

Die Ermittlung der Verknäuelung von Cellulosenitrat in Butylacetat aus Lichtstreuungsmessungen*

Von

J. Schurz

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Dezember 1961)

Aus Lichtstreuungsmessungen an Cellulosenitrat in Butylacetat werden Verknäuelungsdaten berechnet. Die Problematik dieses Vorgehens wird besprochen und formale Zusammenhänge aufgezeigt. Für das scheinbare statistische Fadenelement des *Kuhn*schen Ersatzknäuels wird für hohe Polymerisationsgrade der Wert 210 Å gefunden, während eine grobe Abschätzung durch Extrapolation für das isolierte Makromolekül auf 20 Å führt.

Die einzige Methode, die eine direkte Bestimmung der Verknäuelung eines Fadenmoleküls in Lösung gestattet, ist die von *Kratky* und Mitarb.¹ angegebene Auswertung der Röntgenkleinwinkelstreuung. Möglicherweise wird auch die Entknäuelungsarbeit, die man rheologisch über die Fließkurven messen kann, einen weiteren Zugang liefern², doch ist diese Methode vorläufig noch empirisch. Überdies spielt hier wahrscheinlich neben der geometrischen Verknäuelung auch die dynamische Steifheit eine Rolle, da die bei der Entknäuelung zu überwindende Kraft sich nach *W. Kuhn* aus zwei Termen zusammensetzt, nämlich:

$$K = 3 kT(\overline{h/\bar{h}^2}) + B(\theta) \cdot (dh/dt),$$

wobei der erste die entropische Rückstellkraft ist und der zweite mit der Konstellationswechselzeit θ zusammenhängt. Im stationären Zustand wird $dh/dt = 0$ und daher verschwindet der zweite Term. Da jedoch im hydro-

* Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* zum 60. Geburtstag mit den besten Wünschen gewidmet.

¹ *O. Kratky*, Makromol. Chem. **35A**, 12 (1960); Angew. Chem. **72**, 467 (1960); *S. Heine*, *O. Kratky*, *G. Porod* und *P. J. Schmitz*, Makromol. Chem. **44—46**, 682 (1961).

² *J. Schurz*, Rheolog. Acta **1**, 261 (1958).

dynamischen Feld das ungleichmäßig rotierende Molekül eine cyclische Aufweitung und Stauchung erfährt, wird der zweite Term nicht verschwinden, sondern einen Beitrag leisten. Bei einer Reihe von weiteren Methoden wird die Verknäuelung auf einem Umweg bestimmt, indem die Messung die Ausdehnung des Molekülknäuels liefert, die dann zu der vollen Länge des gestreckten Moleküls, wie man sie aus einer unabhängigen Molekulargewichtsbestimmung erhält, in Beziehung gesetzt wird, woraus man dann ebenfalls eine Zahl für die geometrische Verknäuelung erhält, wenn man unterstellt, daß eine bestimmte Statistik zutrifft.

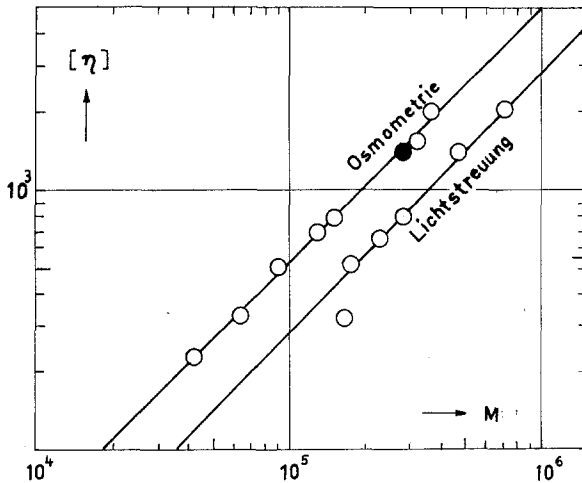


Abb. 1. Die Grenzviskositätszahl als Funktion des Molekulargewichtes

Wir haben Lichtstreuungsmessungen an Cellulosenitrat in Butylacetat ausgeführt³. Dabei zeigte sich, daß ein Teil (etwa 10%) des Cellulosenitrats nicht molekular in Lösung geht, sondern als Gel-Anteil mit etwa 10- bis 20fachem Molekulargewicht erhalten bleibt. Diese Sache wird weiteruntersucht. Durch Ultrafiltration durch Bakterienfilter kann man bei Fraktionen den Gel-Anteil abtrennen und erhält dann molekulare Lösungen. In dieser Arbeit sollen Messungen an solchen gel-freien Lösungen ausgewertet werden mit dem Ziel, die Verknäuelung zu ermitteln.

Unsere Messungen liefern zunächst das Gewichtsmittel für das Molekulargewicht (M_w) und das z -Mittel für den Streumassenradius R_z aus der Anfangssteigung der $c = 0$ -Linie im *Zimm*-Diagramm. Auf die Bedenken gegen das *Zimm*-Diagramm, wie sie zuletzt z. B. von *Sadron*⁴

³ J. Schurz, Das Papier 15, 530 (1961); H. Gaisch, Dissert. Univ. Graz, 1961.

⁴ Ch. Sadron und J. Poynet, 4. Internat. Kongreß für Biochemie Wien, Sept. 1958, Sympos. IX, Epreuve 9.

geäußert wurden, soll hier nicht eingegangen werden, sie dürften auch für unseren Fall nicht sehr relevant sein. Außerdem ist uns aus osmotischen und viskosimetrischen Messungen, die parallel durchgeführt wurden, das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes M_n und die Grenzviskositätszahl $[\eta]$ bekannt. Aus M_w und M_n gewinnen wir sofort die Uneinheitlichkeit U nach Schulz [$U = (M_w/M_n) - 1$] als Maß für die Polymolekularität. In Tab. 1 sind zunächst diese Meßwerte zusammengefaßt, in Abb. 1 ist $[\eta]$ doppelt logarithmisch gegen M aufgetragen, woraus sich folgende Werte für die *Staudinger-Mark-Houwink*-Gleichung ergeben:

$$\left. \begin{aligned} [\eta] &= 5,25 \cdot 10^{-5} \cdot M_{\text{osm}}^{1,0} \\ [\eta] &= 2,8 \cdot 10^{-5} \cdot M_{\text{st}}^{1,0} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{in Butylacetat, ml/g, } 25^\circ \text{C} \\ q \text{ unkontrolliert} \end{array}$$

(Es wurde hier nicht berücksichtigt, daß $[\eta]$ scherabhängig ist, da die diesbezüglichen Messungen noch nicht abgeschlossen sind).

Tabelle 1

Nr.	M_n	M_w	R_z	U
1	62 T	(110 T)	280	0,77
2	100 T	176 T	308	0,76
3	125 T	230 T	316	0,84
4	155 T	281 T	400	0,81
5	290 T	463 T	678	0,60
6	400 T	720 T	860	0,80

In Tab. 1 ist in der Probe 1 für M_w der Wert eingesetzt, wie er sich aus der Grenzviskositätszahl ergibt, da der direkte Lichtstreuungswert offensichtlich aus dem Rahmen fällt. Grundsätzlich könnte man nun für jede Probe einen Verknäuelungsparameter bestimmen. Nimmt man an, daß es sich um *Gauss*sche Knäuel handelt und daher die dafür entwickelte Statistik gilt, so ist das statistische Vorzugselement A_m nach *W. Kuhn* einfach zu berechnen aus:

$$A_m = \bar{h}^2/L$$

wobei \bar{h}^2 das Quadrat des mittleren Endpunktabstandes ist, das unter den erwähnten Verhältnissen mit R zusammenhängt nach: $\bar{h}^2 = 6 \cdot R^2$, und L ist die „gestreckte Länge“, die man leicht als $L = l_0 \cdot P$ erhält mit P = Polymerisationsgrad und l_0 = Länge der Grundeinheit (für Cellulosenitrat = 5,15 Å). Dabei sind nun aber zwei Gesichtspunkte zu beachten. Zunächst erhalten wir ja für M und R zwei verschiedene Mittelwerte, nämlich M_w und R_z , welche ineinander umgerechnet werden müssen, da man natürlich nur gleiche Mittelwerte vergleichen kann. Zum anderen trifft, wie wir heute wissen, die Statistik des *Gauss*schen Knäuels aus verschiedenen Gründen nicht zu. Auf dem obigen Wege ermitteln

wir also formal die Verknäuelung desjenigen *Gauss*schen Ersatz-Knäuels, der mit unserem realen Knäuelmolekül in \bar{h}^2 und in P übereinstimmt. Dies ist besonders zu beachten, wenn die Ergebnisse der Lichtstreuung etwa mit denen der Röntgenkleinwinkelstreuung verglichen werden sollen. Die letztere liefert nämlich direkt die Persistenzlänge a (die für große Moleküle und *Gauss*sche Statistik einfach $A_m/2$ ist), sie mißt also die wahre Verknäuelung des Fadens, während die Lichtstreuung zunächst die scheinbare Verknäuelung eines Ersatzmodells liefert. Daher ist ein direkter Vergleich nicht ohne weiteres möglich, was besonders im Hinblick auf die von *Kratky* vorgeschlagene Möglichkeit von Bedeutung ist, aus einem Vergleich beider Verknäuelungszahlen Schlüsse über etwaige Verzweigungen zu ziehen. *Kratky* hat auch darauf hingewiesen, daß die röntgenographisch gemessene Verknäuelung auch deshalb verschieden ausfallen kann, weil der Röntgenstrahl auf jeden Fall kurze Stücke des Moleküls betrachtet, die der Statistik entsprechen, während für größere Teile diese nicht mehr zutrifft, sondern hier Abweichungen im Sinne einer Knäuelaufweitung eintreten können. Zu erwähnen wäre noch, daß natürlich auch etwa vorhandene Gelteile die Verknäuelung verfälschen, da diese sehr kompakten Teilchen eine zu große Verknäuelung vortäuschen können. Im folgenden sollen nun zwei der erwähnten Gesichtspunkte näher behandelt werden.

Die Polymolekularität der Probe

Es ist notwendig, zu vergleichende Werte auf dieselbe Mittelwertbildung zu beziehen. Dies kann geschehen, indem man eine plausible Verteilungsfunktion annimmt und damit den gewünschten Wert errechnet. *Schulz* und *Zimm* haben z. B. solche Funktionen vorgeschlagen, deren Breite durch Variation eines Parameters eingestellt werden kann; diesen Parameter aber erhalten wir aus der gemessenen Uneinheitlichkeit U . So gilt als Umrechnungsfaktor vom z -Mittel auf das w -Mittel:

$$f_{z/w} = \frac{2U + 1}{U + 1}$$

Die von uns erhaltenen U -Werte stimmen übrigens recht gut mit den Zahlen überein, die man im allgemeinen bei Fraktionen von Cellulosenitrat erhält. Mit diesem Umrechnungsfaktor können wir uns nun sofort R_w ausrechnen. Aus den M_w -Werten erhalten wir P_w ($P_w = M_w/297$) und daraus L_w ($L_w = P_w \cdot 5,15$). Diese drei Größen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Aus diesen Werten kann man nun sofort die jeweiligen A_m -Werte für die Ersatz-Knäuel ausrechnen, sie sind ebenfalls in Tab. 2 angeführt. Man sieht, daß A_m keine konstante Größe ist. Bei sehr hohen P -Werten scheint es konstant zu werden, was heißen würde, daß hier der *Gauss*sche Knäuel approximiert wird.

Tabelle 2

Nr.	P_w	R_w	L_w	A_m
1	380	173	1960	163
2	593	216	3500	108
3	775	218	3990	97
4	945	276	4860	127
5	1560	490	8050	222
6	2420	530	12500	183

Abweichungen von der Statistik

Schon *W. Kuhn* und später *Peterlin* haben vorgeschlagen, die zusätzliche Aufweitung, die der Knäuel durch verschiedene Effekte (vor allem Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel) erfährt, dadurch zu erfassen, daß man schreibt:

$$\bar{h}^2 = l \cdot P^{1+\varepsilon},$$

wobei für den *Gauss*schen Knäuel $\varepsilon = 0$ wird. l ist die sogenannte „effektive“ Bindungslänge, die man an Stelle der wahren Länge l_0 einsetzt, um

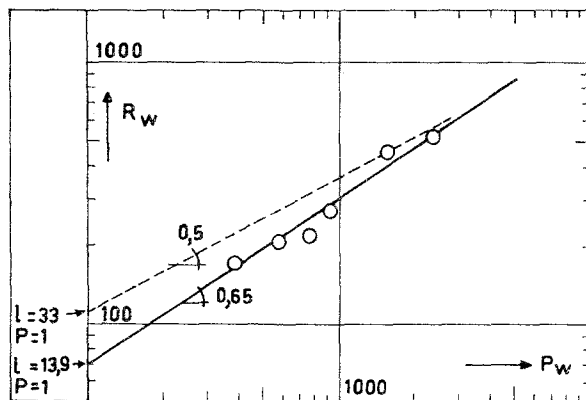


Abb. 2. Der Streumassenradius R_w als Funktion des Polymerisationsgrades P_w
Statt $l = 13,9$ lese man: $l = 10,5$

die Versteifung durch Behinderung der freien Rotation im isolierten Molekül zu erfassen. Auch für den θ -Zustand müßte $\varepsilon = 0$ sein, jedoch um so größer, je mehr der Knäuel durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel aufgeweitet wird. Man kann nun ε sofort ermitteln, wenn man R gegen P aufträgt, wie dies in Abb. 2 für unsere Meßwerte getan wurde (für R_w und P_w), da jedenfalls auch R proportional $P^{(1+\varepsilon)/2}$ sein muß. Aus der Abb. 2 lesen wir für ε den Wert 0,3 ab. Eigentlich sollte

man erwarten, daß P für sehr hohes ε gegen 0 geht; unsere zwei letzten Proben deuten auch darauf hin, doch werden mehr Messungen nötig sein, um hier Sicherheit zu gewinnen. Mit ε können wir nun nach *Peterlin* \bar{h}^2 ausrechnen nach: $\bar{h}^2 = (2 + \varepsilon)(3 + \varepsilon) \cdot R^2$, für unseren Fall mit $\varepsilon = 0,3$, also $\bar{h}^2 = 7,6 R^2$ bzw. $\sqrt{\bar{h}^2} = 2,76 \cdot R$ (für $\varepsilon = 0$ geht die obige Formel in $\bar{h}^2 = 6 \cdot R^2$ für den *Gauss-Knäuel* über). Übrigens soll ε auch mit a (Hochzahl aus der *Staudinger-Mark-Howwink-Gl.*) zusammenhängen nach $\varepsilon = (2a - 1)/3$. Mit unserem $a = 1$ ergibt sich so $\varepsilon = 0,33$ in recht guter Übereinstimmung mit dem Wert aus der Lichtstreuung.

Wir beschreiben also die Abweichungen von der *Gauss-Knäuel-Statistik* zunächst mit der formalen Annahme, daß eine Aufweitung des Knäuels erfolgt, die für jedes Kettenglied den gleichen Beitrag ausmacht. Ist l_0 die geometrische Länge der (gewinkelten) Grundeinheit, l die „effektive Bindungslänge“ aus der Beziehung $\bar{h}^2 = l^2 \cdot P$, die größer als l_0 ist und die Rotationsbehinderung beschreibt, so können wir die Aufweitung durch die Abweichung von der *Gauss*schen Statistik mit *Kuhn* und *Peterlin* formal durch die Annahme beschreiben, daß l selbst um einen bestimmten Betrag aufgeweitet wird zu l_a , so daß gilt: $l_a = l \cdot P^{\varepsilon/2}$. Daraus erhält man sofort: $\bar{h}^2 = l^2 \cdot P^{1+\varepsilon}$. Nimmt man an, daß durch diesen Beitrag $P^{\varepsilon/2}$ die Aufweitung über den ganzen Bereich von P beschrieben wird, so kann man nunmehr zwar für bestimmte Werte von P die Verknäuelung des entsprechenden *Kuhnschen* Ersatzknäuels mit *Gauss*scher Statistik ausrechnen, doch werden diese abhängig von P werden — wie man es übrigens experimentell auch gefunden hat. Man kommt leicht zu den formalen Beziehungen:

$$A_m = l_a^2/l_0 = (l^2/l_0) \cdot P^\varepsilon; \bar{h}_a^2 = \bar{h}^2 \cdot P^\varepsilon, \\ (R^2/M) \text{ prop. } M^\varepsilon \text{ prop. } P^\varepsilon.$$

Hier bedeutet das Subscript a stets den durch Abweichung von der *Gauss*schen Statistik aufgeweiteten Wert. Man sieht, daß mit $\varepsilon = 0,3$ etwa der mittlere Endpunktabstand \bar{h}^2 bei einem Polymerisationsgrad von 1000 um den Faktor 2,82 aufgeweitet wird. Man sieht auch, daß A_m nun P^ε proportional wird. In Abb. 3 haben wir die A_m -Werte aus Tab. 2 gegen P aufgetragen und können die Punkte — trotz der beträchtlichen Streuung — recht gut durch eine Gerade mit der Neigung 0,3 wiedergeben. Für hohe P -Werte sollte das Verhalten eines *Gauss*schen Knäuels angenähert werden, also $\varepsilon = 0$ werden, und A_m ebenso wie R^2/M sich konstanten Werten nähern; in der Auftragung von R gegen P sollte die Steigung 0,5 werden. Wir können aus unseren Abb. 2 und 3 nicht eindeutig entscheiden, ob dies zutrifft, dafür ist die Streuung der Meßpunkte zu groß und ihre Anzahl zu gering. Wenn wir Abb. 3 so interpretieren,

daß für die letzten Punkte ein konstanter Wert von A_m approximiert wird, so würde dieser bei etwa 210 Å liegen und bei $P \sim 1000$ erreicht werden; auch die beiden letzten Punkte in Abb. 2 ergeben eine Neigung von 0,5. Doch ist dies kein zwingender Schluß. Übrigens ist es auch möglich, daß bei $P \sim 1000$ *Gauss*sches Verhalten erreicht wird und trotzdem eine weitere Aufweitung erfolgt, so daß A_m und R^2/M weiter ansteigen. Es kommt nämlich zu den geschilderten Effekten noch das „ausgeschlossene Volumen“ hinzu, das ebenfalls eine Knäuelaufweitung bewirkt, die auch bei sehr hohen Werten von P noch auftritt und daher

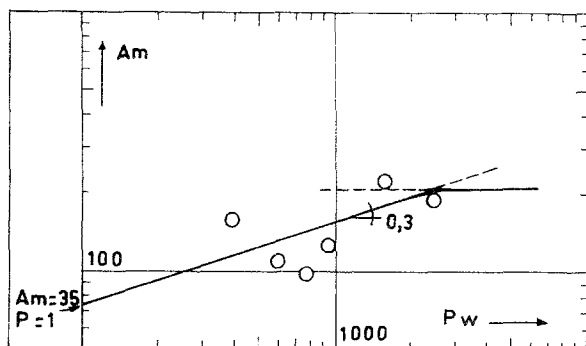


Abb. 3. Das statistische Fadenelement A_m nach *W. Kuhn* als Funktion des Polymerisationsgrades. Statt $A_m = 35$ lese man: $A_m = 20$.

auch dann noch zu finden ist, wenn an sich der Knäuel schon *Gauss*sches Verhalten zeigt. Man kann diesen Effekt beschreiben durch den Ansatz: $\bar{h}^2 = l^2 \cdot P(1 + k \cdot P^{0,5})$; eine elektronische Rechnung von *Wall*⁵ lieferte $\bar{h}^2 = 1,4 \cdot n^{1,18}$ (wobei n unserem P entspricht). Dadurch kann vielleicht das Konstantwerden von A_m und R^2 auch bei hohen P -Werten verhindert oder verzögert werden.

Nach all dem erhebt sich nun wirklich die Frage: was können wir aus unseren Messungen über die Verknäuelung von Cellulosenitrat in Butylacetat aussagen? Extrapolieren wir die Meßpunkte der Abb. 2 (die der Geraden mit der Neigung 0,65 entsprechen) zum Polymerisationsgrad $P = 1$, so erhalten wir daraus die effektive Bindungslänge l zu 10,5 Å. Dieser Wert ist von der Aufweitung, die durch ϵ beschrieben wird, befreit, er enthält nur mehr die Versteifung durch die Rotationsbehinderung; er sollte also gewissermaßen charakteristisch für das isolierte Makromolekül sein. Hier macht l das 2,04fache des l_0 -Wertes aus. Für den entsprechenden *Kuhn*schen Ersatzknäuel errechnet sich formal ein A_m von 21,5 Å. Das wäre gewissermaßen die Verknäuelung des „isolierten“ Makromoleküls.

⁵ *F. T. Wall* und *J. J. Erpenbeck*, *J. Chem. Phys.* **26**, 1742 (1957); **27**, 186 (1957); **30**, 634 (1959).

Bei Messungen in einem θ -Lösungsmittel sollte man ebenfalls diesen Wert erhalten. (Betont muß werden, daß die lange Extrapolation auf $P \rightarrow 1$ äußerst anfällig ist, da schon kleine Veränderungen der Neigung der Geraden das Ergebnis stark modifizieren. Der A_m -Wert von 21,5 Å für das isolierte Molekül kann daher nur als Richtwert gelten.) Wenn man übrigens in Abb. 3 die A_m -Werte selbst gegen $P = l$ extrapoliert, so ergibt sich 20 Å in recht guter Übereinstimmung. Betrachtet man nun für die beiden letzten Punkte der Abb. 2, die möglicherweise schon *Gauss*sches Verhalten zeigen, den *Kuhn*schen Ersatzknäuel und berechnet dafür A_m , so kommt das einer Extrapolation dieser beiden Punkte mit einer Geraden mit 0,5-Neigung nach $P = 1$ gleich, wie dies in Abbildung 2 strichliert angedeutet ist. Es ergibt sich hier ein l von 33 Å, woraus sich ein A_m von 212 Å errechnet, was wieder gut mit dem oberen Grenzwert für A_m aus Abb. 3 übereinstimmt. Jedoch ist dieses A_m ein Maß, das die Verknäuelung des Ersatzmodells beschreibt, das der *Kuhn*schen Statistik folgt und mit dem realen Knäuel in \bar{h}^2 und L übereinstimmt, und zwar für Polymerisationsgrade um bzw. oberhalb 1000.

Nun hat zweifellos für die Praxis gerade die Verknäuelung Bedeutung, die ein Makromolekül bestimmter Größe in einer bestimmten Lösung zeigt, auch wenn sie nur eine scheinbare ist (nämlich die des *Kuhn*schen Ersatzknäuels); sie gibt nämlich an, wie sich das reale Molekül unter den gegebenen Umständen verhält. Dafür müssen wir die A_m -Werte der Ersatzmodelle angeben; vielleicht sollte man sie als „scheinbares statistisches Fadenelement“ mit A'_m kennzeichnen. Sie sind nach unseren Messungen vom Polymerisationsgrad abhängig, scheinen sich aber bei P gleich oder größer als 1000 dem Wert 210 zu nähern (was noch durch weitere Versuche zu sichern sein wird). Etwas anderes ist die Verknäuelung des isolierten Moleküls, unbeeinflußt vom Lösungsmittel, die eine rein molekulare Größe ist. Für sie erhalten wir nach unserer groben Methode den Wert $A_m = 20$ Å. Um hier größere Sicherheit zu erhalten, müßte die Neigung der R vs. P -Geraden mit viel höherer Genauigkeit festgelegt sein, als es in unserem Fall möglich war. *Benoit*⁶ hat für die isolierte Cellulosekette mit sterischer Behinderung der Rotation Moleküldimensionen berechnet, aus denen wir formal ein A_m von etwa 27 Å erhalten. Da für Cellulosenitrat die Rotationsbehinderung sicher größer ist, erscheint unser Wert dagegen zu klein.

Wenn man das Ergebnis der *Walls*chen Rechnung für das ausgeschlossene Volumen so verallgemeinern könnte, daß man diesen Effekt durch einen weiteren Exponenten ε_2 (aus der *Walls*chen Rechnung wäre $\varepsilon_2 = 0,18$) erfassen kann im Sinne $\bar{h}^2 = l \cdot P^{1 + \varepsilon_2}$, so könnte man, wenn man die Abweichung von der *Gauss*schen Statistik mit ε_1 beschreibt,

⁶ H. Benoit, J. Polym. Sci. 3, 376 (1948).

ansetzen: $\bar{h}^2 = l \cdot P^{1+\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$. Das im nicht *Gauss*schen Gebiet gemessene ε wäre die Summe von ε_1 und ε_2 . Bei sehr hohem P würde ε_1 Null werden und nur ε_2 überbleiben. Daher würde allerdings A_m nicht konstant werden, sondern mit P^{ε_2} weiterwachsen. Um diese Annahme zu testen, sind Messungen der Moleküldimensionen an fraktionierten Proben (mit möglichst geringer Uneinheitlichkeit) über einen sehr großen Molekulargewichtsbereich, der mit Sicherheit den Übergang zum *Gauss*schen Knäuel erfaßt, nötig. Um die Extrapolation auf A_m bei $P = 1$ durchzuführen, sind Messungen bei kleinen P -Werten nötig. Es ist also ein experimentell recht umfangreiches Programm, das aber genauere Aussagen über die Abweichungen vom Modell des *Gauss*schen Knäuels bringen wird.

Der Zellwolle Lenzing AG. sowie der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.