

Intensitätsänderungen im Weit- und Kleinwinkelbereich des Röntgendiagramms von Polytetrafluoräthylen durch Einwirkung von Röntgenstrahlen

Von

F. Kniess und O. Kratky

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Mai 1959)

Wie *Charlesby*¹ zeigte, führt sowohl die Einwirkung von Reaktor- als auch von γ -Strahlung zur Aufspaltung der C—C-Hauptvalenzbindung im Polytetrafluoräthylen (PTFÄ), während die C—F-Bindung praktisch erhalten bleibt. Es entsteht dabei neben anderen Spaltprodukten auch CF₄. Zu dem gleichen Schluß kamen auch *Nishioka et al.*² auf Grund des Verhaltens der Schmelzviskosität an Proben, die mit γ -Strahlen verschieden starker Dosen einer ⁶⁰Co-Quelle bestrahlt wurden. Sie fanden ferner aus Dichtemessungen und dem Vergleich der Intensitäten von *Debye-Scherrer*-Diagrammen, daß mit der Einwirkung einer genügend großen Bestrahlungsdosis eine deutliche Zunahme der Kristallinität verbunden ist. Versuche in unserem Institut führten zu der gleichen Beobachtung bei Verwendung von *Röntgenstrahlen*.

Es wurden zwei Präparate von Polytetrafluoräthylen untersucht, die aus drei Folien von je 0,14 mm bestanden (die optimale berechnete Schichtdicke $1/\mu$ beträgt 0,334 mm). Das erste Präparat wurde einer 5stdg. Vorbestrahlung durch Anbringung direkt vor dem Fenster eines mit 32 kV betriebenen Röntgenrohrs mit Kupferanode unterworfen. Nun wurde von beiden Präparaten je eine Pulveraufnahme hergestellt. Im Vergleich mit der Vorbestrahlung war die bei der Feinstrukturaufnahme zwangsläufig beiden Präparaten verabreichte Dosis so gering-

¹ *A. Charlesby*, *Nucleonics* **12**, 18 (1954); AERE-M/R-978 Harwell (1952).

² *A. Nishioka, M. Tajima, M. Owaki, K. Matsumae, T. Shimijō* und *M. Watanabe*, *J. Polymer Sci.* **28**, 617, 653 (1958).

fällig, daß man das zweite Präparat in erster Näherung als unbestrahlt bezeichnen darf. Die Durchleuchtung erfolgte senkrecht zur Walzebene und die Streuung wurde sowohl im Weit- als auch im Kleinwinkelbereich studiert.

Der Vergleich der Aufnahmen zeigt, daß eine Zunahme der Intensität im Weitwinkelbereich um etwa den Faktor 1,3 eintritt.

Die Auswertung der Weitwinkelaufnahmen erfolgte durch Vergleich der Fläche des (100)-Reflexes bei 5,54 Å. Die Höhe des Reflexes läßt nur eine Zunahme von 1,16 erkennen. Ein Integralbreitenvergleich nach *Kast* und *Flaschner*³ ergibt für beide Präparate Werte der gleichen Größenordnung. Wir fanden beim unbestrahlten Präparat $1,47 \cdot 10^{-2}$ und beim bestrahlten $1,69 \cdot 10^{-2}$. Berücksichtigt man die Zunahme der Höhe und der Breite, also der Fläche des Reflexes, so kommt man auf die angegebene Zunahme der Kristallinität von etwa 1,3. Man sieht, daß es wegen der Veränderung der Breite bedenklich wäre, allein in der Höhe des Maximums eines Reflexes ein Maß für die Kristallinität — und ihre Veränderung — zu erblicken, wie das gelegentlich geschieht. Der besagte Unterschied in der Breite kann auf die zusätzlich auftretenden kleineren kristallinen Bereiche zurückgeführt werden oder auf Gitterstörungen in bereits vorhandenen Kristalliten als Folge der Bestrahlung.

Der Kristallinitätsgrad kann auch aus der Dichte entnommen werden. *Miller* und *Willis*⁴ haben aus Ultrarotmessungen eine Kurve für den Zusammenhang zwischen Kristallinität und Dichte abgeleitet, die bei Extrapolation gegen 100% kristallin tatsächlich den von *Bunn* und *Howells*⁵ für die röntgenographische Dichte errechneten Wert 2,35 ergibt. Aus der Dichte des unbestrahlten Präparates ($d = 2,142$) erhalten wir mittels dieser Kurve einen Kristallinitätsgrad von 0,70. Da das bestrahlte Präparat eine Zunahme der integralen Intensität der Kristallinterferenzen von 1,30 zeigt, ergibt sich ein Anwachsen der Kristallinitätsgrade auf $0,70 \cdot 1,30 = 0,91$.

Der Effekt der Nachkristallisation, der beim PTFÄ als Folge der Röntgenbestrahlung auftritt, ist bei anderen Polymeren unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden. Eine Bestrahlung z. B. von Dacron führte nach *O. Tessler* und *H. A. Rutherford*⁶ zu keiner Änderung der Kristallinität. Bei Bestrahlung von PÄ erfolgt nach *M. Dole* und *W. H. Howard*⁷ sogar eine Abnahme um etwa 5%.

Es schien uns nun von Interesse nachzusehen, ob mit der Bestrahlung auch eine Veränderung im Kleinwinkeldiagramm erfolgt. Die Her-

³ *W. Kast* und *F. Flaschner*, Kolloid-Z. **111**, 6 (1948).

⁴ *R. G. J. Miller* und *H. A. Willis*, J. Polymer Sci. **19**, 485 (1956).

⁵ *C. W. Bunn* und *E. R. Howells*, Nature [London] **174**, 549 (1954).

⁶ *O. Tessler* und *H. A. Rutherford*, J. Textile Res. **26**, 796 (1956).

⁷ *M. Dole* und *W. H. Howard*, J. Phys. Chem. **61**, 137 (1957).

stellung von Kleinwinkelaufnahmen der beiden Präparate führten wir mittels eines spaltförmigen monochromatischen Primärstrahls nach der a. a. O. beschriebenen experimentellen Methodik⁸ und zwar unter Verwendung des photographischen Films, durch. Wegen des steilen Anstiegens der Streuung mit abnehmendem Winkel war es notwendig, eine Serie von Aufnahmen verschiedener Belichtungszeit herzustellen.

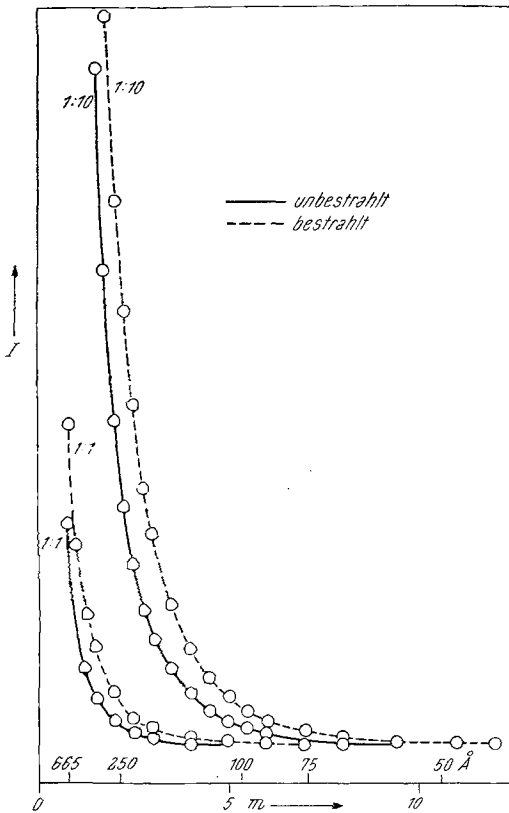


Abb. 1

Abb. 1. Kleinwinkelstreuung von PTFÄ, unbestrahlt und bestrahlt. Auftragung der Intensität I gegen den Zentralabstand m

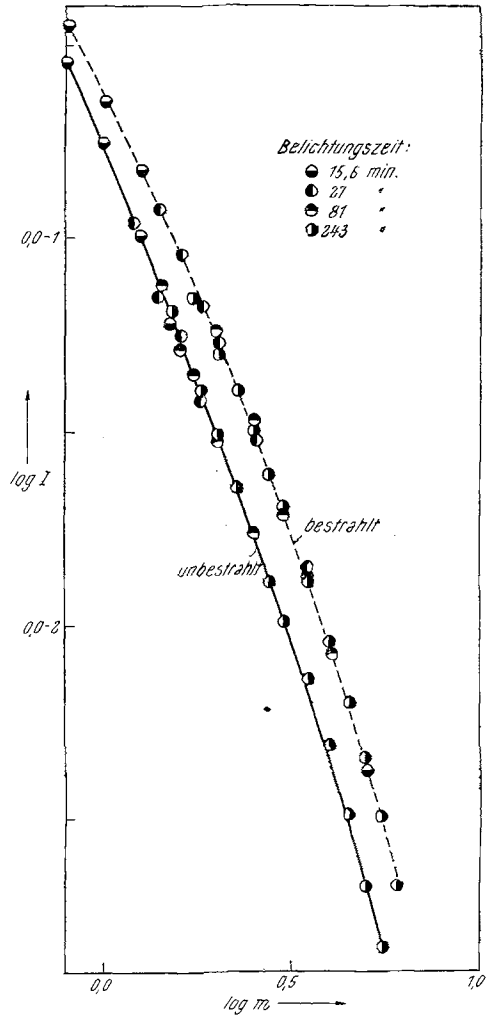


Abb. 2

Abb. 2. Kleinwinkelstreuung von PTFÄ, unbestrahlt und bestrahlt. Doppellogarithmische Auftragung

⁸ O. Kratky, Z. Elektrochem. **62**, 66 (1958); O. Kratky und Z. Skala, Z. Elektrochem. **62**, 73 (1958); auf eine kurze Übersicht der theoretischen Grundlagen des Verfahrens sei verwiesen: O. Kratky, Z. Elektrochem. **60**, 245 (1956); dort weitere Literatur.

In Abb. 1 ist der durch Photometrierung von zwei Aufnahmen dieser Serie gewonnene Schwärzungsverlauf im Kleinwinkeldiagramm dargestellt, und zwar für das unbestrahlte und bestrahlte Diagramm. Wie man aus der doppeltlogarithmischen Auftragung in Abb. 2 sieht, in der die Ergebnisse von vier Aufnahmen der Serie vereinigt sind, ist die Gestalt der beiden Streukurven nicht identisch, so daß sich nicht ohne weiteres ein einheitlicher Faktor für die Intensitätszunahme angeben läßt. Die entsprechenden Werte an den verschiedenen Stellen der Kurve liegen zwischen 1,6 und 2.

Aus der Theorie der Röntgen-Kleinwinkelstreuung für dichtgepackte kolloide Systeme läßt sich die Intensitätszunahme im Kleinwinkelgebiet mit einer Vergrößerung des Gesamtvolumens der intermicellaren Hohlräume um den gleichen Faktor erklären (Reziprozitätsgesetz)⁹.

Die doppeltlogarithmische Auftragung in Abb. 2 läßt erkennen, daß die Neigungstangente im äußeren Bereich knapp bei -3 , im inneren Bereich bei -2 liegt. Nach *G. Porod*¹⁰ ist für den Auslauf jeder Kleinwinkelstreu kurve bei Verwendung eines spaltförmigen Primärstrahls tatsächlich ein Verlauf nach ϑ^{-3} zu erwarten, so daß dieser Teil der Kurve uncharakteristisch für die Eigenart des Präparates ist. Eine ausgeprägt anisotrope Gestalt der Teilchen (stäbchen- oder blättchenförmig) würde sich im weiter innen liegenden Teil der Kurve durch einen wesentlich flacheren Verlauf als ϑ^{-2} zu erkennen geben. Im untersuchten Bereich bis zu einem *Braggschen* Wert von 665 \AA ist eine solche Feststellung nicht zu treffen, so daß offenbar das Hohlraumssystem bis zur angegebenen Größenordnung als ungerregelt zu bezeichnen ist.

Die Vermehrung der mehr oder weniger regellosen Mikrovakuolen ist einerseits zwanglos mit dem Auftreten von gasförmigen Bestrahlungsprodukten (CF_4 etc.) in Verbindung zu bringen und andererseits kann man verstehen, daß zusätzlich Hohlräume durch die als Folge der Bestrahlung einsetzende Kristallisation entstehen. Dies zeigt, daß die Messung der Röntgen-Kleinwinkelstreuung eine geeignete Methode darstellen kann, um die Mikroporosität von Kunststoff-Folien verschiedener Provenienz, Herstellungsart und -technik zu vergleichen.

⁹ *O. Kratky, A. Sekora und R. Treer, Z. Elektrochem.* **48**, 587 (1942); *O. Kratky und A. Wurster, Z. Elektrochem.* **50**, 249 (1944).

¹⁰ *G. Porod, Kolloid-Z.* **124**, 83 (1951); **125**, 51 (1951).