneur en cellulose IV; (à droite) fil obtenu par le procédé au cuivre, exempt de cellulose IV.

Cependant parmi les rayones spéciales du type "polynosic"<sup>10,11</sup> nous verrons que certaines ne laissent apparaître aucun indice de la présence de cellulose IV.

La Figure 9a montre l'aspect des profils équatoriaux d'une rayonne Supercord riche en cellulose IV, d'une fibre type polynosic qui en contient une quantité faible et d'une rayonne au cuivre qui n'en contient pas.

On remarque que les traitements de gonflement par la soude à 6% font, dans tous les fils, disparaître entièrement la forme cristalline IV.

On remarque d'autre part que le profil de la rayonne au cuivre présente avant comme après traitement d'affinement, des caractéristiques analogues à celles des profils 9c: la vallée entre,  $A_0$  et  $A_3$  a une concavité de même forme, le minimum entre  $A_0$  et  $A_3$  correspond à une même valeur de  $2\theta$ . Au contraire, dès qu'une faible quantité de cellulose IV existe, on voit que la concavité entre  $A_0$  et  $A_3$  est nettement modifiée et que le minimum se déplace sensiblement vers  $A_0$ . L'examen de ces profils permet donc de conclure que la rayonne au cuivre ne contient pas de cellulose IV.

Les observations qui précèdent permettent d'identifier et de choisir des échantillons de rayones ou de fibres qui ne contiennent pas de cellulose IV. Outre la rayonne au cuivre déjà citée nous avons constaté que certaines rayones textiles, certaines fibres du type polynosic et les fibres d'acétate saponifié en sont dépourvues.

On dispose donc ainsi de divers échantillons pour lesquels le problème du tracé du fond se présente d'une manière relativement favorable. Un traitement d'affinement de leurs raies peut encore diminuer les incertitudes. L'absence de diffraction en deçà de  $A_0$  de même que immédiatement au-delà de  $A_4$  permet de considérer que le tracé cherché se confond avec le profil photométrique dans ces régions. L'absence de cellulose IV permet d'affirmer que le tracé de fond est tangent ou à peu près tangent au profil dans la vallée entre  $A_0$  et  $A_3$  selon que le traitement d'affinement a ou n'a pas séparé complètement les pieds de ces raies.

Cependant, rien dans les éléments dont nous disposons à présent ne permet de situer l'endroit où le tracé de fond doit passer par son maximum.

La forme à adopter pour ce tracé reste donc insuffisamment connue et d'autres données expérimentales sont encore nécessaires pour la préciser.

### Éléments de la Forme du Fond Amorphe Déduite de Diagrammes de Cellulose II en Feuilles (Cellophane)

On sait<sup>12</sup> que dans les feuilles de cellulose régénérées obtenues par le procédé viscose (cellophane) les cristallites ont une double orientation préférentielle consistant: (1) en une parallélisation des directions cristallographiques  $\bar{b}$  (rangées 010 ou encore: direction des chaînes moléculaires, avec la direction du calandrage); (2) en une parallélisation des normales aux plans  $A_c$  (101) avec la perpendiculaire au plan de la feuille (Fig. 10).

Les plans (101) correspondant aux faces naturelles les plus probables et les plus étendues du cristallite de cellulose II, on peut dire, pour donner une image de la texture, que les cristallites sont "couchés" dans le plan de la feuille comme des livres sur une table, et avec leurs plus longues arêtes parallèles à la direction de calandrage (Fig. 10).

Cette orientation, si elle était idéale, permettrait d'obtenir des diagrammes de cellulose II dont le diamètre équatorial ne comporterait que les diffractions  $A_3A_4$ . Il suffirait pour cela d'irradier une feuille suivant une direction voisine de NN' (Fig. 11a). Au contraire, en irradiant une botte de

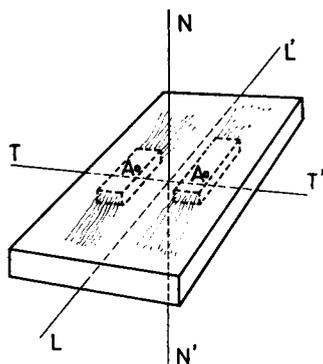


Fig. 10. Schéma de la texture d'orientation des zones cristallines dans une feuille de cellulose II: les plans réticulaires  $A_0$  sont préférentiellement orientés parallèlement au plan de la feuille.  $LL'$  = direction de l'étirage;  $TT'$  = direction transversale, dans le plan de la feuille;  $NN'$  = direction normale à la feuille.

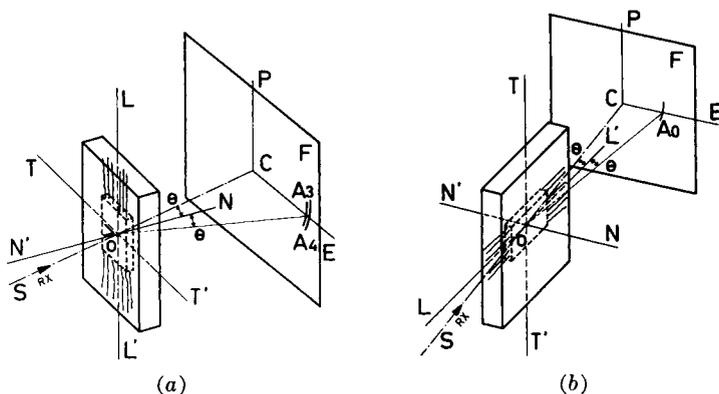


Fig. 11. Conditions d'irradiation permettant (a) de faire apparaître sur le rayon CE les diffractions  $A_3$  et  $A_4$  et d'éviter la présence de la diffraction  $A_0$ ; (b) de faire apparaître sur le rayon CE, la diffraction  $A_0$  et d'éviter la présence, sur ce rayon, des diffractions  $A_3$  et  $A_4$ . SC = faisceau primaire;  $NN'$  = normale à la feuille; F = film photographique.

feuilles "par la tranche" suivant une direction voisine de  $LL'$  (Fig. 11b), on pourrait obtenir un diagramme comportant  $A_0$  mais où  $A_3$  et  $A_4$  ne figureaient pas.

Ces deux profils "simplifiés" devraient permettre un tracé de fond assez précis, la vallée  $A_0A_3$  n'existant plus. Il est même théoriquement possible en irradiant la feuille sous un angle de  $45^\circ$  d'obtenir sur un rayon du spectre uniquement un profil de fond amorphe. En réalité, dans les produits commerciaux en feuilles de cellulose II que nous avons pu nous procurer, la double orientation des cristallites était loin de correspondre à l'orientation idéale décrite ci-dessus.

En choisissant un échantillon aussi orienté que possible nous avons pu obtenir des diagrammes où certains profils photométriques sont pratique-

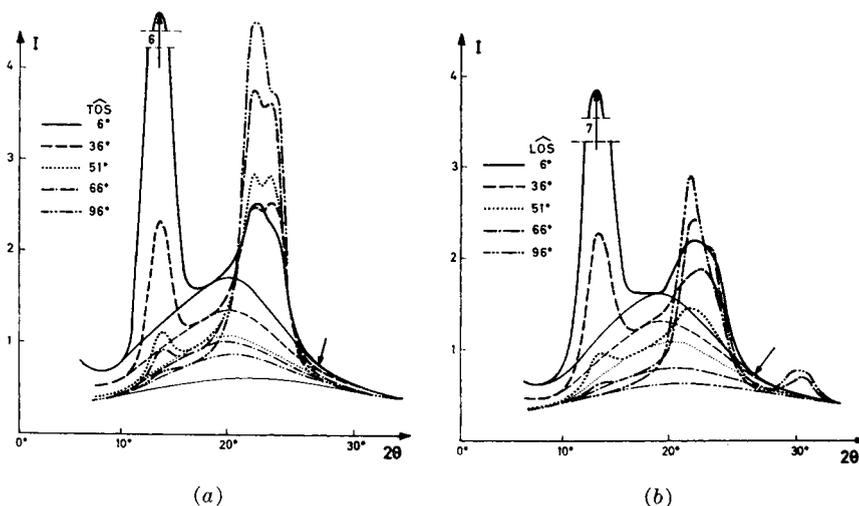


Fig. 12. Profils photométriques obtenus suivant CE: (a) dans les conditions d'irradiation de la Figure 11a (type TN), pour diverses valeurs de l'angle TOS; (b) dans les conditions d'irradiation de la Figure 11b, (type LN) pour diverses valeurs de l'angle LOS.

ment dépourvus de la raie  $A_0$ . Mais l'orientation planaire n'était pas assez parfaite pour donner des profils complètement dépourvus des diffractions  $A_3A_4$ . Cependant l'affaiblissement considérable obtenu pour  $A_3A_4$  permet, comme nous allons le voir, de se faire une idée plus précise de la forme du fond dans cette région.

Deux types d'irradiation ont été utilisés. Dans le premier type (type TN) (Fig. 11a), l'échantillon est une botte de lamelles obtenues en découpant les feuilles en bandes étroites (environ 1,0 mm.) parallèlement à la direction de calandrage. On l'irradie dans diverses directions situées dans le plan TON. Dans le deuxième type (type LN) (Fig. 11b), l'échantillon est une botte de lamelles obtenues en découpant les feuilles en bandes étroites perpendiculairement à la direction de calandrage. On l'irradie dans diverses directions situées dans le plan LON.

Un examen préalable des diagrammes de feuilles du même type ayant subi un traitement d'affinement des raies nous a montré qu'elles ne contiennent pas de cellulose IV. D'autre part, l'examen attentif du profil des raies (notamment l'examen de leur symétrie par rapport à leur angle  $2\theta$ ) montre que les pieds de  $A_0$  et de  $A_3$  ne se chevauchent pas. Cela est particulièrement visible sur les rayons LN 51°, LN 66°, TN 36°, TN 51° où l'affaiblissement des raies par rapport au fond est tel que le profil de celui-ci apparaît entre  $A_0$  et  $A_3$  sous forme d'une petite zone quasi rectiligne.

Ces deux faits autorisent donc à tracer les fonds tangents aux profils entre  $A_0$  et  $A_3$ .

L'intensité minimale de  $A_0$  sur TN 96°, TN 66°, TN 51°, LN 66°, et LN 51° d'une part, l'intensité faible de  $A_3A_4$  sur TN 6°, TN 36°, LN 6°, LN 36°, et

LN  $51^\circ$  d'autre part, permettent de tracer les fonds avec un risque minime d'erreur. Nous attirerons notamment l'attention sur deux faits significatifs.

(1) L'inclinaison de la zone plate située entre  $A_0$  et  $A_3$  sur certains profils montre que la pente du fond est encore positive à cet endroit. C'est-à-dire que le maximum se trouve nécessairement à un angle  $2\theta$  plus élevé. On peut estimer d'après ces profils la limite inférieure de la position du maximum à  $2\theta = 16.5^\circ$ . Nous verrons plus loin comment nous avons pu en obtenir une limite supérieure.

(2) Si l'on observe le niveau des profils TN à l'endroit marqué d'une flèche on voit que ce niveau descend lorsque l'intensité de  $A_3A_4$  augmente. On constaterait évidemment l'effet inverse si ce niveau dépendait du "ped" de la diffraction  $A_4$ . Il est donc indiscutable que ce niveau est essentiellement régi par la hauteur du fond amorphe ce qui autorise l'assimilation de cette zone du profil à la forme du fond et les extrapolations telles qu'elles sont réalisées aux Figures 12a et 12b.

#### *Les "Zones Pseudo-amorphes"*

Ces observations permettent donc d'apporter des précisions à la forme du fond amorphe de la cellulose II. Mais simultanément elles font apparaître d'autres faits importants. (1) Le fond amorphe de la cellulose II obéit à une répartition dans l'espace qui est essentiellement anisotrope. (2) Cette répartition ne correspond pas seulement à un renforcement équatorial dû à une orientation uniaxiale des chaînes moléculaires. Elle est également fonction de l'existence éventuelle d'une orientation planaire des cristallites.

Dans un tel cas, il existe une double anisotropie de la répartition de l'intensité du fond et l'on constate que toute conditions d'irradiation qui donne une intensité importante de  $A_0$  donne également et dans la même direction, une intensité importante du fond amorphe. Cela indique donc l'existence d'une corrélation entre la disposition des plans  $A_0$  dans les cristallites et celle des périodicités approximatives de densité électronique qui sont à l'origine de cette partie du "fond amorphe." Cette double anisotropie exclut l'hypothèse d'un état gazo-cristallin des zones "amorphes" (état où le désordre réside essentiellement en une disposition azimutale quelconque des chaînes moléculaires autour de leur axe). Elle apporte au contraire une preuve expérimentale directe en faveur des conclusions de Kitaigorodskii et Tsvankin<sup>13,14</sup> concernant la disposition quasi parallèle des plans de glucose dans les zones imparfaitement organisées.

Les présents résultats précisent en outre qu'il y a quasi identité entre la direction moyenne des plans de glucose dans ces zones et leur direction dans les zones "cristallines." C'est la preuve d'une continuité de structure existant entre zones "cristallines" et zones moins organisées. Cependant il paraît difficile de croire, comme les auteurs cités plus haut, que ces diverses zones ne peuvent être distinguées et que le background et les diffractions discrètes doivent être attribuées respectivement à la diffraction monodi-

mensionnelle et aux diffractions bidimensionnelles des mêmes zones ordonnées mais imparfaites. En effet, l'étude photométrique de nombreux diagrammes de fibres de cellulose II nous a permis de constater que la loi de répartition azimutale de l'intensité du background n'est pas liée d'une manière univoque à l'orientation "cristalline" et qu'il est même possible, dans un échantillon donné, de faire varier le rapport de ces deux orientations grâce à des traitements de gonflement ou à des étirages à sec.

Ces deux aspects de la diffraction peuvent donc difficilement être attribués aux mêmes éléments de la structure.

La Figure 13 donne un essai de représentation schématique d'une coupe dans une zone "cristalline" parfaite et d'une coupe dans une zone non cristalline.

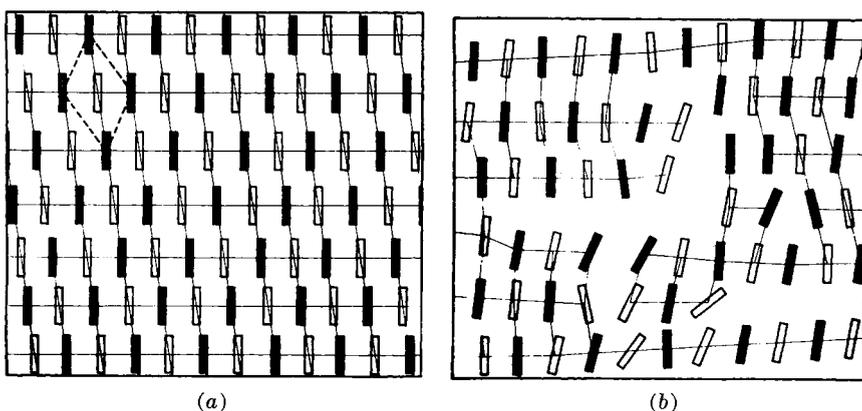


Fig. 13. (a) Disposition schématique des projections des anneaux de glucose sur un plan (010) dans une zone de cellulose II présentant une organisation cristalline parfaite. (Les rectangles blancs correspondent aux chaînes moléculaires qui, dans le réseau de Meyer et Misch, sont décalées par rapport aux autres de  $10,3/7$  A.); (b) disposition proposée des anneaux de glucose dans la coupe transversale d'une zone "pseudo-amorphe" de cellulose II.

La structure que nous proposons pour celle-ci, est en accord qualitatif avec l'ensemble des diagrammes de diffraction que nous avons obtenus. On peut la considérer comme consistant en une disposition paracristalline<sup>15</sup> présentant des perturbations de deuxième espèce (pas d'ordre à grande distance) et compliquée en outre par l'existence de dislocations—coins (type Taylor) qui entraînent l'existence, dans le réseau, de vides anisotropes de petites dimensions. Il faut en outre considérer que les chaînes moléculaires sont rectilignes dans les zones du type A et y sont liées par un ordre axial rigoureux. Dans les zones B au contraire, les chaînes sont affectées de courbures progressives respectant l'ordre transversal à petite distance mais suffisantes pour faire disparaître l'ordre longitudinal. Nous appellerons "zones pseudo-amorphes" les zones du type B.

*Existence de Zones Complètement Amorphes*

Lorsqu'on enregistre le profil photométrique de l'intensité diffractée suivant le rayon CP du film pour toutes les irradiations TN 6°, TN 36°, TN 51°, TN 66°, et TN 96°, on obtient des courbes (fig. 14) comportant un fond auquel se superposent les diffractions (020) + (021) et (131) + (031) + (130). On constate que les fonds sont exactement superposables.

D'autre part si l'on examine les profils des Figures 12a et 12b relatifs aux rayons CE, on constate les faits suivants.

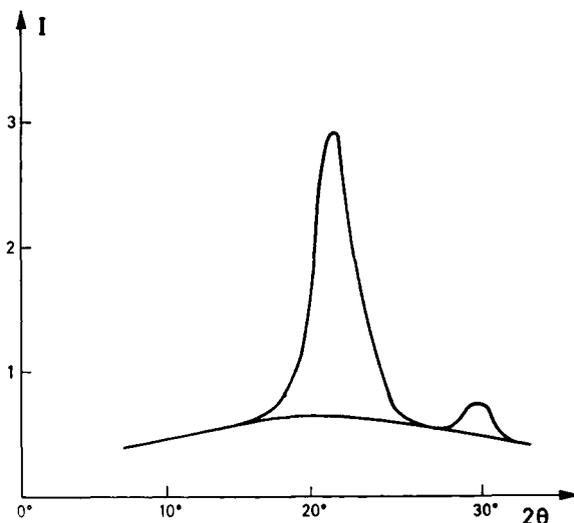


Fig. 14. Profil photométrique obtenu sur les rayons CP dans tous les cas d'irradiation schématisés aux figures 11a et 11b. Le tracé de fond correspond à la diffusion amorphe isotrope.

(1) Tous les profils des fonds ont un départ commun dans la région des  $2\theta$  élevés ( $2\theta = 30^\circ$ ).

(2) Pour les conditions d'irradiation où  $A_0$  est faible, tous les fonds ont également un départ commun dans le région des  $2\theta$  petits ( $2\theta = 7^\circ$ ).

(3) Ces points de départ communs coïncident avec ceux du fond que l'on obtient par tracé du profil relatif au rayon CP.

(4) L'anomalie qui se présente pour les irradiations LN 36°, LN 6°, TN 36°, et TN 6° dont les fonds ne se raccordent pas aux autres dans la zone des  $2\theta$  petits, est attribuable à la présence d'une diffusion centrale extrêmement intense (dont l'amorce est visible sur les enregistrements) et qui correspond à la grande période constituée par l'empilement des cristallites dans le plan de la feuille. Il est donc permis de penser que, même dans ces cas, les fonds réels, soustraction faite de la contribution de la diffusion centrale, se raccordent également aux autres.

(5) Il semble dès lors que tous les tracés de fond relatifs à toutes les conditions d'irradiation correspondent, à peu de chose près, à la superposi-

tion d'un fond parfaitement isotrope (celui que l'on trouve sur les rayons CP et qui est tracé à la Figure 14) et d'un fond à répartition anisotrope qui garde toujours à peu près la même forme et est de hauteur presque nulle pour les  $2\theta$  petits (de l'ordre de  $7^\circ$ ) et les  $2\theta$  élevés (de l'ordre de  $30^\circ$ ).

En résumé, ces constatations amènent à conclure que la diffusion de fond de la cellulose comporte deux composantes: (a) une composante très nettement anisotrope qui se situe sur une étendue angulaire réduite avec (sur film plan) une intensité maximum, au delà de  $2\theta = 17^\circ$ , qui correspond à l'existence de zones relativement organisées; (b) une composante isotrope qui couvre toute l'étendue angulaire du spectre et dont le maximum se situe aux environs de  $2\theta = 19,5^\circ$ .

La question qui devrait être résolue ultérieurement est de savoir si cette composante isotrope peut être considérée comme constituant une partie de la diffusion par les zones pseudo-amorphes ou si, au contraire, elle correspond à la diffusion totale par certaines zones complètement amorphes.

*Recherche Expérimentale d'une Limite Supérieure pour l'Emplacement du Maximum du Fond Pseudo-amorphe*

L'examen des profils obtenus par irradiation de feuilles de cellophane nous a montré, entr'autres choses, que le maximum du fond doit se situer au delà de  $2\theta = 16,5^\circ$ . Nous avons obtenu de la manière suivante une indication sur l'existence d'une limite supérieure.

A partir des profils photométriques d'une série de rayons situés à  $0^\circ$ ,  $3^\circ$ ,  $6^\circ$ ,  $9^\circ$ ,  $12^\circ$ , et  $18^\circ$  de l'équateur du diagramme d'une rayonne dépourvue de cellulose IV et ayant subi un traitement d'affinement de raies, on trace divers profils de fond compatibles avec les observations citées plus haut mais en choisissant pour chacun d'eux une position différente du maximum. Les positions choisies s'échelonnent entre  $2\theta = 17^\circ$  et  $2\theta = 24^\circ$ .

On mesure entre le profil photométrique et chacun des fonds ainsi tracés les hauteurs à niveau des raies  $A_3$  et  $A_4$ , et l'on en calcule le rapport. Pour les rayons voisins de l'équateur où les intensités de  $A_3$  et  $A_4$  sont très importantes par rapport au fond, la modification de la position du maximum de celui-ci n'entraîne qu'une modification minime de ce rapport (de 1,08 à 1,10, par exemple). Mais pour les rayons voisins de  $\alpha = 12^\circ$ , là où  $A_3$  et  $A_4$  sont encore très distincts mais déjà peu intenses alors que le fond—moins anisotrope—a encore une intensité appréciable, divers tracés du fond donnent pour le rapport  $A_3/A_4$  des valeurs très nettement diverses (par exemple, de 1,10 à 1,70) (Fig. 15).

Si l'on admet que le rapport d'intensité  $A_3/A_4$  n'a aucune raison de varier en fonction de l'angle azimutal (sauf bien entendu lorsqu'une autre diffraction telle que 021 intervient—mais ce n'est pas le cas de  $0^\circ$  à  $20^\circ$  pour une rayonne bien orientée), on peut considérer comme le plus probable le tracé pour lequel le rapport  $A_3/A_4$  est constant pour tous les azimuts compris entre  $0^\circ$  et  $18^\circ$ , et à peu près égal à 1,10.

On peut voir, surtout en observant les profils voisins de  $18^\circ$  que cela implique un tracé de fond dont l'ordonnée est sensiblement plus haute en

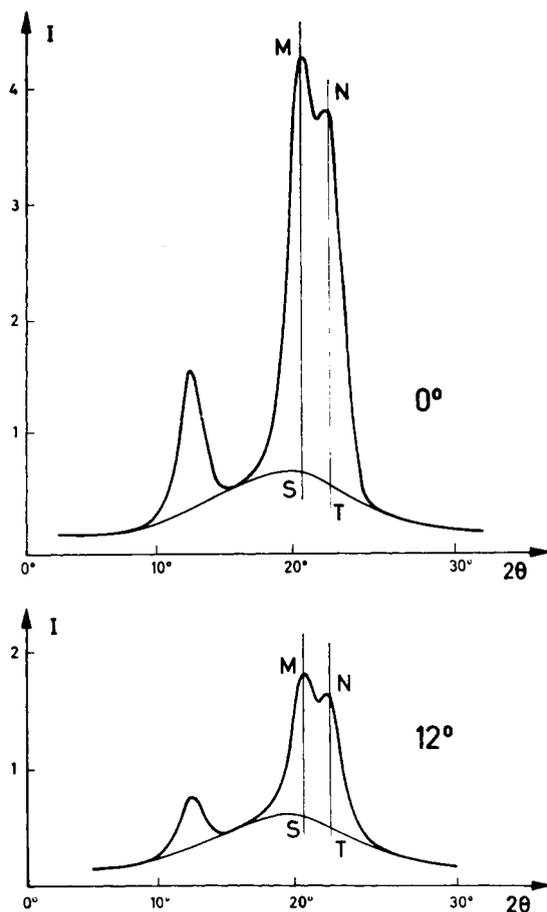


Fig. 15. Profils photométriques d'un diagramme de rayonne sans cellulose IV à l'équateur et à  $12^\circ$  de l'équateur. Le tracé de fond réel est tel que le rapport  $MS/NT$  (c'est-à-dire  $A_3/A_4$ ) soit égal à 1,1, tant à  $12^\circ$  qu'à l'équateur.

$A_4$  que en  $A_3$ . On peut donc en déduire que le maximum du fond doit se situer à un  $2\theta$  inférieur à celui de  $A_3$ , c'est-à-dire à  $2\theta = 20.2^\circ$ .

L'existence de cette limite supérieure et l'existence de la limite inférieure déduite des diagrammes de cellophane permettent donc d'établir que, sur film plan et avec le dispositif d'irradiation que nous utilisons, le maximum du fond se situe entre  $2\theta = 17^\circ$  et  $2\theta = 20.2^\circ$ . Nous choisissons pour nos tracés un maximum situé à  $2\theta = 18.5^\circ$ .

A l'aide de cette nouvelle indication les tracés de fond des diagrammes de cellophane peuvent être retouchés et précisés. A partir des formes ainsi définies nous avons tracé des réseaux de courbes donnant avec divers facteurs d'échelle des profils de fond isotrope (Fig. 16a) et des profils de fond pseudo-amorphe (Fig. 16b). En combinant par addition graphique des profils isotrope et pseudo-amorphe correspondant à divers facteurs d'échelle

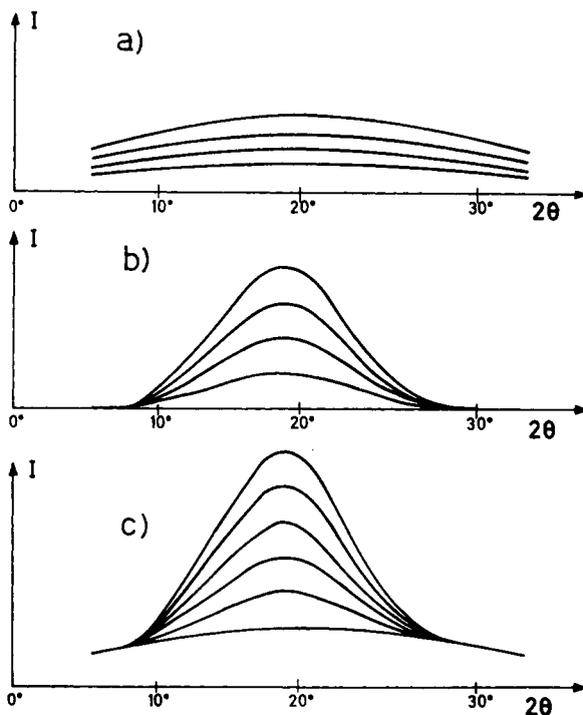


Fig. 16. Exemple de réseaux de courbes utilisés pour le tracé des fonds sur les profils photométriques: (a) fond isotrope à différents facteurs d'échelle; (b) fond non isotrope (pseudo-amorphe) à différents facteurs d'échelle; (c) superposition d'un profil isotrope donné à des profils de fond non isotrope correspondant à divers facteurs d'échelle.

on peut tracer sur calque des réseaux de courbes (Fig. 16c) qui donnent un ensemble de profils possibles pour le fond global. En superposant ces réseaux avec les profils photométriques obtenus on fait facilement un choix du profil convenable.

#### Rayonnes Contenant de la Cellulose IV

Lorsque la rayonne à étudier contient de la cellulose IV, le fond de la vallée comprise entre  $A_0$  et  $A_3$  est masqué par la présence de la diffraction  $(101 + 10\bar{1})$  de cette forme cristalline. On ne dispose donc plus de ce point de repère pour le tracé correct du fond. Cela constitue une grosse difficulté qui ne peut pas en général être résolue par voie directe étant donné que les situations respectives des raies  $A_0$ ,  $A_3$  et  $(101 + 10\bar{1})$  de la cellulose IV, se prêtent très mal à leur résolution graphique.

Il était cependant très important de parvenir à résoudre ce problème car, de sa solution, dépend la possibilité de mesurer avec une précision suffisante les orientations cristallines, les orientations pseudo-amorphes et les teneurs relatives en cellulose IV des fils à haute ténacité.

Nous pensons y être arrivés, comme cela sera exposé ci-après, en faisant

appel à l'existence de rapports constants entre certaines hauteurs de diffractons cristallines.

*Rapports des Hauteurs de Diffractions  $A_3$  et  $A_4$*

Il est bien connu<sup>16</sup> que l'intensité de la diffraction  $A_0$  de la cellulose II présente par rapport à celles de  $A_3$  et  $A_4$  d'importantes variations d'une rayonne à une autre. Ceci s'explique d'ailleurs très logiquement par la structure très anisotrope du cristal, par l'écartement progressif des "feuillets  $A_0$ " dans les zones de transition et enfin par le rôle que joue l'hydratation. Les mesures d'intensités faites à niveau de  $A_0$  ne peuvent donc être d'aucun secours.

Certains auteurs ont exprimé l'avis que le rapport  $A_3/A_4$  dans les rayones est aussi très variable. Cependant nos mesures ne confirment pas ce point de vue. Contrairement à Kast<sup>17</sup> notamment, nous n'avons pas observé de variation sensible du rapport  $A_3/A_4$  en fonction de l'étirage à sec des fils de rayonne.

Sur des diagrammes relatifs à diverses rayones dépouves de cellulose IV, nous avons déterminé les rapports  $K_R = H_{RA_3}/H_{RA_4}$  des hauteurs des raies  $A_3$  et  $A_4$  au dessus du fond pseudo-amorphe tracé comme nous l'avons indiqué plus haut et nous trouvons un rapport approximativement constant même pour des types de fils très divers: rayonne textile, Bemberg, polynosic. Il se situe entre 1,07 et 1,10 pour le dispositif expérimental que nous utilisons.

Ce même rapport est valable pour les fils traités par des solutions de  $ZnCl_2$ . Mais il ne l'est plus lorsque l'on traite par des solutions de soude de concentrations supérieures à 2%: dans ce cas il se situe aux environs de 1,20.

Pour préciser la signification du rapport  $K_R = H_{RA_3}/H_{RA_4}$  auquel il vient d'être fait allusion, nous ferons les remarques suivantes.

(1) Pour réaliser une mesure suffisamment précise de ce rapport, il est indispensable de situer avec grand soin sur l'enregistrement photométrique du diagramme, les deux endroits correspondant aux centres des raies  $A_3$  et  $A_4$ . On peut en principe y arriver en partant des valeurs de  $2\theta$  trouvées dans la littérature. Mais il est bon d'attirer l'attention sur le fait que l'exactitude de certaines données, qui en général suffit pour beaucoup de problèmes, se révèle insuffisante dans le cas présent. Par exemple, on constate que les valeurs  $2\theta = 20, 2^\circ (20^\circ 12')$  pour  $A_3$  et  $2\theta = 21,4^\circ (21^\circ 24')$  pour  $A_4$  utilisées par Hermans et Weidinger<sup>3</sup> ne permettent pas de trouver un accord satisfaisant entre la valeur calculée et la valeur observée de l'écart angulaire  $2\theta$  qui sépare  $A_3$  de  $A_4$ . Cet écart angulaire peut être mesuré avec une bonne précision sur des diagrammes à raies très affinées et nous en trouvons une valeur de  $1^\circ 48' \pm 5'$ , ce qui est nettement différent de la valeur  $21^\circ 24' - 20^\circ 12' = 1^\circ 12'$  que l'on peut tirer des  $2\theta$  cités plus haut. Notre mesure est au contraire en bon accord avec celle que l'on peut déduire des données de Mann et collaborateurs<sup>18</sup> qui donnent pour  $A_3$ :  $2\theta = 20^\circ 10'$  et pour  $A_4$ :  $2\theta = 22^\circ 0'$  (écart:  $1^\circ 50'$ ). Ces valeurs absolues

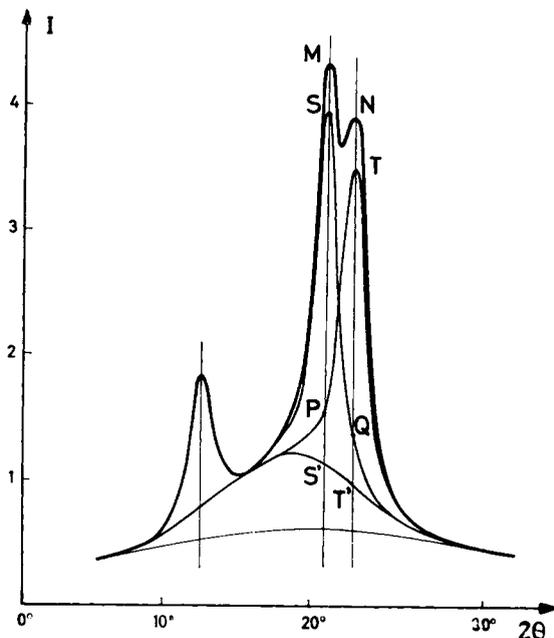


Fig. 17. Profil photométrique équatorial d'une rayonne dépourvue de cellulose IV, après affinement de raies. Les profils de diffractions  $A_3$  et  $A_4$  ont été tracés avec précision par une série d'essais et de contrôle successifs de manière à permettre la détermination du rapport des hauteurs  $H_{RA_3}$  ( $S'M$ )/ $H_{RA_4}$ .  $= H_{PA_3}$ ;  $S'S = H_{RA_3}$ ;  $S'P = h_{RA_3}$ ;  $T'N = H_{PA_4}$ ,  $T'T = H_{RA_4}$ ;  $T'Q = h_{RA_4}$ .

d'angles de diffraction sont également en accord avec celles que nous avons trouvées sur des diagrammes à raies très affinées et nous les avons adoptées pour la détermination des hauteurs  $H_{RA_3}$  et  $H_{RA_4}$ .

(2) Les hauteurs de profils  $H_{PA_3}$  et  $H_{PA_4}$  mesurées au dessus du fond pseudo-amorphe pour  $2\theta$  de  $A_3$  et  $2\theta$  de  $A_4$  ne sont pas exactement proportionnelles aux hauteurs réelles  $H_{RA_3}$  et  $H_{RA_4}$  de ces raies. En effet (voir Fig. 17), on peut écrire:

$$H_{PA_3} = H_{RA_3} + h_{RA_4} \quad (1)$$

$$H_{PA_4} = H_{RA_4} + h_{RA_3} \quad (2)$$

où  $h_{RA_3}$  et  $h_{RA_4}$  sont les hauteurs des profils réels de  $A_3$  et de  $A_4$ , respectivement, pour  $2\theta = 2\theta_{A_4}$  et pour  $2\theta = 2\theta_{A_3}$ . Par examen des tracés des profils  $A_3$  et  $A_4$  pour une série de fils très divers nous avons été amenés à conclure que pour des échantillons donnant les raies les plus fines,  $h_R$  correspond à environ 10% de  $H_R$  tandis que pour les échantillons de fils commerciaux donnant les raies les plus larges  $h_R$  correspond à environ 20% de  $H_R$ . En partant des égalités (1) et (2) et moyennant une approximation qui n'entraîne qu'une erreur inférieure à 1% sur la valeur du rapport réel:  $K_R = H_{RA_3}/H_{RA_4}$ , on peut établir les relations suivantes:

$$K_R \approx (K_P - 0,10)/(1 - 0,10 K_P) \quad (3)$$

dans le cas où les raies sont les plus fines, et

$$K_R \approx (K_P - 0,20)/(1 - 0,20 K_P) \quad (4)$$

dans le cas où les raies sont les plus larges.

Dans ces relations,  $K_P$  représente le rapport mesuré sur le profil photométrique:

$$K_P = H_{PA_3}/H_{PA_4}$$

Sur le graphique de la Figure 18 ont été tracées deux droites représentant les relations (3) et (4) ci-dessus. Elles définissent entr'elles une zone où l'on doit trouver la valeur  $K_R$  du rapport réel  $H_{RA_3}/H_{RA_4}$  correspondant à une valeur mesurée  $K_P$ . On remarque que pour une valeur mesurée du rapport  $K_P$  l'incertitude sur la valeur de  $K_R$ , due à ce que la largeur des raies n'est pas connue, ne dépasse pas  $\pm 2\%$ . On peut donc considérer qu'une mesure de  $K_P$  permet, à l'aide du graphique de la Figure 18 de déterminer  $K_R$  avec une précision très suffisante. Le fait que nous trouvons un rapport  $K_P$  pratiquement constant dans les divers fils examinés correspond donc bien à l'existence d'un rapport constant  $K_R$  entre les intensités réelles des diffractions  $A_3$  et  $A_4$ .

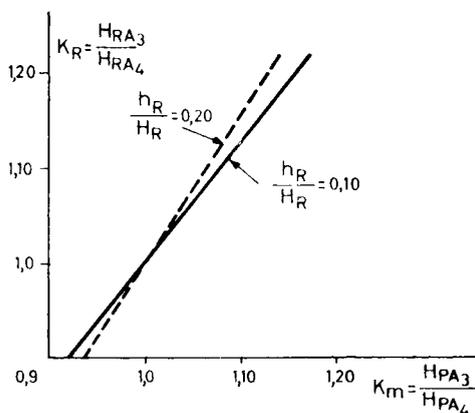


Fig. 18. Relation entre le rapport réel des hauteurs des diffractions  $A_3$  et  $A_4$  et le rapport des hauteurs mesurées sur le profil photométrique. Cette relation dépend dans une faible mesure de la largeur des raies. Les droites  $h_R/H_R = 0,20$  (raies larges) et  $h_R/H_R = 0,10$  (raies fines) encadrent la zone où se situent, dans des rayones, les valeurs correspondantes de  $K_P$  et  $K_R$ .

(3) Si l'on tient compte des caractéristiques physiques et de la géométrie du dispositif de prise de spectres: facteur de Lorentz, polarisation du faisceau primaire par la monochromatisation sur lame de quartz, effets de l'incidence oblique des faisceaux diffractés sur le film plan, on peut calculer à partir du rapport  $K_R$ , le rapport des carrés des facteurs de structure ( $F^2_{hkl}$ ) pour les familles de plan (101) ( $A_3$ ) et (002) ( $A_4$ ).

En procédant à ce calcul à l'aide de l'expression de la dose  $d$  de rayonnement par unité de surface du film :

$$d = I_0 \left( \frac{S^4}{m^2 c^4} \right) \left( \frac{1 + \cos^2 \alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha} \right) \left( \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \right) \left( \frac{\cos^3 2\theta \cos \theta}{\sin 2\theta} \right) \left( \frac{\eta}{8\pi A^2} \right) \left( \frac{1}{V_c^2} \right) D F_{hkl}^2 \Delta V \quad (5)$$

où  $I_0$  = intensité du faisceau direct;  $\alpha$  = angle de diffraction du monochromateur;  $\theta$  = angle de diffraction;  $\lambda^3/\sin 2\theta$  = facteur de Lorentz;  $V_c$  = volume de la maille cristalline;  $D$  = facteur de température ou de Debye;  $F_{hkl}$  = facteur de structure des plans ( $hkl$ );  $A$  = distance film-échantillon;  $\eta$  = facteur de multiplicité des familles de plans diffractants;  $\Delta V$  = volume de matière assez petit pour que l'absorption y soit négligeable. On trouve:

$$K_P = \frac{H_{PA_3}}{H_{PA_4}} = \frac{d_{A_3}}{d_{A_4}} = 1,1$$

Le graphique de la Figure 18 donne  $K_R = 1,14$  pour une largeur de raie moyenne. L'on tire à partir de la relation (1):

$$F_{A_3}^2/F_{A_4}^2 = (10,7/12,8) 1,14 = 0,96$$

ou

$$F_{A_3}/F_{A_4} = 0,98$$

Cette quasi égalité des facteurs de structure de  $A_3$  et de  $A_4$  correspond bien aux valeurs calculées et aux valeurs mesurées expérimentalement, par Mann, Roldan, Gonzales et Wellard.<sup>18</sup>

Ceci donne une justification physique à la constance que nous observons pour le rapport des hauteurs de  $A_3$  et  $A_4$ . La valeur correcte trouvée pour ce rapport confirme en outre la validité de la méthode suivant laquelle sont mesurées les hauteurs de raies ainsi que la validité du tracé du fond pseudo-amorphe.

#### *Rapport des Hauteurs de Diffractions (002) et (101̄ + 101̄) de la Cellulose IV*

En traitant une rayonne contenant de la cellulose IV par des solutions de  $ZnCl_2$  il est possible d'obtenir des profils photométriques suffisamment affinés pour qu'il soit possible d'y tracer séparément les profils de  $A_0$ , du groupe  $A_3 + A_4$ , de la diffraction (101 + 101̄) de la cellulose IV et du fond pseudo-amorphe. L'exécution de ces tracés pour plusieurs types de fils et pour diverses intensités du traitement d'affinement nous ont permis de constater que la raie (101 + 101̄) de la cellulose IV ne subit pratiquement pas de modification de sa demi-largeur.

Ceci peut être attribué soit aux très petites dimensions des zones de cellulose IV, soit au fait que le réseau de cellulose IV, thermodynamiquement plus stable que celui de la cellulose II ne subit pas un gonflement

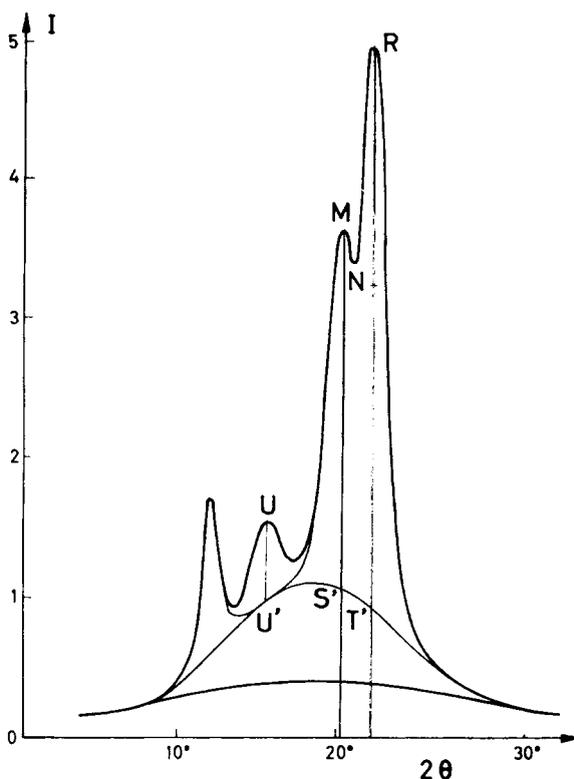


Fig. 19. Principe de la détermination du tracé de fond dans la cas où il existe de la cellulose IV. Le tracé de fond est choisi de manière que les deux relations suivantes soient satisfaites:  $S'M/T'N = 1,10$ ;  $UU'/NR = 1/3$ .

appréciable en présence des solutions de  $ZnCl_2$ . Les imperfections des positions moléculaires ne pourraient donc pas s'y relaxer par le seul effet de ces solutions. Cette dernière hypothèse paraît la plus plausible.

Signalons que des traitements en milieu HCl à l'ébullition qui provoquent de nombreuses coupures de chaînes moléculaires provoquent un affinement de la diffraction  $(101 + 10\bar{1})$  de la cellulose IV.

Quant aux traitements en solution de NaOH (à partir d'une concentration de 2% en poids en NaOH) ils provoquent une diminution considérable ou la disparition totale de la cellulose IV.

La position dans le spectre de la raie  $(002)$  de cellulose IV ne permet pas de la séparer par voie directe du groupe  $A_3 + A_4$  auquel elle se superpose. (A très peu de chose près sa position coïncide avec celle de  $A_4$ .)

Cependant on peut obtenir une mesure de sa hauteur en procédant comme suit (Fig. 19). Sur un profil à raies affinées où l'on a pu déterminer le fond, on mesure la hauteur  $H_{PA_3}$  du profil pour  $2\theta$  de  $A_3$  ( $20^\circ 10'$ ). Cette mesure n'est affectée que d'une quantité négligeable par les pieds des raies de cellulose IV.

D'après ce qui a été dit plus haut, on peut obtenir à peu de choses près la hauteur qu'aurait le profil en  $A_4$  au dessus du fond, si la cellulose IV était absente, par la relation

$$H_{PA_4} = (1/1,10)H_{PA_3}$$

On détermine ainsi un point N tel que  $T'N = S'M/1,10$ . La différence en ordonnée entre ce point N et le point R du profil sur la même verticale correspond à peu de chose près à la hauteur de la diffraction  $(002)_{\text{cell. IV}}$ .

En procédant ainsi pour divers échantillons à raies affinées nous avons constaté que le rapport des hauteurs de la diffraction (002) et de la diffraction  $(101 + 10\bar{1})$  c'est-à-dire  $NR/U'U$  est toujours voisin de 3,0. Les valeurs extrêmes rencontrées sont 2,8 et 3,3.

Ces valeurs sont en accord avec un rapport de hauteurs de raies (3,1) que nous avons mesuré sur un enregistrement au diffractomètre donné par Segal et Conrad<sup>19</sup> et désigné comme étant relatif à la cellulose IV "pure." La nature de l'échantillon n'est toutefois pas précisée par ces auteurs.

L'incertitude sur la valeur du rapport hauteur (002)/hauteur  $(101 + 10\bar{1})$  peut paraître grande (de 2,8 à 3,3). Mais on constate que pour le but poursuivi cette incertitude n'entraîne qu'une marge d'erreur faible sur le tracé du fond.

Nous adoptons donc pour tous les tracés une valeur idéale de 3,0 pour ce rapport.

Ce rapport déterminé sur diagrammes d'échantillons traités pour affinement des raies est-il valable pour les échantillons non traités?

Il est impossible d'en donner *a priori* une preuve absolue. Mais l'insensibilité de la diffraction (001) aux traitements permet de supposer que le degré de perfection des réseaux de cellulose IV reste inchangé lors des traitements aux solutions de  $ZnCl_2$  et que par conséquent le rapport mesuré est bien égal au rapport initial.

Ce qui précède nous donne un moyen rationnel pour déterminer le tracé du fond pseudo-amorphe en présence de cellulose IV. Il consiste en les opérations suivantes: (1) A l'aide du système de courbes de la Figure 16 on trace un profil de fond approximatif. (2) On mesure au dessus de ce fond la hauteur du profil en  $A_3$ . (3) En divisant par 1,1 on détermine le point N qui correspondrait au profil sans cellulose IV en  $A_4$ . (4) On mesure la hauteur NR de la diffraction (002) de cellulose IV ainsi que la hauteur  $U'U$  au dessus du fond, de la diffraction (101). (Dans certains cas, qui se présentent rarement, cette mesure peut être entachée d'une erreur non négligeable due au chevauchement des raies  $A_0$  et  $A_3$ . Il faut alors faire un léger affinement de raies avant de procéder aux mesures.) (5) On fait le rapport de ces hauteurs. Si ce rapport est supérieur à 3, le fond réel est plus bas que le profil approximatif. S'il est inférieur à 3, le fond réel est plus haut.

On constate lors de cette recherche par approximation que la hauteur  $H_{(002)}$  trouvée pour (002) ne varie que très peu d'un tracé à l'autre. On obtient donc dès le second essai un tracé qui est pratiquement toujours

acceptable en choisissant un point de passage du fond qui donne à la hauteur de (101) une valeur égale au 1/3 de la hauteur  $H_{(002)}$  trouvée lors de la première approximation.

#### IV. DETERMINATION DES FACTEURS D'ORIENTATION CRISTALLINE ET D'ORIENTATION PSEUDO-AMORPHE

Lorsque l'on applique les techniques de séparation exposées ci-dessus à chacun des rayons d'un diagramme de rayonne on obtient des tracés qui laissent apparaître une forte anisotropie de la diffraction pseudo-amorphe.

Cependant, contrairement aux résultats de Hermans et Weidinger,<sup>3</sup> nous ne trouvons aucun signe d'une répartition compliquée de cette orientation. On peut obtenir sur toute l'étendue azimutale des tracés cohérents où le maximum du fond ne se déplace que très peu et où toutes les ordonnées du profil pseudo-amorphe subissent, en fonction de l'angle azimutal, des variations qui peuvent s'exprimer approximativement par une même fonction de Gauss.

Rien ne semble donc s'opposer à ce que l'on définisse un facteur d'orientation pseudo-amorphe tout comme on définit un facteur d'orientation de  $A_0$  ou de  $A_3A_4$ , avec cette différence cependant que sa signification géométrique est nécessairement moins précise.

##### Définition et Mesure des Facteurs d'Orientation

Nos mesures d'orientation sont basées sur des mesures d'intensités intégrales de diffraction et non sur des mesures de hauteur.

Un enregistrement tel que celui de la Figure 8 ayant été obtenu et les tracés séparant le fond des diffractions cristallines étant établis comme indiqué ci-avant, on détermine au planimètre: (1) la surface délimitée par le profil de la diffraction  $A_0$  et le tracé du fond ( $S_0$ ); (2) la surface délimitée par le profil de  $A_3A_4$  et le tracé du fond ( $S_{3-4}$ ); (3) la surface délimitée par le tracé du fond pseudo-amorphe et le tracé du fond amorphe ( $S_{ps.am.}$ ).

Les surfaces  $S_0$ ,  $S_{3-4}$  et  $S_{ps.am.}$  étant déterminées pour chacun des 17 azimuts choisis on en tire des courbes d'orientation dont la Figure 20 donne un exemple.

Les courbes que l'on obtient en multipliant les ordonnées des courbes d'orientation  $A_0$  et  $A_3A_4$  par  $\cos \alpha$  représentent à très peu de chose près, la fréquence des plans  $A_0$  et  $A_3A_4$  respectivement faisant avec l'axe de fibre l'angle  $\alpha$ . (Dans la courbe relative à  $A_3A_4$  intervient également l'intensité de (021). Pour les échantillons à forte orientation, il est aisé d'en faire la soustraction.)

Nous avons choisi les définitions suivantes pour les trois facteurs d'orientation:

Facteur d'orientation des plans  $A_0$ :

$$F_0 = H_{M_0} / \alpha_{m_0} \int_0^{\pi/2} I_0 \cos \alpha \, d\alpha \quad (6)$$

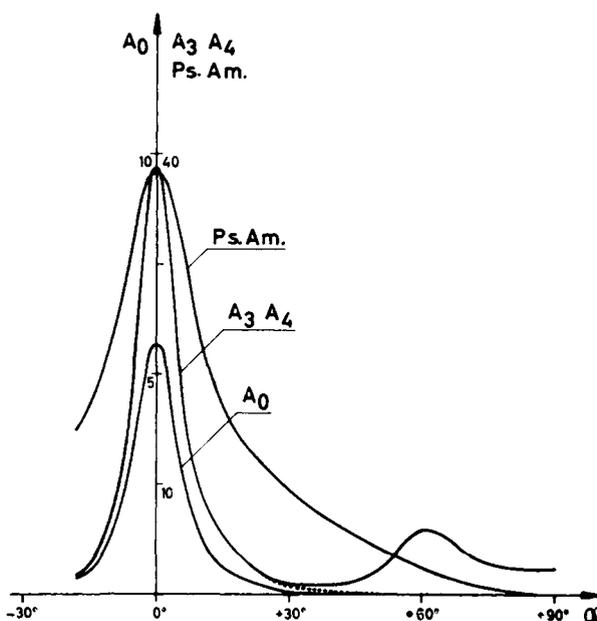


Fig. 20. Exemple de courbes exprimant la variation azimutale des intensités intégrées de  $A_0$ ,  $A_3A_4$  et du fond pseudo-amorphe. Dans la courbe de  $A_3A_4$  intervient aussi l'intensité de la diffraction (021) dont le maximum se situe vers  $60^\circ$ .

Facteur d'orientation des plans  $A_3$  et  $A_4$ :

$$F_{3-4} = H_{M_{3,4}} / \alpha_{m_{3,4}} \int_0^{\pi/2} I_{3,4} \cos \alpha \, d\alpha \quad (7)$$

Facteur d'orientation des éléments diffractants pseudo-amorphes:

$$F_{\text{ps.am.}} = H_{M_{\text{ps.am.}}} / \alpha_{m_{\text{ps.am.}}} \int_0^{\pi/2} I_{\text{ps.am.}} \cos \alpha \, d\alpha \quad (8)$$

Dans ces expressions, les  $H_M$  représentent les ordonnées maximum en unités arbitraires des courbes  $I \cos \alpha$  et  $\alpha_m$  la largeur angulaire à mi-hauteur de ces mêmes courbes. L'intégrale au dénominateur constitue un facteur de normalisation permettant de ramener les valeurs  $H_M$  à un même nombre total d'éléments (plans  $A_0$ , plans  $A_3A_4$  ou éléments pseudo-amorphes) se trouvant dans la préparation irradiée.

P. H. Hermans<sup>20</sup> a préconisé l'emploi de l'expression

$$f = 1 - 3/2 \left[ \int_0^{\pi/2} I(\alpha) \sin^3 \alpha \, d\alpha / \int_0^{\pi/2} I(\alpha) \sin \alpha \, d\alpha \right] \quad (9)$$

pour définir un facteur d'orientation des plans  $A_0$  ou  $A_3A_4$ .

Le choix de cette expression est très logique car on peut montrer qu'elle revêt une signification physique et permet notamment d'établir une relation entre le facteur d'orientation mesuré par rayons X et le facteur d'orient-

tion calculé à partir de la biréfringence optique. Cependant sa détermination est assez longue. On remarque en outre que ce facteur tend vers 1 lorsque l'orientation s'approche de l'optimum (parallélisme parfait). Ceux que nous utilisons tendent au contraire vers l'infini. Ils constituent donc des indices plus sensibles à de légères différences entre des fils très orientés (rayonnes haute ténacité). En revanche il est évident que les erreurs relatives auxquelles ils sont exposés sont d'autant plus grandes que l'orientation est élevée. C'est pourquoi il est nécessaire d'adopter des conditions expérimentales d'autant plus sévères que les orientations à mesurer sont plus élevées (parallélisation très soignée des échantillons, éventuellement augmentation du nombre d'enregistrements photométriques).

Le Tableau I donne des valeurs de facteurs d'orientation trouvées pour diverses rayonnes.

TABLEAU I  
Facteurs d'Orientation de Différents Fils et Fibres Cellulosiques

Fil	Facteur d'orientation $A_0$	Facteur d'orientation $A_{24}$	Facteur d'orientation pseudo-amorphe
Rayonne textile	0,48	0,21	0,20
Polynosic	1,25	0,91	0,40
Polynosic Super	1,56	1,10	0,50
B X	1,9	1,30	0,85
Fil pneu	2,0	0,95	0,55
Super 2A	2,2	1,18	0,65
Super 2B	2,9	1,40	0,70
Super 2C	2,4	0,94	0,55
Super 2D	2,5	1,29	0,60

## V. MESURE D'UN "INDICE DE CELLULOSE IV"

A notre connaissance les facteurs de structure du réseau de cellulose IV n'ont pas été déterminés. On ne peut donc pas obtenir, à partir des rapports d'intensités de raies des formes IV et II, une mesure de la teneur absolue en cellulose IV. De toutes façons l'intérêt technique de cette valeur absolue n'est pas essentiel et sa signification même pourrait être discutée étant donné l'existence de transitions continues entre les zones amorphes et les zones ordonnées des types II et IV. Nous visions donc uniquement à déterminer un indice conventionnel dont la valeur puisse être considérée comme proportionnelle à la quantité de cellulose IV et qui puisse ainsi servir de base au classement d'une série d'échantillons.

Il a été montré plus haut comment le profil de fond amorphe pouvait être tracé lorsqu' existent les diffractions de la cellulose IV. Ce profil étant dessiné on peut déterminer la hauteur de la diffraction ( $101 + 10\bar{1}$ ) au dessus du fond. A l'aide des hauteurs ainsi obtenues pour quelques rayons situés de part et d'autre de l'équateur (pour les rayonnes à haute ténacité il est rarement nécessaire d'aller au delà de  $\alpha = +12^\circ$  et  $\alpha =$

$-12^\circ$ ), on trace une courbe en cloche dont on détermine par planimétrage l'aire sous-tendue:  $S_{IV}$ . A cause de l'étendue angulaire réduite de la courbe, la multiplication par  $\cos \alpha$ , qui théoriquement s'impose, peut être négligée en général.

Afin de "normaliser" l'indice, c'est-à-dire de le rendre pratiquement indépendant de la quantité de matière irradiée et de la dose de rayons X primaires, on divise  $S_{IV}$  par la somme:

$$\int_0^{\pi/2} I_{A_0}(\alpha) \cos \alpha d\alpha + \int_0^{\pi/2} I_{A_2, A_4}(\alpha) \cos \alpha d\alpha + \int_0^{\pi/2} I_{ps-am}(\alpha) \cos \alpha d\alpha$$

L'utilisation des hauteurs de raies de la cellulose IV plutôt que de leur surface pour la détermination de l'indice est justifiée pour des rayones traitées au chlorure de zinc aussi bien que pour les rayones non traitées étant donné que ce traitement ne modifie pas la forme des diffractions de la cellulose IV. (Il n'en serait pas de même lors de traitements par des solutions de soude.)

On trouvera au Tableau II les valeurs d'indice trouvées pour quelques rayones.

TABLEAU II

Fil	Indice de cellulose IV
Rayonne textile	0,00
Polynosic	0,00
Polynosic Super	0,00
B X	0,04
Fil pneu	0,19
Super 2A	0,19
Super 2B	0,13
Super 2C	0,14
Super 2D	0,28

## VI. SEPARATION DES DIFFRACTIONS CRISTALLINES ET AMORPHES SUR DIAGRAMME ISOTROPE: DEGRES DE CRISTALLINITE RELATIFS

Il est en principe possible de déduire la valeur des indices de cristallinité de rayones de leurs diagrammes orientés.<sup>21</sup> Les récents résultats de Hermans et Weidinger<sup>3</sup> montrent le parti que l'on peut tirer de cette méthode qui consiste à calculer l'intensité intégrale des principaux arcs de diffraction, à en faire la somme, et à prendre comme indice de cristallinité un nombre proportionnel au rapport entre cette somme d'intensités "cristallines" et l'intensité diffractée totale: cristalline + amorphe.

Nous avons préféré pour la détermination des degrés de cristallinité relatifs de rayones, les méthodes utilisant des diagrammes de rayons X obtenus à partir d'échantillons isotropes. Ces diagrammes présentent en

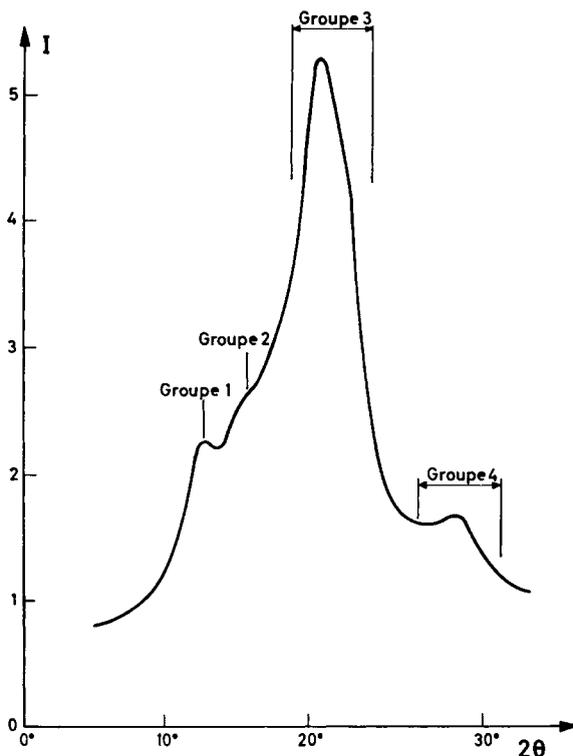


Fig. 21. Situation des quatre groupes principaux de diffractions sur un profil photométrique d'un diagramme d'échantillon isotrope de rayonne.

effet l'avantage de donner directement une statistique complète des diffractions cristallines et des diffractions amorphes.

Les profils se présentent comme l'indique la Figure 21. Les diffractions cristallines ne sont évidemment pas résolues. Les plus importantes sont: (1)  $A_0$  (101) de la cellulose II; (2)  $(101 + 10\bar{1})$  de la cellulose IV; (3)  $A_3$  ( $10\bar{1}$ ),  $A_4$  (002), (021), (020) de la cellulose II et (002) de la cellulose IV; (4) (130), (131), (031) de la cellulose II.

Le problème du tracé du fond amorphe (ou plus exactement "pseudo-amorphe") sous ces quatre groupes de diffractions cristallines a été abordé d'une manière analogue à ce qui a été dit plus haut à propos des diagrammes orientés. C'est-à-dire que l'on a étudié successivement les points suivants.

#### Tracé de Fond sur des Diagrammes Isotropes de Rayonnes ou de Feuilles Cellulosiques Dépouvrues de Cellulose IV

Les échantillons choisis comme pratiquement dépouvrus de cellulose IV étaient des rayonnes au cuivre, certaines rayonnes ou fibres du type polysic, des rayonnes haute ténacité préalablement débarrassées de la cellulose IV par traitement à l'aide de solutions de soude ou d'amines et enfin de feuilles cellulosiques du type cellophane. Lorsque les largeurs de raies des

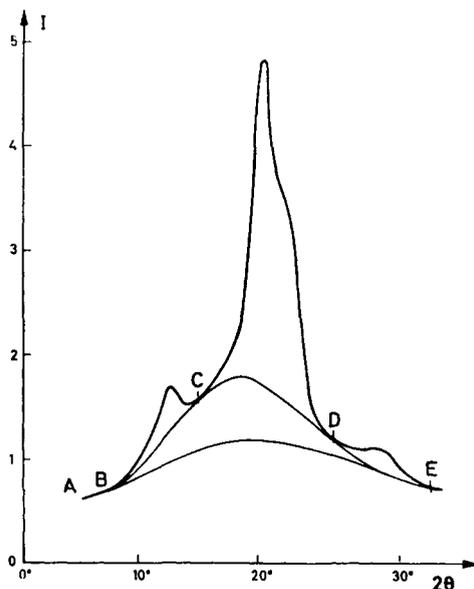


Fig. 22. Tracé des fonds amorphe et pseudo-amorphe sur un profil photométrique d'un diagramme d'échantillon isotrope de rayonne.

échantillons pouvaient gêner la résolution des trois groupes de diffractions on a procédé à un traitement d'affinement de raies avant de pulvériser l'échantillon.

Dans ces conditions, le tracé de fond peut être effectué avec une imprécision qui apparaît comme minime si l'on tient compte des faits suivants (voir Fig. 22). Le profil photométrique en deçà de  $A_0$  (zone AB) est un élément du fond car la diffusion centrale est très "diluée" sur spectre isotrope et n'altère donc cette zone que d'une manière négligeable. En l'absence de cellulose IV et moyennant une finesse de raie suffisante le fond pseudo-amorphe apparaît au fond de la vallée entre  $A_0$  et  $A_3$  (point C). Les points D ( $2\theta = 24^\circ$ ) et E ( $2\theta = 30^\circ$ ) peuvent être considérés à très peu de chose près comme des points du fond. Les diffractions existant à ces endroits sont en effet très faibles (211), (012), (122) en D; (222), (220), (113) en E.

Dans certains travaux relatifs au tracé du fond amorphe des diagrammes de rayonne<sup>1</sup> on trouve des tracés de fond qui passent nettement plus bas que le profil photométrique à  $2\theta = 24^\circ$  (point D).

On constate d'ailleurs que sur les profils donnés par ces auteurs, la vallée qui est visible ici (Fig. 22) entre  $A_4$  et le groupe (130) (131) (031) n'existe pas.

Nous avons recherché les raisons de cette discordance.

La meilleure résolution de raie obtenue grâce à l'utilisation d'un monochromateur à focalisation n'explique pas à elle seule l'existence de la vallée D. La raison majeure est que, la prise de nos spectres ayant lieu sous vide, il se produit une élimination de l'eau normalement présente (environ 12%)

dans une cellulose II en équilibre avec une atmosphère standard (65% H.R.). Or l'eau présente dans un échantillon de cellulose II donne lieu à un halo de diffraction dont le maximum est précisément situé à proximité immédiate de D et qui vient ainsi combler la vallée correspondante. La perte d'eau d'une préparation isotrope de rayonne par mise sous vide a été étudiée.

Le Tableau III montre que, pour des échantillons en échevettes, la perte d'eau par mise sous vide est relativement lente, mais il n'en est pas de même pour une préparation constituée de tronçons très courts tels que nous les utilisons pour la réalisation des diagrammes isotropes.

TABLEAU III  
Variation de la Teneur en H<sub>2</sub>O de Différentes Rayonnes après  
Maintien sous Vide (env. 1 mm. de Mercure) à la Température Ordinaire

Nature du fil	Fil conditionné	Humidité, %	
		Après 1/2 H. vide à 20°C.	Après 2 1/2 H. vide à 20°C.
Rayonne viscosse, 120 den/24	12,8	6,2	3
Rayonne cuivre, 120 den/90	11,8	5,6	2,55
Super, 1100 den	13	7,4	2,8

Le Tableau IV montre que, après une demi heure, un tel échantillon a perdu plus de 80% de son eau d'hydratation.

TABLEAU IV  
Variation de la Teneur en H<sub>2</sub>O des Mêmes Rayonnes Coupées en  
Tronçons apres Maintien sous Vide à la Température Ordinaire\*

Durée de maintien sous vide, H.	Teneur en H <sub>2</sub> O, %
0 (fil original)	13
1/2	3,1
2	1,3
5	0,1

\* Ces résultats sont la moyenne de 10 essais sur des pastilles formées de tronçons de fil et pesant 150 mg.

Cette différence peut être attribuée à l'augmentation de la surface spécifique et peut-être aussi à une vitesse de diffusion longitudinale supérieure à la vitesse de diffusion radiale.

Il est donc important de commencer la mise sous vide de la chambre de diffraction contenant la préparation à étudier, 1/2 heure au moins avant le début de l'irradiation afin de réduire à une quantité négligeable l'influence du halo de diffraction de l'eau.

Comme on l'a vu à propos des diagrammes orientés le "fond amorphe" de la cellulose II comporte une partie complètement isotrope et une partie qui révèle une forte anisotropie avec renforcement équatorial. Nous avons vu comment on peut arriver à les séparer sur diagramme de fibre.

Sur diagramme isotrope, ces deux parties sont superposées de manière visuellement indiscernable. On peut cependant affirmer: (a) que la forme de la composante isotrope du fond est la même que celle qui a été déterminée sur diagramme de fibre; (b) que la forme de la composante anisotrope présente au moins des analogies avec celle qui a été déterminée sur diagramme de fibre.

Si l'on place sur un profil radial de spectre isotrope des profils de fond déduits des faisceaux de courbes des figures 16, en choisissant des facteurs d'échelle convenables, on obtient un tracé qui est compatible avec les conditions citées plus haut, c'est-à-dire passant à la fois par les points A, B, C, D, et E. Ceci indique que les formes de fond déterminées sur diagrammes orientés sont utilisables sur spectre isotrope.

#### Tracé du Fond sur Diagrammes Comportant les Diffractions de la Cellulose IV

Même lorsqu' existent les raies de la cellulose IV, les points A, B, D, et E restent utilisables et suffisent en combinaison avec les courbes de la Figure 16 à effectuer le choix du tracé de fond.

#### Calcul de l'Indice de Cristallinité

L'indice  $X_{cr}$  est considéré par convention comme proportionnel au rapport

$$I_{cr}/(I_{cr} + I_{am})$$

où  $I_{cr}$  est l'aire délimitée par le profil des raies cristallines et le tracé de fond,  $I_{am}$  est l'aire limitée par l'axe correspondant à l'intensité nulle et par le tracé de fond pseudo-amorphe.

Les limites entre lesquelles nous avons déterminé ces surfaces lors des mesures courantes sont  $2\theta = 5.5^\circ$  et  $2\theta = 31.5^\circ$ .

Nous avons choisi une fois pour toutes un facteur de proportionnalité  $K$  tel que l'indice

$$X_{cr} = K [I_{cr}/(I_{cr} + I_{am})]$$

soit égal à 0,40 pour une rayonne textile classique n'ayant subi aucun traitement particulier (rappelons que 0,40 est la valeur attribuée par Hermans et Weidinger à la cristallinité d'une telle rayonne<sup>1</sup>). Pour des mesures plus précises, il est indiqué d'augmenter l'étendue angulaire sur laquelle on intègre les intensités cristallines d'une part, les intensités amorphes d'autre part. Dans le cas où cette nécessité s'impose, nous avons utilisé un support de film cylindrique placé dans la même chambre de diffraction sous vide et réalisant les conditions de focalisation idéale. Cette disposition permet d'étendre l'exploration du spectre jusqu'à une valeur pratique de  $2\theta = 55^\circ$ .

Le Tableau V donne quelques valeurs de l'indice conventionnel de cristallinité mesuré pour diverses rayonnées.

TABLEAU V

Fil	Cristallinité
Rayonne textile	40,0
Polynosic	39,0
Polynosic super	41,0
B X	36,0
Fil pneu	23,5
Super 2A	23,0
Super 2B	28,4
Super 2C	27,7
Super 2D	25,0

Ce travail entre dans le cadre de recherches menées en commun depuis plusieurs années par le Centre de Recherches de la Société U.C.B., Division Fabelta, et par le Laboratoire de Physique Interne des Matériaux de la Faculté Polytechnique de Mons dirigé par le Professeur G. A. Homès. Nous remercions vivement la Société U.C.B., Division Fabelta, et la Faculté Polytechnique de Mons pour les moyens mis à notre disposition. Nous exprimons notre reconnaissance au Professeur G. A. Homès pour l'appui constant que nous avons trouvé auprès de lui.

### Références

- Hermans, P. H., et A. Weidinger, *J. Appl. Phys.*, **19**, 491 (1948).
- Hermans, P. H., et A. Weidinger, *J. Polymer Sci.*, **4**, 135 (1949).
- Hermans, P. H., et A. Weidinger, *Textile Res. J.*, **31**, 558 (1961).
- Guinier, A., *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956, pp. 187-195.
- Johansson, T., *Z. Physik*, **82**, 507 (1933).
- Legrand, C., Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Paris, Masson, Paris, 1953.
- Hermans, P. H., et A. Weidinger, *J. Polymer. Sci.*, **6**, 533 (1951).
- Ludé, A., *Ann. Sci. Textiles Belges*, **1961**, 36.
- Tsuda, Y., et S. Mukoyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 718 (1957).
- Drisch, N., *Reyon Zellwolle Chemiefasern*, **9**, 431 (1959).
- Drisch, N., *Svensk Papperstidn.*, **65**, 118 (1962).
- Kratky, O., G. Porod, et E. Treiber, *Kolloid. Z.*, **121**, 1 (1951).
- Kitaigorodskii, A. I., et D. Y. Tsvankin, *Vysokomol. Soedin.*, **1**, 269 (1959).
- Kitaigorodskii, A. I., et D. Y. Tsvankin, *Vysokomol. Soedin.*, **1**, 279 (1959).
- Hoseman, B., *Z. Physik*, **128**, 465 (1950).
- Hermans, P. H., et A. Weidinger, *J. Polymer Sci.*, **50**, 510 (1961).
- Kast, W., *Forschungsberichte des Wirtschafts und Verkehrsministeriums-Nordrhein-Westfalen*, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen, 1956, p. 261.
- Mann, J., L. Roldan-Gonzales, et H.-J. Wellard, *J. Polymer Sci.*, **42**, 165 (1960).
- Segal, L., et C. M. Conrad, *Am. Dyestuff Repr.*, **46**, 637 (1957).
- Hermans, P. H., *Contribution à l'Etude Physique des Fibres Cellulosiques*, Dunod, Paris, 1952.
- Ruck-Florjancie, M., et H. Ruck, *Svensk Papperstidn.*, **65**, 845 (1960).

### Résumé

Diverses techniques ont été élaborées pour la prise de spectres monochromatiques d'échantillons orientés, pour l'enregistrement automatique de profils photométriques multiples des diagrammes obtenus et pour l'analyse de leurs diverses composantes. Les difficultés d'interprétation dues à la complexité et au manque de résolution du spectre des rayons à haute ténacité sont tournées une à une par recours: (a) à l'examen de fibres dépourvues de cellulose IV, (b) à des traitements de gonflement modérés ayant pour effet d'affiner les raies de diffraction, (c) à l'examen d'échantillons d'hydrate de cellulose II à orientation planaire qui, irradiés dans certaines conditions donnent des diagrammes "simplifiés." L'ensemble des renseignements tirés de ces essais permettent de confirmer et de préciser l'effet d'orientation de la diffraction "amorphe" des produits cellulosiques orientés. On observe une double anisotropie de cette diffraction dans les feuilles de cellulose régénérée. Ces divers caractères amènent à formuler l'hypothèse de l'existence de zones "pseudo-amorphe" orientables présentant une organisation du type "paracristal" compliquée par des dislocations. L'étude détaillée des diagrammes permet de proposer des méthodes non subjectives pour la séparation des diffractions  $A_0$ ,  $A_3 + A_4$ , pseudo-amorphe et amorphe de la cellulose II ainsi que des diffractions (002) et (101 + 10 $\bar{1}$ ) de la cellulose IV. On peut ainsi caractériser individuellement l'orientation de ces diverses composantes.

### Zusammenfassung

Für die Aufnahme von monochromatischen Spektren von orientiertem Celluloseproben sind verschiedene Arbeitsmethoden ausgearbeitet worden. Diese betreffen die automatische Registrierung der photometrischen Profile und die Analyse ihrer verschiedenen Komponenten. Die Interpretationsschwierigkeiten verursacht durch die Komplexität und durch den Mangel an Auflösungsvermögen des Spektrums der Rayon von hoher Festigkeit werden nacheinander gelöst durch (a) Prüfung von Fasern die keine Cellulose IV enthalten, (b) durch mässige Quellung die die Beugungslinien verfeinert, (c) durch Prüfung von Proben aus Hydratcellulose II die eine plane Orientierung besitzen; diese geben wenn sie unter bestimmten Bedingungen bestrahlt werden vereinfachte Diagramme. Die aus diesen Versuchen gezogenen Schlussfolgerungen erlauben den Orientierungseffekt der amorphen Beugung der orientierten Celluloseprodukte evident zu machen. Man beobachtet eine doppelte Anisotropie dieser Beugung in der regenerierten Cellulose in Bandform. Diese verschiedenen Beobachtungen führen dazu eine Hypothese betreffend die Existenz von pseudo-amorphen orientierbaren Bereichen zu formulieren wobei diese Bereiche eine Organisation des Typus "Parakristall," in denen Störungen vorhanden sind, aufweisen. Das genauere Studium der Diagramme führt zu nichtsubjektiven Methoden für die Trennung der Beugungen  $A_0$ ,  $A_3 + A_4$ , der pseudo-amorphen und amorphen Beugungen der Cellulose II und auch der Beugungen (002) und (101 + 10 $\bar{1}$ ) der Cellulose IV. Man kann auf diese die Orientierung dieser verschiedenen Komponenten individuell charakterisieren.

Received June 14, 1963

Revised November 12, 1963