

Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an regenerierten, porös getrockneten Cellulosefäden

Von

O. Kratky und **G. Miholic**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 8. November 1962)

Die Röntgenkleinwinkeluntersuchung porös getrockneter, regenerierter, isotroper Cellulosefäden führte auf die Vorstellung bändchenförmiger übermolekularer Bereiche vom Querschnitt $60 \times 150 \text{ \AA}$, bei geringer Polydispersität.

Wir bedienen uns zur Herstellung der Präparate des von *P. H. Hermans*¹ angegebenen Verfahrens der porösen Trocknung, durch welches eine möglichst weitgehende Isolierung der Micellen (Micellarstränge) voneinander erzielt werden sollte, bei gleichzeitiger gegenseitiger Desorientierung. Allerdings gelingt die Auflockerung nie vollständig, ein Teil der Substanz liegt stets in Form kompakter Aggregate („Cluster“) vor, die zufolge ihrer großen Dimensionen zu sehr kleinen, im allgemeinen nicht erfaßbaren Winkeln streuen. Die Verwertung der gemessenen Absolutintensität (= Quotient aus gestreuter Intensität I und Primärintensität P_0) ist an die Voraussetzung geknüpft, daß man den verclusterten Mengenanteil kennt. Wir beginnen mit einer kurzen Darstellung einer Theorie, die seine Ermittlung ermöglicht.

I. Zur Theorie der Bestimmung des Clusteranteils

Eine integrale Größe, die Invariante^{2, 3, 4}

$$Q = I m^2 \cdot dm \quad (1)$$

¹ *P. H. Hermans* und *P. Platzek*, *Z. physik. Chem. (A)* **185**, 260 (1939); *P. H. Hermans* und *A. J. de Leeuw*, *Kolloid-Z.* **83**, 58 (1938).

² *P. Debye* und *A. M. Bueche*, *J. Appl. Phys.* **20**, 518 (1949).

³ *G. Porod*, *Kolloid-Z.* **124**, 83 (1951); **125**, 51 (1951).

⁴ m ist der in der Registrierebene gemessene Abstand von der Mitte des Primärstrahls. Es gilt $\frac{m}{a} \approx 2 \sin \vartheta$, wo a den Abstand Präparat—Registrierebene und ϑ den halben Streuwinkel bedeutet.

kann bei Kenntnis der materiellen Zusammensetzung im absoluten Maß, d. h. im Verhältnis zur Primärenergie P_0 berechnet werden.

$$Q = k \cdot P_0 \cdot d \cdot a \cdot w_1 \cdot w_2 (\rho_{el})^2; k = 8,34 \cdot 10^{-3} \quad (2)$$

d ist die Dicke des Präparates (cm), ρ_{el} die Elektronendichte der Cellulose (d. i. Molelektronen/cm³), w_1 und w_2 sind die Volumsanteile von Cellulose und Luft. Ein festgestelltes Manko in der gemäß (1) gemessenen Invariante im Vergleich zu der gemäß (2) theoretisch berechneten wird durch die Annahme eines entsprechenden Anteils f an Clustern gedeutet. Wir bezeichnen die vom dispersen, nicht verclusterten Anteil allein herführende Invariante mit Q' und definieren⁵:

$$r = \frac{Q'}{Q} \quad (3)$$

Da die Cluster in sich keine Quellung aufweisen, muß der nicht verclusterte, disperse Anteil $(1 - f)$ einen „inneren“ Quellungsgrad q' zeigen, der höher ist als der makroskopische q . Wie man leicht einsieht, gilt

$$q' = \frac{q}{r} \quad (4)$$

und

$$f + (1 - f) q' = q$$

woraus

$$f = \frac{q - q'}{1 - q'}$$

und durch Einsetzen von (4):

$$f = \frac{q(1 - r)}{q - r} \quad (5)$$

Die makroskopische Dicke d kann dann in den Anteil der dispersen und der Clusterfraktion zerlegt werden. Für erstere gilt, wie unmittelbar einzusehen ist

$$d' = \frac{d(1 - f)q'}{q}$$

woraus wir mit (4) und (5) erhalten:

$$d' = \frac{d(q - 1)}{q - r} \quad (6)$$

⁵ Dissertation G. Miholic, Universität Graz, 1962.

Da es sich um langgestreckte Teilchen handelt, ist es sinnvoll, den Querschnittsfaktor⁶ Im zu studieren. Wir haben gezeigt⁷, daß $\lim Im = (Im)_0$, im absoluten Maß dargestellt, direkt auf die Masse pro Längeneinheit der Teilchen führt.

$$M/l \text{ \AA} = K \cdot \frac{(Im)_0}{P_0} \cdot \frac{a}{d' c' z^2}; K = 27,3 \quad (7)$$

z = Zahl der Molelektronen pro 1 g Cellulose = 0,53,

$$c' = \text{g Cellulose/cm}^3 \text{ im dispersen Anteil} = \frac{1,615}{q'}$$

Wesentlich für die erfolgreiche Anwendung dieser Formel ist außer der Messung der Primärintensität die Kenntnis von d' und q' , also die Anwendung der oben kurz dargestellten Ergebnisse einer Theorie des Clusteranteils.

Die Intensität des nach k/m^4 gehenden Auslaufes der Streukurven ermöglicht die Berechnung der spezifischen inneren Oberfläche des nicht verclusterten Anteils (Oberfläche pro \AA^3 der dispersen Phase) gemäß

$$O_s' = \frac{2 \pi^2}{a \lambda} \cdot w_2' \cdot \frac{k}{Q'} \quad (8)$$

wo w_2' , der Volumanteil des Hohlraumes im dispersen Anteil, gegeben ist durch

$$w_2' = 1 - \frac{1}{q'} \quad (9)$$

II. Hinweise auf die experimentelle Methodik

Für die Aufnahmen an einer beststabilisierten Röntgenanlage (Fabrikat Siemens-Halske) verwendeten wir unsere blendenstreuungsfreie Kleinwinkelkamera⁸, bei Registrierung der gestreuten Intensität mit einem Geiger-Müller-Zählrohr. Die Monochromatisierung erfolgte mittels des Rossschen Filterdifferenzverfahrens⁹. Durch einige Verbesserungen konnte das Auflösungsvermögen der Kameras so weit gesteigert werden, daß Messungen bis zu einem dem Braggschen Wert von 12000 \AA ent-

⁶ O. Kratky und G. Porod, Acta physica Austriaca **2**, 133 (1948); G. Porod, l. c. **2**, 255 (1948).

⁷ O. Kratky und G. Porod, in „Die Physik der Hochpolymeren“, herausgeg. von H. A. Stuart, Band II, S. 515ff.; Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953; O. Kratky, Z. Elektrochem. **50**, 245 (1956).

⁸ O. Kratky, Z. Elektrochem. **58**, 49 (1954); **62**, 66 (1958); Kolloid-Z. **144**, 110 (1955); O. Kratky und A. Sekora, Mh. Chem. **85**, 660 (1959), O. Kratky und Z. Skala, Z. Elektrochem. **62**, 73 (1958).

⁹ P. A. Ross, J. Opt. Soc. Amer. **16**, 433 (1928); K. Hoffmann, Physik. Z. **39**, 695 (1938); Angew. Chem. **66**, 771 (1954).

sprechenden Winkel, d. i. etwa 0,46 Bogensekunden oder $1,3 \cdot 10^{-4}$ „radians“ möglich waren¹⁰. Die meisten Aufnahmen wurden mit einem Primärstrahl von sehr langem und schmalem Querschnitt durchgeführt. Die dadurch auftretende Änderung der Streukurve ist nach bekannten Verfahren eliminiert worden¹¹, so daß alle dargestellten Aufnahmen bereits frei von Kollimationseinflüssen sind. Die Messung der Primärenergie erfolgt mit dem a. a. O. beschriebenen Rotatorverfahren¹².

III. Experimentelle Ergebnisse und ihre Auswertung

1. Die untersuchten Präparate

Nach dem von *P. H. Hermans* und Mitarbeitern¹ angegebenen Verfahren konnten isotrope Fäden von regenerierter Cellulose hergestellt

Tabelle 1

q	5,98	2,2	1,16
d (cm)	0,108	0,095	0,081
a (cm)	18,2	24,0	24,0
P_0	$5,54 \cdot 10^3$	$2,01 \cdot 10^7$	$10,02 \cdot 10^7$
Q' (exp)	8,72	$3,58 \cdot 10^4$	$3,375 \cdot 10^4$
r nach (3)	0,875	0,514	0,23
q' nach (4)	6,84	4,29	5,45
f nach (5)	0,147	0,635	0,964
d' (cm) nach (6)	0,105	0,055	0,0137
w'_2 nach (9)	0,854	0,767	0,816
F nach (11) in Å^2	9360	9000	9260
B nach (12) in Å	61	60,0	60,9
A nach (12) in Å	152,5	150	152,3
$M/1\text{Å}$ nach (7)	8460	8310	8300
k/Q' nach (8)	0,08	0,113	0,1035

werden, welche die in Tab. 1 angegebenen Quellungsgrade in Luft zwischen $q = 1,16$ und $5,98$ besitzen. Die Präparate wurden in *Markkapillaren* eingeschmolzen und in dieser Form der Untersuchung zugeführt. Die Dicken d (cm) sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben.

2. Die Clusteranteile

Die zunächst bis zu einem dem *Braggschen* Wert von etwa 700 Å durchgeführten und auf $m = 0$ extrapolierten Messungen ergaben die in Abb. 1 dargestellten, auf gleiche Primärenergie und gleiche makroskopische Dicke reduzierten Im^2 -Kurven. Wir werden weiter unten sehen, daß sie als Ausdruck des dispersen Anteils (Partikelstreuung)

¹⁰ Vgl. *O. Kratky, P. J. Schmitz* und *K. Schier*, Mh. Chem. **93**, 321 (1962).

¹¹ Vgl. eine zusammenfassende Darstellung aller den Kollimationseinfluß betreffenden Fragen: *O. Kratky, G. Porod* und *Z. Skala*, Acta Physica Austriaca **13**, 76 (1960); ferner *S. Heine* und *J. Roppert*, l. c. **15**, 148 (1962).

¹² *O. Kratky*, Makromol. Chem. **35 A**, 12 (1960); Kolloid-Z. **182**, 7 (1962).

allein auf gefaßt werden können (von einer kleinen Korrektur abgesehen, die beim Präparat mit $q = 5,98$ durchgeführt wurde und weiter unten begründet wird), so daß die Invarianten Q' und Q gemäß (3), (4),

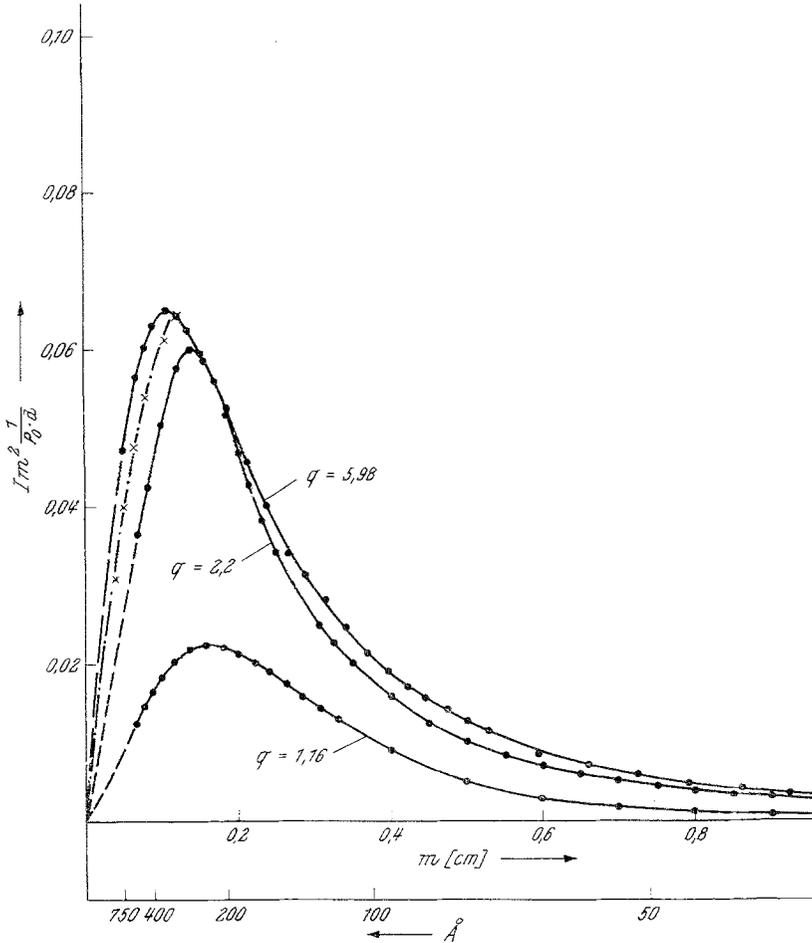


Abb. 1. Im^2 -Kurven, bezogen auf gleiche Primärenergie und Dicke. Im Innenteil der Kurve für $q = 5,98$ ist eine Korrektur zur Eliminierung des Clusteranteils anzubringen, so daß anstelle des durch \bullet markierten experimentellen Verlaufes der durch \times bezeichnete für die Bestimmung von Q' zu nehmen ist (alle Kurven umgerechnet auf $a = 24$ cm)

(5), (6) und (9) auf die r -, q' -, f -, d' - und w_2' -Werte der Tab. 1 führen. Wir heben hervor, daß der disperse Anteil $(1-f)$ danach von 85% beim höchstgequollenen Präparat bis 3,6% beim dichtesten Präparat variiert.

3. Größe und Gestalt des Querschnittes

Abb. 2 stellt die Querschnittsfaktoren in der Guinierschen Auftragung dar. Es ist zwanglos möglich, die Endtangente bei allen Präparaten

unter der gleichen Neigung anzulegen. Das höchstgequollene Präparat läßt keinen Interferenzeinfluß erkennen, was trotz der verhältnismäßig

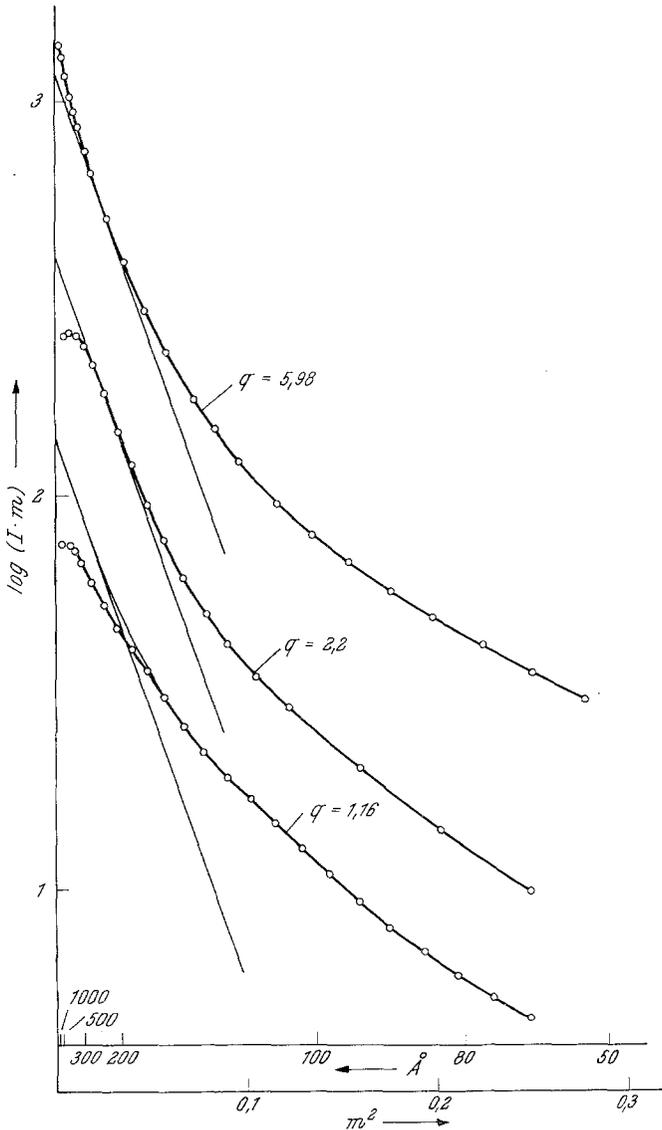


Abb. 2. Querschnittsfaktoren $I \cdot m$ in Guinierscher Darstellung (alle Kurven umgerechnet auf $a = 24$ cm)

hohen Volumskonzentration verständlich ist: sehr langgestreckte Partikel zeigen, falls die benachbarten nicht weitgehend parallel angeordnet sind, sehr geringe Interferenzeffekte. Es tritt bei diesem Präparat im Gegen-

teil im Innern eine Überstrahlung auf, die offenbar von kleineren Clustern herrührt. Das Präparat mit $q = 2,2$ zeigt einen deutlichen Interferenzeffekt, der aber auf den innersten Teil der Streukurve lokalisiert bleibt. Beim Präparat mit $q = 1,16$ erstreckt sich der Interferenzeffekt so weit hinaus, daß man ohne Anlehnung an die höher gequollenen Präparate die Endtangente nicht mehr zweifelsfrei einzeichnen könnte.

Aus der Neigungstangente ergibt sich nun der Streumassenradius R_q des Querschnittes gemäß

$$R_q = \frac{a \cdot \lambda}{2 \pi} \sqrt{2 \cdot 2,3 \cdot \operatorname{tg} \alpha} \quad (10)$$

Die Extrapolation in der Art von Abb. 2 hat

$$R_q = 47 \text{ \AA}$$

ergeben; außerdem ist $(Im)_0$ ablesbar. Aus der Beziehung

$$F = \frac{(I \cdot m)_0 (\alpha \lambda)^2}{Q \cdot 2 \pi} \quad (11)$$

berechnen wir dann die Querschnittsflächen. Es ergeben sich die in Tab. 1 verzeichneten, recht gut übereinstimmenden Werte. Aus R_q und F können wir bei Annahme eines rechteckigen Querschnittes dessen Achsen A und B gemäß

$$F = A \cdot B; \quad R_q^2 = \frac{1}{12} (A^2 + B^2) \quad (12)$$

ausrechnen (Tab. 1).

Der Absolutwert von $(Im)_0$ liefert nach (7) die in Tab. 1 verzeichneten Massen pro Längeneinheit. Rechnen wir andererseits aus den wahrscheinlichsten Nebenachsen $A = 151,5$ und $B = 60,5$ und der Dichte der regenerierten Cellulose von 1,615 die Masse pro Längeneinheit aus, so erhalten wir $M/1 \text{ \AA} = 8640$ Molekulargewichtseinheiten, also eine sehr befriedigende Übereinstimmung.

Der Kurvenvergleich der experimentellen Querschnittskurve mit theoretischen Kurven in Abb. 3 ergibt aus der Abszissendifferenz ($\log \mu - \log m$) = 0,9

$$R_q = 10^{0,9} \frac{a \lambda}{2 \pi} = 47 \text{ \AA},$$

also den gleichen Streumassenradius, den wir durch Tangentenanlegung gefunden hatten; ferner lesen wir ein Achsenverhältnis des Querschnittes von etwa 0,4 ab, das mit dem oben ermittelten befriedigend übereinstimmt. Die Abweichungen, welche die Präparate mit $q = 2,2$ und 1,16 im innersten Teil zeigen, rühren vom Interferenzeinfluß her, den wir schon in der Darstellung von Abb. 2 kennengelernt haben. Es war also berechtigt,

den Verlauf der $I \cdot m^2$ -Kurven in Abb. 1 in diesen beiden Fällen als Ausdruck des dispersen Anteils aufzufassen. Beim Präparat mit $q = 5,98$

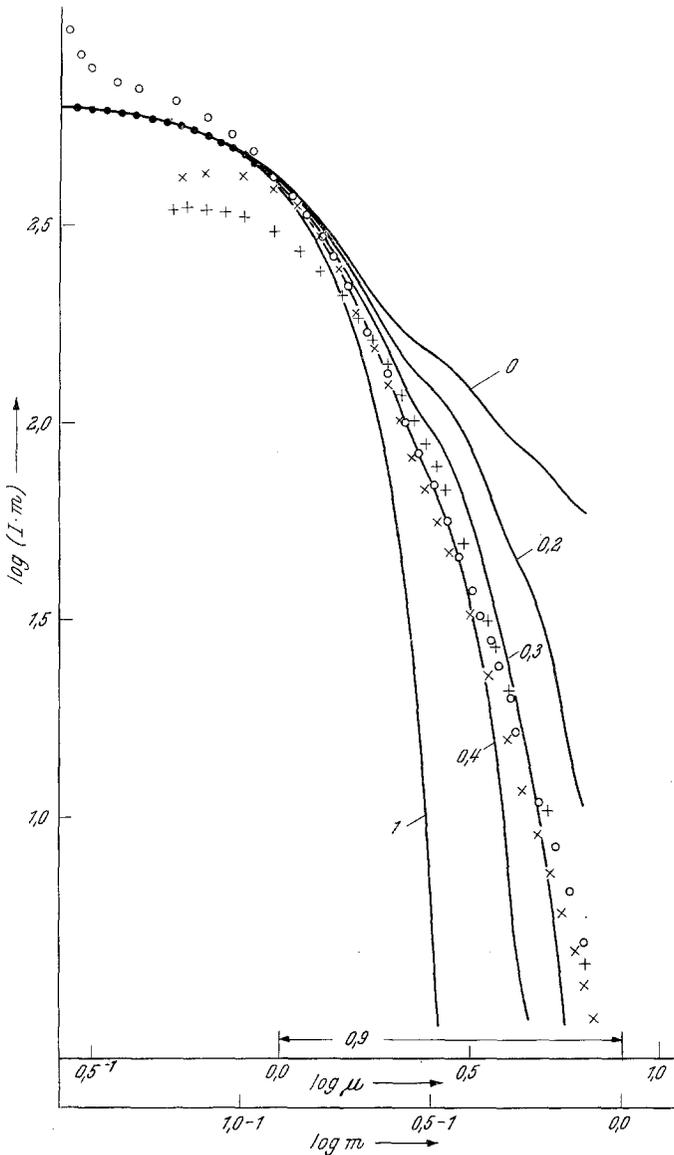


Abb. 3. Vergleich der experimentellen Querschnittsstreukurven (○ für $q = 5,98$; × für $q = 2,2$; + für $q = 1,16$) mit theoretischen für rechteckige Querschnitte mit den angegebenen Achsenverhältnissen (alle exper. Kurven umgerechnet auf $a = 24 \text{ cm}$)

läßt hingegen Abb. 3 erkennen, daß sich im innersten Anteil eine offenbar von kleineren Clustern herrührende zusätzliche Streuung bemerkbar

macht. An der $I \cdot m^2$ -Kurve dieses Präparates ist in Abb. 1 daher eine Korrektur anzubringen (strichpunktierte Linie), die dem Verlauf entspricht, den die theoretische Kurvenschar im innersten Teil von Abb. 3 zeigt.

4. Die innere Oberfläche

Abb. 4 stellt die Quotienten $\frac{I \cdot m^4}{Q'} = \frac{k}{Q'}$ dar, aus deren Wert im Auslauf nach (8) die spezifische innere Oberfläche des nicht verclusterten Anteils berechnet werden kann. Nach der Theorie soll diese Größe aus

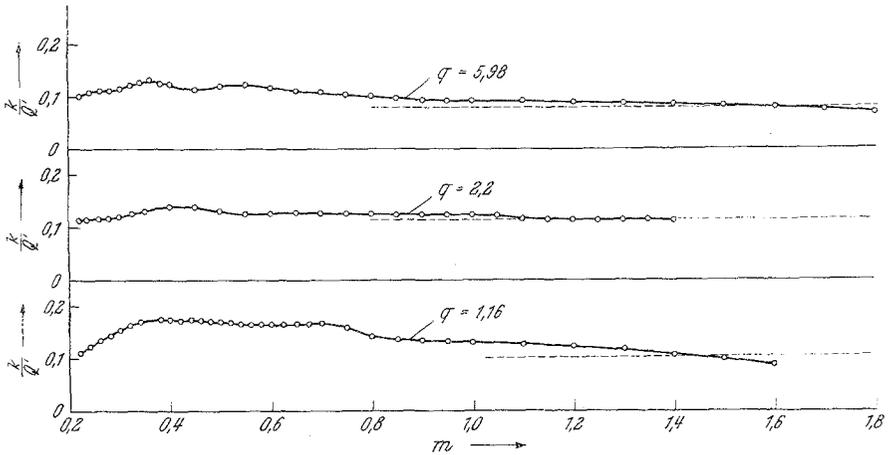


Abb. 4. k/Q' im Auslauf der Streukurven. Die eingezeichneten Punkte stellen die Messungen dar, die gestrichelten Linien entsprechen dem unter Annahme eines Querschnittes $60,5 \times 151,5 \text{ \AA}$ berechneten Sollwert

der Streuung bei möglichst großen Winkeln entnommen werden, andererseits nimmt aber mit wachsendem Winkel notwendig die Genauigkeit ab. Unter Verzicht auf eine unabhängige Berechnung der inneren Oberfläche auf diesem Weg wollen wir nur sehen, ob die nach den anderen Auswertungen zu erwartende Oberfläche mit den in Abb. 4 niedergelegten Ergebnissen übereinstimmt.

Wie man leicht ausrechnet, haben langgestreckte Bändchen von $60,5 \times 151,5 \text{ \AA}$ Querschnitt eine spezifische innere Oberfläche von $0,0463/\text{ \AA}$. Mittels (8) erhält man daraus die in Tab. 1 niedergelegten k/Q' -Werte, die in Abb. 4 als Parallele zur Abszisse eingezeichnet wurden. Wir sehen, daß auch das Verhalten des Auflaufs mit dem entworfenen Bild bestens übereinstimmt.

5. Die direkte Erfassung des Clusteranteils im Kleinstwinkelgebiet

Wenn die oben durchgeführte Berechnung des Clusteranteils richtig ist, so muß es grundsätzlich möglich sein, durch Vermessung bis zu entsprechend kleinen Winkeln auch die Streuung der Cluster zu finden,

d. h. die theoretisch gemäß Beziehung (2) zu erwartende Invariante vollständig zu erfassen.

Da es uns, wie erwähnt, kürzlich gelungen ist, den Meßbereich in unserer Kamera bis auf etwa 12000 Å zu erstrecken, machten wir bei dem Präparat mit $q = 5,98$ den Versuch, den Clusteranteil zu messen. Das Ergebnis ist in Abb. 5 dargestellt. Der rechte Ast der Kurve und die anschließende strichlierte Linie wurden oben bei der Analyse des

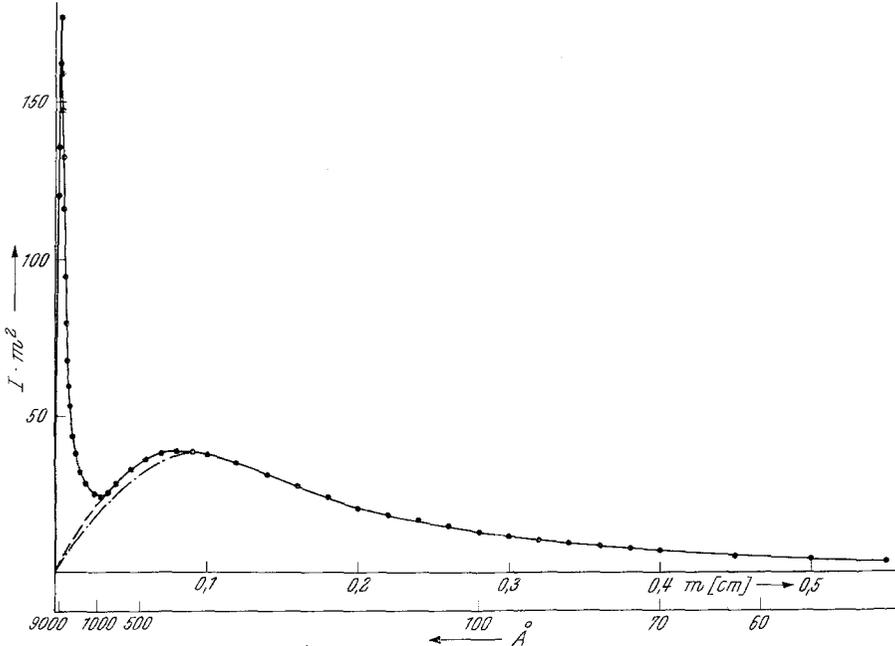


Abb. 5. $I m^2$ -Kurve für das Präparat mit $q = 5,98$, einschließlich des Kleinwinkelgebietes

dispersen Anteils verwendet. Hinzugekommen ist jetzt das Kleinwinkelmaximum in der $I m^2$ -Darstellung, das auf Cluster zurückzuführen ist. Bestimmen wir nun das Verhältnis der gemessenen zu der nach (2) zu erwartenden Invariante, so ergibt sich

$$r = \frac{Q'}{Q} = 1,056$$

Die Diskrepanz von etwa 5,6% ist als experimenteller Fehler zu werten, da der Quotient eigentlich nicht größer sein darf als 1. Es handelt sich hier aber um eine äußerst schwierige Messung, bei der die Kumulierung einer Reihe von Fehlerquellen auftritt. Hervorgehoben sei die Kombination von 10 Streukurven, die dadurch notwendig war, daß der Eintrittsspalt in das Blendensystem und der Zählrohrspalt im Verlaufe der Aufnahme variiert werden mußten, um im Innenteil die not-

wendige Auflösung bzw. im Außenteil die erforderliche Intensität zu erhalten.

Herr Direktor *Harms* ermöglichte es uns im Laboratorium der Chemiefaser Lenzing, eine besondere verdünnte Viskose herzustellen, die für die Gewinnung der höchstgequollenen Fäden unentbehrlich war. Wir danken ihm verbindlichst für dieses Entgegenkommen und für wertvolle Ratschläge.

Der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung danken wir bestens für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

1. Gegenstand der Untersuchung sind isotrope, regenerierte Cellulosefäden, die nach einem von *P. H. Hermans* angegebenen Verfahren porös getrocknet wurden, wobei sich Volumsquellungsgrade in Luft zwischen 1,16 und 5,98 erzielen ließen. Durch diese Präparation werden die Micellarstränge außer Kontakt gebracht und es kommt eine weitgehende gegenseitige Unordnung zustande, beides Voraussetzungen für die Auswertung der Messungen auf Basis der „Partikelstreuung“.

2. Zur Erklärung der Tatsache, daß die Streukraft im absoluten Maß im allgemeinen kleiner ist als nach der materiellen Zusammensetzung zu erwarten wäre, wird angenommen, daß ein Teil der Substanz in Form von kompakten „Clustern“ vorliegt, die zu extrem kleinen Winkeln streuen. Auf dieser Grundlage kann der Clusteranteil berechnet werden, der zwischen 15% (beim höchstgequollenen Präparat) und 96,4% (beim niedrigstgequollenen) schwankt.

3. Aus der Form der Streukurve, insbesondere des Querschnittsfaktors, wird erschlossen, daß langgestreckte Bändchen mit dem Querschnitt etwa $60 \times 150 \text{ \AA}$ vorliegen.

4. Die Intensität wird im absoluten Maß gemessen, d. h. das Verhältnis zur Primärintensität bestimmt. Aus der absoluten Nullintensität des Querschnittsfaktors kann bei Kenntnis des Clusteranteils die Masse pro Längeneinheit der Bändchen berechnet werden, die in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Formbestimmung steht. Dies spricht für eine nur geringe Polydispersität.

5. Die Intensität des nach k/ϑ^4 gehenden Auslaufes steht im Einklang mit der spezifischen inneren Oberfläche, die nach dem gegebenen Modell zu erwarten ist.