

Studium der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Nylon-6 unter Verwendung der absoluten Intensitätsmessung

Von

H. Brumberger*, O. Kratky und P. Mittelbach

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 11. August 1964)

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist vor allem die Ermittlung des kristallinen und amorphen Anteils der untersuchten Proben aus dem mittleren Schwankungsquadrat der Elektronendichte, die aus der Absolutintensität der Röntgenkleinwinkelstreuung hergeleitet werden kann. Es sollen ferner die mittleren Dimensionen der kristallinen Anteile aus der Intensität des Auslaufes der Streukurven berechnet werden.

The mean square electron density fluctuations $\overline{\Delta\rho^2}$ of three Nylon-6 samples (untreated, stretched, stretched and tempered) were obtained from the scattering curves. The degree of crystallinity of each sample was calculated from $\overline{\Delta\rho^2}$ and from the densities of the crystalline and amorphous phases, $d_c = 1.23$ and $d_a = 1.10$, which were available from the literature. Crystallinities thus obtained were found to be as much as 50% less than those calculated from measured sample densities d . The discrepancy was ascribed to a small uncertainty in d_a , the amorphous density: the calculated crystallinities are very sensitive to small changes in this parameter. If one sets the crystalline volume fractions obtained from $\overline{\Delta\rho^2}$ equal to those obtained from d , an equation for d_a in terms of $\overline{\Delta\rho^2}$ and d results, and is solved to yield d_a -values only about 1% higher than the literature value and of course consistent with both X-ray and density determinations. The volume fractions of the crystalline phases range from 20 to 30%. The possibility that the samples contained small amounts of air-filled holes

* Department of Chemistry, Syracuse University, Syracuse, New York 13210, USA.

may be excluded, since the d_a -values (based on $\overline{\Delta\rho^2}$ and d) calculated on the assumption of a volume fraction of as little as 0.3% for such holes are already much too high.

The specific inner surface and an average dimension of the regions of the two phases were also determined. The crystalline regions are roughly 30 Å in size, the amorphous ones three to four times as large, and largest for the tempered sample.

I. Die untersuchten Präparate

Tab. 1 charakterisiert die untersuchten Präparate. Die in der letzten Zeile angegebenen kristallinen Volumsanteile w_c wurden aus der Dichte d mit Hilfe der in der Literatur angegebenen Werte für die Dichte des kristallinen Anteils¹

$$d_c = 1,23$$

und des amorphen Anteils^{2, 3}

$$d_a = 1,10$$

berechnet gemäß:

$$w_c = \frac{d - d_a}{d_c - d_a} \quad (1)$$

Tabelle 1

Präparat	1	2	3
	BASF-Perlon	BASF-Perlon	Bayer, 1 mm Ø
Behandlung	unbehandelte Platte	450% verstreckt bei 150° C 2 Stdn. getempert	verstreckt nach Extrusion (handelsüblich)
Orientierung	keine	hochorientiert	hochorientiert
Dichte d	1,1348	1,1379	1,1416
Kristalliner Anteil w_c nach (1)	0,27	0,29	0,32

II. Hinweise auf die experimentelle Methodik

Die verwendete Kleinwinkelkamera ist a. a. O. beschrieben⁴. Die Streukurve des Präparats 1 wurde durch Impulzzählung (*Geiger—Müller-Zählrohr*) gemessen und der Anteil der CuK_α -Strahlung mittels des *Rossschen* Filter-

¹ D. R. Holmes, C. W. Bunn und D. J. Smith, J. Polym. Sci. **17**, 159 (1955).

² H. Hendus, K. Schmieder, G. Schnell und K. A. Wolf, Festschrift Carl Wurster, BASF, 1960; s. auch R. L. Miller, Crystallographic Data for Various Polymers, IV, Chemstrand Research Center.

³ H. Hendus und G. Schnell, Kunststoffe **51**, 69 (1961).

⁴ O. Kratky, Z. Elektrochem. **58**, 49 (1954); **62**, 66 (1958); O. Kratky und Z. Skala, Z. Elektrochem. **62**, 73 (1958).

differenzverfahrens⁵ bestimmt. Der Primärstrahl war „unendlich“ lang und gestattete *Braggsche* Werte bis zu 3000 Å aufzulösen. Die Messung der Primärenergie $\sum P$ pro 1 cm Primärstrahl erfolgte mittels des Rotatorverfahrens^{6,7}. (s. Tab. 2).

Die Streuung — genauer die Äquatorstreuung — der Präparate 2 und 3 wurde photographisch registriert. Der Primärstrahl war wieder „unendlich“ lang, die Auflösung betrug etwa 1000 Å. Die Bestimmung der Primärenergie erfolgte mittels der a. a. O. beschriebenen Filmverschiebvorrichtung⁶. Vor Subtraktion der an sich sehr geringfügigen Blindstreuung mußte diese um den Absorptionsfaktor der Präparate (0,57) vermindert werden.

Messungen ähnlicher Art wie die vorliegende sind von dem einen von uns gemeinsam mit *Schwarzkopf-Schier*⁷ an Polyäthylen durchgeführt worden. Es sei auch auf die dort näher besprochene Untersuchung von *Hermans* und *Weidinger*⁸ verwiesen.

III. Bestimmung des mittleren Schwankungsquadrates der Elektronendichte $\overline{\Delta\rho^2}$

Das mittlere Schwankungsquadrat der Elektronendichte $\overline{\Delta\rho^2}$ folgt sowohl im Falle eines unorientierten Systems aus der verschmierten Streukurve \tilde{I} als auch für ein orientiertes System aus der verschmierten Äquatorstreucurve \tilde{I} nach der Beziehung⁹

$$\overline{\Delta\rho^2} = 60 \frac{\tilde{Q}}{\sum P \cdot a \cdot D} \quad (2)$$

Tabelle 2

Präparat	1	2	3
D (cm)	0,09	0,11	0,097
a (cm)	18,2	22,8	22,8
$\sum P$	$5,65 \cdot 10^8$	$1,162 \cdot 10^3$	$1,05 \cdot 10^3$
\tilde{k}	$2,50 \cdot 10^3$	$6,67 \cdot 10^{-3}$	$1,122 \cdot 10^{-2}$
\tilde{Q}	$1,10 \cdot 10^4$	$2,91 \cdot 10^{-2}$	$3,52 \cdot 10^{-2}$
$\overline{(\Delta\rho)^2}$	$0,714 \cdot 10^{-3}$	$0,600 \cdot 10^{-3}$	$0,91 \cdot 10^{-3}$
w_c (mit $d_a = 1,10$)	0,17	0,14	0,24
d_a nach (5)	1,110	1,116	1,107
w_c mit d_a nach (5)	0,21	0,19	0,28
$O/V, \text{Å}^{-1}$	0,0336	0,0199	0,0364
\tilde{l}_c (Å)	25,0	38,2	31,1
\tilde{l}_a (Å)	91,6	163	80

⁵ P. A. Ross, J. optic. Soc. America **16**, 433 (1928).

⁶ O. Kratky, Makromol. Chem. **35 A**, 12 (1960).

⁷ O. Kratky und H. Wawra, Mh. Chem. **94**, 981 (1963); O. Kratky und K. Schwarzkopf-Schier, Mh. Chem. **94**, 714 (1963).

⁸ P. H. Hermans und A. Weidinger, Makromol. Chem. **39**, 67 (1960).

⁹ G. Porod, Kolloid-Z. **124**, 83 (1951).

Den Abstand Präparat—Registrierebene a und die Präparatdicke D gibt Tab. 2. $\tilde{Q} = \int_0^{\infty} m \tilde{I} \cdot dm$ (Invariante nach Porod^{9, 10}), m ist der Abstand des Meßpunktes von der Primärstrahlenschwerlinie.

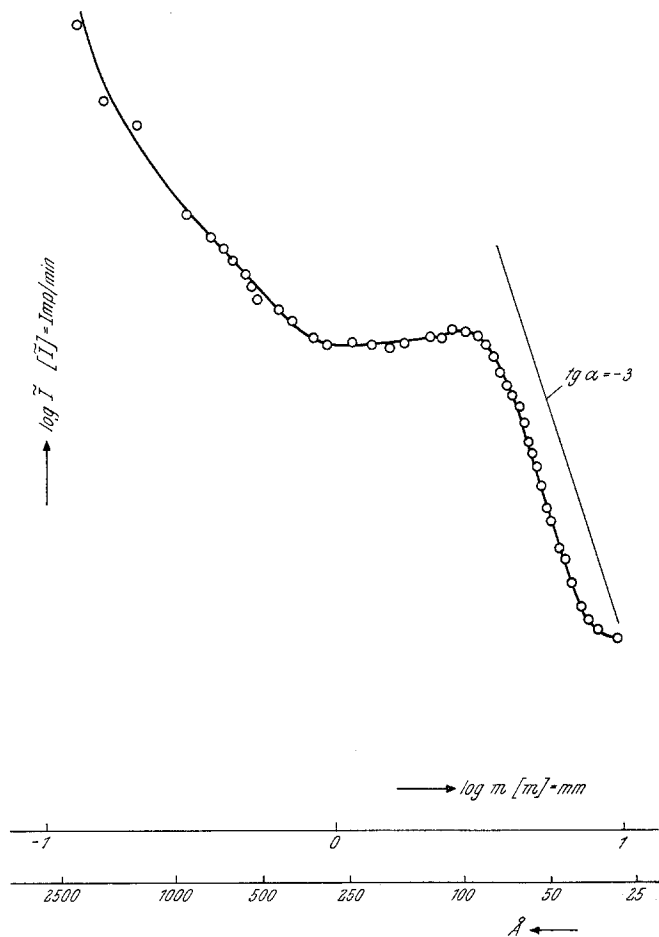


Abb. 1. Streukurve einer unbehandelten Platte von BASF-Perlon (= Präparat 1) in der log—log-Auftragung.

Zur Ermittlung der Invariante hat man von der Streukurve \tilde{I} zunächst einen eventuellen (konstanten) Untergrund δ abzutrennen, der nichts mit der Blindstreuung zu tun hat, sondern einen von Elektronendichteschwankungen in kleinen Bereichen herrührenden Bestandteil der

¹⁰ M. Debye und A. M. Bueche, J. appl. Physics **20**, 518 (1949).

Streukurve darstellt¹¹. Man benützt hierzu die Eigenschaft der eigentlichen Kleinwinkelstreu曲ven, einen Auslauf proportional m^{-3} zu zeigen⁹, so daß für hinreichend große m gilt:

$$\tilde{I} = \frac{\tilde{k}}{m^3} + \delta, \text{ bzw. } \tilde{I} m^3 = \tilde{k} + \delta \cdot m^3$$

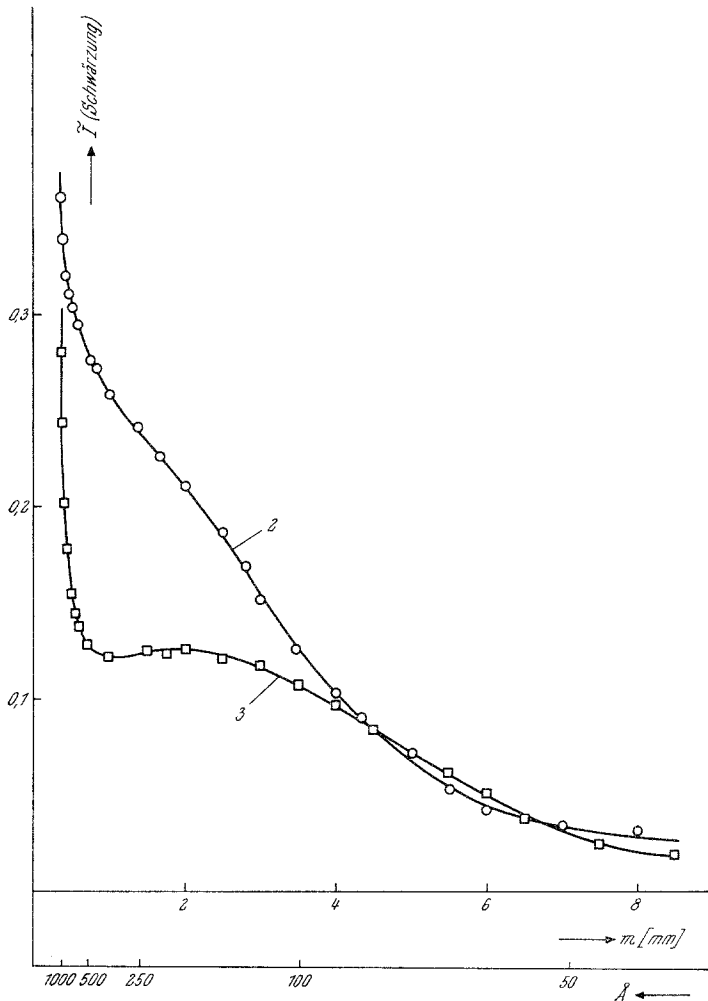


Abb. 2. Streukurve von BASF-Perlon, 450% verstreckt (= Präparat 2) und Bayer-Perlon, verstreckt nach Extrusion (= Präparat 3) in natürlicher Auftragung.

Die Streukurve von Präparat 1 zeigt praktisch keinen Untergrund, wie am ausgeprägten m^{-3} -Bereich in der log—log-Auftragung von Abb. 1

¹¹ V. Luzzati, J. Witz und A. Nicolaieff, J. Molec. Biol. **3**, 367 (1961).

zu ersehen ist. Bei den Streukurven von Präparat 2 und 3 (Abb. 2) gibt die log—log-Auftragung keinen sicheren Aufschluß über die Frage des Untergrundes. Wir verwendeten hier die Auftragung $m^3 \tilde{I}$ gegen m^3 , in welcher nach obiger Darstellung für $\delta \neq 0$ eine geneigte Gerade mit der Neigungstangente δ und dem Ordinatenabschnitt \tilde{k} resultiert. Wie aus Abb. 3 zu ersehen ist, weist nur Präparat 2 einen nennenswerten Untergrund auf ($\delta = 0,015$).

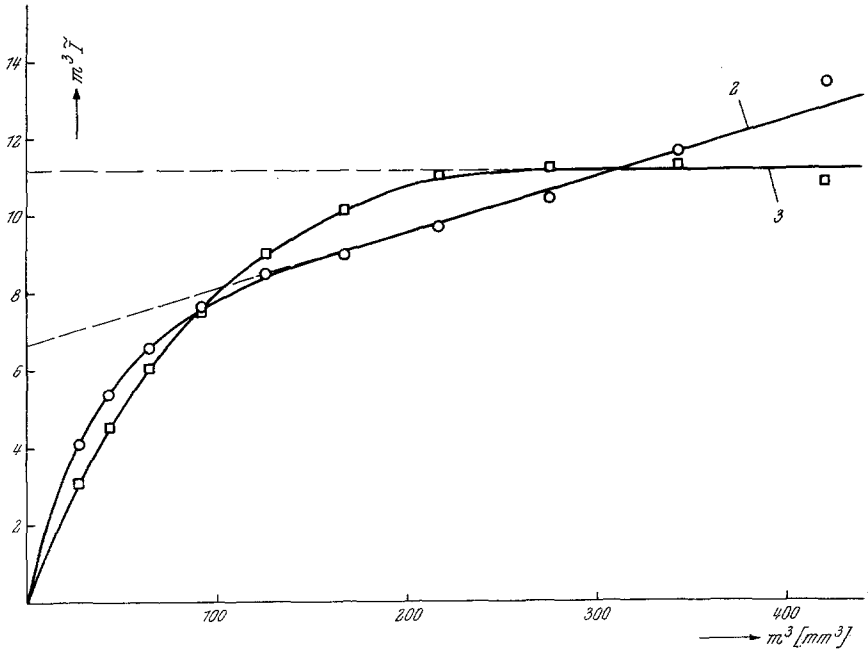


Abb. 3. Auftragung von $m^3 \tilde{I}$ gegen m^3 für Präparat 2 und 3.

Tabelle 3

d_a , ber. nach (6):

Luftanteil	Präparat		
	1	2	3
$w_3 = 3^0/_{00}$:	1,15	1,16	1,15
$w_3 = 1^0/_{0}$:	1,27	1,27	1,30

d_a , ber. nach (7):

Luftanteil	Präparat		
	1	2	3
$w_3 = 3^0/_{00}$:	1,15	1,16	1,15
$w_3 = 1^0/_{0}$:	1,24	1,25	1,25

Die experimentell ermittelten Werte für \tilde{k} , \tilde{Q} und $(\Delta \rho)^2$ findet man in Tab. 2.

IV. Berechnung des kristallinen Anteils aus $\overline{(\Delta \rho)^2}$

Für ein Zweiphasensystem kristallin—amorph mit den Volumanteilen der beiden Phasen w_c und $w_a = 1 - w_c$, sowie der Elektronendichtendifferenz $(\Delta \rho)$ ist $\overline{(\Delta \rho)^2}$ gegeben durch

$$\overline{\Delta \rho^2} = w_c (1 - w_c) (\Delta \rho)^2$$

Daraus rechnet man den kristallinen Anteil zu

$$w_c = 0,5 - \sqrt{0,25 - \frac{(\Delta \rho)^2}{(\Delta \rho)^2}} \quad (3)$$

(minus deswegen, weil nach Tab. 1 $w_c < w_a$). Die Elektronendichtendifferenz errechnet sich (mit $d_c = 1,23$ und $d_a = 1,10$) zu:

$$(\Delta \rho) = \frac{\Sigma O}{\Sigma A} (d_c - d_a) \quad (4)$$

$$(\Delta \rho) = 0,548 \cdot 0,013 = 0,071$$

wo ΣO die Summe der Ordnungszahlen, ΣA die Summe der Atomgewichte des Nylonmonomeren



bedeutet. Die nach (3) berechneten kristallinen Volumanteile w_c sind in Tab. 2, Zeile 7 angegeben. Der Vergleich mit Tab. 1 (letzte Zeile) zeigt, daß die aus der Röntgen-Kleinwinkelstreuung ermittelten Kristallinitätsgrade bis zu 50% unter den aus der Dichte ermittelten Werten liegen. Diese Diskrepanz liegt weit außerhalb der Unsicherheit der Röntgen-Kleinwinkelmessung an sich. Nun gehen aber nach obigem die Dichten des kristallinen und amorphen Anteils in die Auswertung ein und es ist durchaus denkbar, daß namentlich die aus der Literatur entnommenen Dichtewerte des amorphen Anteils d_a mit einem kleinen Fehler behaftet sind. Wir haben uns daher die Frage vorgelegt, um wieviel man d_a vergrößern müßte, damit man bei der Bestimmung der Volumanteile des kristallinen Anteils nach (1) bzw. (3) denselben Wert erhält. Setzt man die rechten Seiten von (1) und (3) gleich, wobei man $(\Delta \rho)$ durch (4) ausdrückt, so ergibt sich für d_a die Bestimmungsgleichung

$$d_a = d - \frac{(\overline{\Delta \rho})^2}{0,548^2} \frac{1}{d_c - d} \left(0,548 = \frac{\Sigma O}{\Sigma A} \right) \quad (5)$$

Die nach (5) ermittelten Dichten des amorphen Anteils finden sich in Tab. 2, Zeile 8. Sie liegen um nur rund 1% über dem Literaturwert. Diese Abweichung ist plausibel, wenn man annimmt, daß die Dichte der

amorphen Bereiche in unmittelbarer Nähe der kristallinen Bereiche etwas zunimmt, im Mittel also etwas größer ist als für eine homogen amorphe Substanz. Legt man nun der Berechnung des Kristallinitätsanteils die derart geringfügig erhöhten amorphen Dichten zugrunde, so resultieren nach (1) oder (3) die in der 9. Zeile der Tab. 2 angegebenen Werte. Wir erkennen somit, daß beide Verfahren, das nur auf Dichtebestimmungen (d , d_a , d_c) basierende und das Kleinwinkelverfahren, das d_a und d_c benützt, sehr empfindlich auf kleine Fehler reagieren — die wir vor allem bei d_a vermuten —, so daß beide Wege, für sich betrachtet, zu unsicher sind. Der oben beschriebene Weg macht die unabhängige Bestimmung von d_a überhaupt entbehrlich und liefert durch eine Kombination beider Verfahren sowohl d_a als auch w_c .

Bei einem kritischen Überdenken der möglichen Fehlerquellen eines solchen Vorgehens kommt man zum Ergebnis, daß durch das Vorliegen einer dritten Phase (Lufthohlräume) erhebliche Fehler entstehen könnten. Davon abgesehen, daß sich aber Lufteinlagerungen im allgemeinen durch eine sehr deutliche Trübung bemerkbar machen — die bei unseren Präparaten nicht vorliegt — würden in diesem Fall die errechneten d_a -Werte sinnlos werden. Besser als eine Diskussion allgemeiner Art zeigt dies ein Zahlenbeispiel. Wir unterstellen einmal 0,3% und einmal 1% an Lufthohlräumen und führen die Rechnung nach zwei Varianten aus: die Flüssigkeit, in welcher das Präparat bei der Dichtebestimmung schwebt oder in welcher sein Auftrieb gemessen wird, möge die Hohlräume nicht erfüllen bzw. vollständig erfüllen. Wir berechnen den kristallinen Anteil sowohl aus der Dichte als auch aus $(\Delta\rho)^2$ und bekommen durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke im ersten Fall (die Flüssigkeit erfüllt die Hohlräume nicht)

$$d_a = \frac{1}{\bar{w}_3} \frac{d(d_c - d) - (\overline{\Delta\rho})^2/0,3}{d_c - d/\bar{w}_3} \quad (6)$$

mit $\bar{w}_3 = 1 - w_3$ (w_3 : Luftanteil) und $\left(\frac{\sum O}{\sum A}\right)^2 \cong 0,3$, und im zweiten

Fall (die Flüssigkeit dringt in die Hohlräume ein)

$$d_a = \frac{d(d_c - d\bar{w}_3) - (\overline{\Delta\rho})^2/0,3\bar{w}_3}{d_c - d} \quad (7)$$

Tab. 3 gibt die aus den experimentellen $(\overline{\Delta\rho})^2$ - und d -Werten nach (6) bzw. (7) berechneten d_a -Werte unter Annahme von $w_3 = 0,3\%$ bzw. $w_3 = 1\%$ wieder. Wir sehen, daß die so berechneten d_a -Werte so weit von den durch Dichtemessung experimentell erhaltenen abweichen, daß die Anwesenheit von Lufthohlräumen praktisch auszuschließen ist. Wir

können daher die auf Grundlage eines Zweiphasensystems kristallin—amorph berechneten in Zeile 9 der Tab. 2 angegebenen Werte für den kristallinen Anteil W_c als beste Interpretation der Messungen ansehen. Immerhin ist insofern noch nicht eine vollständige Erfassung des Streuverhaltens erreicht, als die Messungen bei einem bestimmten Winkel (entsprechend einem Bragg'schen Wert von 3000 Å bei Präparat 1 und 1000 Å bei Präparat 2 und 3) abgebrochen werden mußten. Wichtiger als die speziellen zahlenmäßigen Ergebnisse, die sich im Rahmen der auch schon durch Dichtemessungen erhaltenen bewegen, scheint uns die Aufzeigung eines ganz neuen Weges, der von Unsicherheiten befreit, mit welchen die beiden Methoden der Dichtebestimmung und der Kleinwinkelstreuung, für sich allein angewendet, belastet sind.

V. Bestimmung der inneren Oberfläche und der mittleren Durchschußlängen

Die spezifische innere Oberfläche (O/V in Å² pro Å³ Präparatvolumen) wird für ein nichtorientiertes Zweiphasensystem aus der Kurvenauslaufkonstante \tilde{k} bestimmt nach folgender Beziehung:

$$\frac{O}{V} = \frac{16,32}{a} \frac{\tilde{k}}{\bar{Q}} w_c w_a \quad (8)$$

Liegt ein hochorientiertes Faserpräparat vor, dessen Äquatorstreuung gemessen wird, so tritt anstelle von (8)

$$\frac{O}{V} = \frac{12,82}{a} \frac{\tilde{k}}{\bar{Q}} w_c w_a. \quad (9)$$

Aus der spezifischen inneren Oberfläche kann man in Verbindung mit den Volumsanteilen w_c und w_a mittlere Dimensionen der Phasen, die sogenannten mittleren Durchschußlängen \bar{l}_c und \bar{l}_a nach

$$\bar{l}_c = \frac{4 V w_c}{O} \quad \text{bzw.} \quad \bar{l}_a = \frac{4 V w_a}{O} \quad (10)$$

berechnen. O/V , \bar{l}_c und \bar{l}_a sind in Tab. 2 (Zeile 10—12) angegeben. Man sieht, daß die Dimensionen der kristallinen und amorphen Bereiche bei dem getemperten Präparat am größten sind, was vernünftig ist.

Die Autoren sind der „Polymer Division“ des National Bureau of Standards, Washington (D. C.), USA, für die Hilfe bei den Dichtebestimmungen an den studierten Nylonproben zu bestem Dank verpflichtet.

Der eine von uns (B) dankt dem „Petroleum Research Fund of the American Chemical Society“ für die Unterstützung dieser Untersuchung.

Zusammenfassung

Aus der Streuung von drei Nylon-6-Präparaten (unbehandelt, verstreckt, verstreckt und getempert) wurde zunächst das mittlere Schwankungsquadrat der Elektronendichte bestimmt. Daraus wurden unter Zugrundelegung der aus der Literatur bekannten Werte für die Dichte der kristallinen ($d_c = 1,23$) und der amorphen Phase ($d_a = 1,10$) die Kristallinitätsgrade berechnet. Es stellte sich heraus, daß diese bis zu 50% unter jenen liegen, die man aus der Dichte der Präparate ermittelt. Wir führten diese Diskrepanz auf eine geringfügige Unsicherheit namentlich der Dichte des amorphen Anteils d_a zurück, welche in äußerst empfindlicher Weise in die Berechnung eingeht. Fordert man die Gleichheit der aus der Dichte d des Präparates und dem mittleren Schwankungsquadrat der Elektronendichte $(\overline{\Delta\rho})^2$ ermittelbaren Volumsanteile der kristallinen und amorphen Phase, so erhält man eine Gleichung, mittels der man d_a aus d und $(\overline{\Delta\rho})^2$ berechnen kann. Man bekommt im vorliegenden Fall für d_a Werte, welche nur um etwa 1% über dem Literaturwert liegen. Die Volumsanteile der kristallinen Phase betragen dann 20–30%. Die Möglichkeit, daß die Präparate auch noch geringe Spuren von Lufthohlräumen enthalten könnten, ist dabei auszuschließen. Die aus d und $(\overline{\Delta\rho})^2$ ableitbaren d_a -Werte würden nämlich bereits bei Annahme von nur 0,3% Lufthohlräumen unvertretbar hoch resultieren.

Es wurden weiters die spezifische Oberfläche und die mittleren Durchschußlängen der beiden Phasen bestimmt. Die Dimensionen der kristallinen Bereiche betragen demnach rund 30 Å. Die amorphen Bereiche sind drei- bis viermal so ausgedehnt und sind am größten für das getemperte Präparat.