

## Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an Lösungen eines Polystyrolpräparates mit enger Molekulargewichtsverteilung\*

Von

**H. Durchschlag und O. Kratky**

Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

und

**J. W. Breitenbach und B. A. Wolf**

Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Juni 1970)

Es wurde das Streuverhalten von Polystyrol im thermodynamisch „schlechten“ Lösungsmittel Cyclohexan zwischen Entmischungstemperatur und  $\vartheta$ -Temperatur untersucht. Beim  $\vartheta$ -Punkt und nahe dabei liegt das Verhalten eines statistisch verknäuelten Fadenmoleküls vor. Unterhalb der  $\vartheta$ -Temperatur beginnt eine Aggregation. Knapp oberhalb der Entmischungstemperatur entspricht das Molekulargewicht etwa einer Verhängung zweier Fadenmoleküle. Ein Auftreten von kompakten Polymerknäueln ist bei dieser Temperatur nicht festzustellen. Der Einfluß des Fadenquerschnitts auf die Streukurve ist beträchtlich, da der Querschnitt nicht viel kleiner als die Persistenzlänge ist. Trotzdem läßt sich die Persistenzlänge ( $\alpha = 12,2 \text{ \AA}$ ) aus dem Übergangspunkt zwischen den etwa  $1/(2 \vartheta)^2$  und  $1/(2 \vartheta)$  proportionalen Bereichen bestimmen, da der Knick im Übergangsbereich infolge der großen Anzahl von Persistenzlängen pro Molekül sehr ausgeprägt ist.

*X-Ray Small-Angle Investigations on Solutions of a Polystyrene Sample with a Narrow Molecular Weight Distribution.*

Investigations were made of the scattering behaviour of polystyrene in the thermodynamically "bad" solvent cyclohexane between precipitation-temperature and  $\vartheta$ -temperature. At the  $\vartheta$ -point and close to it the behaviour of a statistically coiled chain molecule is found. Below  $\vartheta$ -temperature an aggregation is beginning. Just above precipitation-temperature the molecular weight corresponds to an entanglement of two chain molecules. Appearance of compact polymer coils could not be noted at this temperature. The influence of the chain cross-section upon the scattering curve is considerable as the cross-

\* Herrn Prof. Dr. E. Broda zum 60. Geburtstag gewidmet.

section is not much smaller than the persistence length. Nevertheless, the persistence length ( $a = 12.2 \text{ \AA}$ ) may be determined from the transition point between the ranges roughly proportional to  $1/(2\vartheta)^2$  and  $1/(2\vartheta)$  as the break within the transition range is very distinct on account of the great number of persistence lengths per molecule.

### 1. Einleitung und Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit soll das Verhalten von Polystyrol in einem thermodynamisch „schlechten“ Lösungsmittel im Temperaturbereich zwischen Entmischungstemperatur und  $\vartheta$ -Temperatur mit der Kleinwinkelmethode studiert werden. Das Auftreten von kompakten Polymerknäueln knapp oberhalb der Entmischungstemperatur, wie es verschiedentlich vermutet wurde, müßte sich durch eine Veränderung der Form der Streukurve, des Streumassenradius und ggf. der Persistenzlänge zu erkennen geben.

Die Bestimmung des Streumassenradius mit der Röntgenkleinwinkelmethode ist bei entsprechender Aufnahmetechnik ohne weiteres möglich. Ein wesentlich schwierigeres Problem ist die Messung der Persistenzlänge. Man kann zwar sowohl mittels der Lichtstreuung als auch mit der Kleinwinkelmethode eine indirekte Berechnung aus dem Molekulargewicht und dem Streumassenradius durchführen, muß dabei aber die Existenz eines *Gaußschen* Knäuels zugrunde legen. Da diese Voraussetzung keineswegs von vornherein als erwiesen anzusehen ist, erscheint dieser Weg zumindest unsicher. Nun ist nach der Theorie der Röntgenkleinwinkelstreuung für verknäuelte Fadenmoleküle die direkte Bestimmung der Persistenzlänge, d. h. ohne Zuhilfenahme des Molekulargewichts und des Streumassenradius, möglich, und zwar sowohl für „unendlich“ lange<sup>1</sup> als auch für kürzere Moleküle<sup>2</sup>. Die benützte Theorie setzt aber unendlich dünne fadenförmige Moleküle voraus. Sie konnte bei Cellulosenitrat, wo die Persistenzlänge ein hohes Vielfaches der Fadendicke beträgt, verifiziert werden. Polystyrol ist aber nach Lichtstreuungsmessungen<sup>3</sup> zweifellos viel stärker verknäuelte, das Verhältnis von Persistenzlänge und mittlerer Dicke ist viel kleiner, so daß die Vernachlässigung des Dickeneinflusses auf die Streukurve nicht mehr gerechtfertigt erscheint. Er muß erfaßt und eliminiert werden.

### 2. Das untersuchte Präparat

Wir untersuchten das einheitliche Standardpolystyrol S 102 der „Dow Chemical Company“, Midland, Michigan, USA. Es handelte sich

<sup>1</sup> O. Kratky und G. Porod, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **68**, 1106 (1949); G. Porod, J. Polymer Sci. **10**, 157 (1953).

<sup>2</sup> S. Heine, O. Kratky und J. Roppert, Makromol. Chem. **56**, 150 (1962).

<sup>3</sup> G. V. Schulz und H. Baumann, Makromol. Chem. **60**, 120 (1963).

dabei um ein Präparat mit besonders enger Molekulargewichtsverteilung ( $\overline{M}_w = 83\,000$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,04$ ) ohne fremde Endgruppen. Es wurde das für Polystyrol thermodynamisch „schlechte“ Lösungsmittel Cyclohexan verwendet; hier liegt die Trübungstemperatur einer 1proz. Lösung bei  $17,5^\circ\text{C}$ , die  $\vartheta$ -Temperatur bei  $34\text{--}35^\circ\text{C}$ . Messungen wurden im Konzentrationsbereich von etwa 8 bis 2 mg/ml Lösung bei 18, 20, 30 und  $40^\circ\text{C}$  durchgeführt.

### 3. Hinweise auf die experimentelle Methodik

Strahlenquelle war eine Röntgenröhre mit Kupferanode, die an einer beststabilisierten Röntgenanlage betrieben wurde. Durch eine Klimaanlage konnte eine Raumtemp. von  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$  und eine relative Luftfeuchtigkeit von  $50 \pm 5\%$  aufrechterhalten werden. Ein geschlossenes Kühlwassersystem sorgte für konstante Kühlwassertemperatur. Die an der Breitseite des Fokus justierte Kamera war die a. a. O.<sup>5</sup> beschriebene praktisch blendens-treuungsfreie Type. Zur Registrierung wurde ein Proportionalzählrohr in Verbindung mit einem auf die  $\text{CuK}_\alpha$ -Linie ( $1,54\text{ \AA}$ ) eingestellten Impulshöhendiskriminator verwendet. Die Eliminierung des Einflusses der  $\text{CuK}_\beta$ -Linie ( $1,39\text{ \AA}$ ) ist mittels eines Impulshöhendiskriminators nicht möglich; sie wurde rechnerisch nach einem im Grazer Institut von Zipper<sup>6</sup> entwickelten Verfahren durchgeführt. Ein vollelektronisch programmierbares Schrittschaltwerk erlaubte einen automatischen Betrieb<sup>7</sup>.

Die Messung der Absolutintensität, d. h. das Verhältnis der Streuintensität relativ zur Primärenergie, die man zur Bestimmung des Molekulargewichtes kennen muß, wurde durch Vergleich mit der Streuung eines Lupolenplättchens<sup>8</sup> durchgeführt, dessen absolute Streuintensität seinerseits mit dem „Rotatorverfahren“<sup>9</sup> ermittelt worden war.

Die Lösungen wurden in dünnwandigen Glaskapillaren („Markkapillaren“) untersucht. Die Temperierung der Kapillaren erfolgte in einer Küvette, in der die gewünschte Temperatur durch ein Peltierelement<sup>10</sup> erzeugt werden konnte. Von besonderer Bedeutung ist die Wärmeabschirmung des Kollimationsystems, weil schon geringfügige Erwärmungen zu erheblichen Intensitätsänderungen führen können.

Bei jedem Meßpunkt wurden mindestens  $10^5$  Impulse registriert, was einem mittleren statistischen Fehler von etwa  $0,3\%$  entspricht. Die so erhaltenen Kurven wurden zunächst von Hand aus geglättet. Die eigentliche Streukurve der gelösten Moleküle wird dann durch Subtraktion der von

<sup>4</sup> J. W. Breitenbach und B. A. Wolf, Makromol. Chem. **117**, 163 (1968).

<sup>5</sup> O. Kratky, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 49 (1954); O. Kratky, Z. Elektrochem. **62**, 66 (1958); O. Kratky und Z. Skala, Z. Elektrochem. **62**, 73 (1958).

<sup>6</sup> P. Zipper, Acta Physica Austr. [Wien] **30**, 143 (1969).

<sup>7</sup> H. Leopold, Z. angew. Physik **25**, 81 (1968).

<sup>8</sup> O. Kratky, I. Pütz und P. J. Schmitz, J. Coll. Interface Sci. **21**, 24 (1966); I. Pütz und O. Kratky, ibid. **24**, 211 (1967); I. Pütz, ibid. **30**, 140 (1969).

<sup>9</sup> O. Kratky, Makromol. Chem. **35 A**, 12 (1960); O. Kratky und H. Wawra, Mh. Chem. **94**, 981 (1963).

<sup>10</sup> H. Leopold, Elektronik **18**, 350 (1969).

Kapillare und Lösungsmittel herrührenden Blindstreukurve von der Gesamtstreuurve erhalten. Außerdem ist stets ein konstanter Untergrund, der auf Fluktuationen der Elektronendichte innerhalb der gelösten Teilchen zurückzuführen ist, zu eliminieren.

Alle experimentellen Streukurven sind infolge der strichförmigen Gestalt des Primärstrahlquerschnitts mit einem Kollimationsfehler behaftet. Ein von *Guinier* und *Fournet*<sup>11</sup> angegebenes rechnerisches Verfahren erlaubt es, die experimentelle Kurve so umzuformen, als wäre sie von einem Strahl mit punktförmigem Querschnitt verursacht. Wir nennen dieses Verfahren „Entschmierung“. Diese Arbeit besorgte ein Computer nach einem von *Heine* und *Roppert*<sup>12</sup> im Grazer Institut entwickelten Programm.

#### 4. Die verwendeten Beziehungen

Die der Auswertung zugrunde gelegten Beziehungen wurden in neueren Arbeiten ausführlich begründet<sup>13, 14</sup>, so daß hier eine kurze Zusammenstellung genügt.

Aus der *Guinier*-auftragung [d. h.  $\lg I$  gegen  $(2\vartheta)^2$ ] der entschmierten und monochromatisierten Streukurven kann der Streumassenradius  $R$  aus der Neigung der Kurve im Innenteil gemäß

$$R = 0,644 \sqrt{-(\operatorname{tg} \alpha)_0} \text{ \AA} \quad (1)$$

berechnet werden.

Das Molekulargewicht ergibt sich aus der Nullintensität  $I_0$  und der Primärintensität  $P_0$ <sup>15</sup>

$$M = k \cdot \frac{I_0}{P_0} \cdot \frac{r^2}{D \cdot c \cdot (z_1 - \bar{v}_1 \rho_2)^2}; \quad k = 21,0. \quad (2)$$

Hier bedeutet:  $r$  = Abstand Präparat—Registrierebene [cm];  $D$  = Dicke des Präparates [cm];  $c$  = Konzentration der Lösung [g/ml];  $z_1$  = Zahl der Elektronenmole pro 1 g der gelösten Substanz;  $\bar{v}_1$  = ihr partielles spezif. Volumen [cm<sup>3</sup>/g];  $\rho_2$  = Elektronendichte des Lösungsmittels.

Die für die Meßtemperaturen benötigten Werte von  $\bar{v}_1$  wurden aus der Literatur entnommen<sup>16</sup>.

<sup>11</sup> *A. Guinier* und *G. Fournet*, *J. Physique Radium* **8**, 345 (1947); *J. M. W. Du Mond*, *Physic. Rev.* **72**, 83 (1947).

<sup>12</sup> *S. Heine* und *J. Roppert*, *Acta Physica Austriaca* **15**, 148 (1962); *S. Heine*, *ibid.* **16**, 144 (1963).

<sup>13</sup> *O. Kratky*, *Pure and Applied Chem.* **12**, 483 (1966).

<sup>14</sup> *O. Kratky*, *Kolloid-Z.* **182**, 7 (1962); *O. Kratky*, *H. Leopold* und *G. Puchwein*, *Kolloid-Z. und Z. f. Polymere* **216—217**, 255 (1967).

<sup>15</sup> *O. Kratky*, *G. Porod* und *L. Kahovec*, *Z. Elektrochem.* **55**, 53 (1951).

<sup>16</sup> *G. V. Schulz* und *M. Hoffmann*, *Makromol. Chem.* **23**, 220 (1957).

Die Masse pro Längeneinheit erhält man aus der Beziehung

$$M_q = k \cdot \frac{[I \cdot (2 \vartheta)]_0}{P_0} \cdot \frac{r^2}{D \cdot c \cdot (z_1 - v_1 \rho_2)^2}; \quad k = 27,3. \quad (3)$$

Diese Größe ist natürlich auch aus der Strukturformel und den bekannten Bindungswinkeln und Bindungsabständen berechenbar. Durch Vergleich der beiden Werte läßt sich eine eventuell vorhandene stärkere Massenbelegung des Querschnittes, wie sie z. B. bei Helices auftritt, nachweisen.

Die Guiniersche Auftragung des Querschnittsfaktors  $I \cdot (2 \vartheta)$  führt auf die Bestimmung des Querschnittsstreumassenradius  $R_q$

$$R_q = 0,526 \sqrt{-(\operatorname{tg} \alpha)_0} \text{ \AA}. \quad (4)$$

Somit hat man ein Maß für die Fadendicke und kann deren Einfluß auf die Gesamtstreuform eliminieren, indem man diese durch den Querschnittsfaktor dividiert\*. Die so erhaltenen Werte, mit  $(2 \vartheta)^2$  multipliziert und gegen  $2 \vartheta$  aufgetragen, sollen eine Kurve ergeben, die aus zwei typischen Bereichen besteht: Für größere Winkel ist ein proportional mit dem Streuwinkel ansteigender Ast zu erwarten, bei kleineren Winkeln soll der Übergang in einen schwächer geneigten Ast erfolgen. Aus der Abszisse  $(2 \vartheta)^*$  des durch geradlinige Extrapolation der beiden Äste gefundenen Übergangspunktes läßt sich dann die Persistenzlänge  $a$  berechnen gemäß

$$a = \frac{2,3 \cdot \lambda}{2 \pi \cdot (2 \vartheta)^*}. \quad (5)$$

Schließlich erhalten wir aus  $M/M_q$  die Kettenlänge  $L$  im gestreckt gedachten Zustand, die sog. hydrodynamische Länge

$$M/M_q = L. \quad (6)$$

Für genügend lange Ketten besteht dann zwischen den drei Größen  $L$ ,  $a$  und  $R$  der einfache Zusammenhang

$$3 R^2 = L \cdot a. \quad (7)$$

Der Polymerisationsgrad  $P$  ergibt sich sofort durch Division des Molekulargewichtes durch das Gewicht des Grundbausteines  $M_m = 104,15$ :

$$P = M/M_m. \quad (8)$$

\* Obgleich dieses am Grazer Institut erstmalig angewendete Verfahren<sup>17</sup>, wie Kirste<sup>18</sup> gezeigt hat, nur eine Näherung darstellt, ist es, wie sich weiter unten ergeben wird, für die Bestimmung der Persistenzlänge geeignet.

<sup>17</sup> O. Kratky und H. Sand, Kolloid-Z. **172**, 18 (1960).

<sup>18</sup> R. G. Kirste, Z. physik. Chem. [N. F.] **36**, 265 (1963); ibid. **42**, 351 (1964).

## 5. Die Messungen

## a) Allgemeine Bemerkungen

Es war von vornherein klar, daß die Durchführung der Messungen aus mehreren Gründen schwierig sein würde:

1. Lockere Fadenknäuel besitzen eine große Ausdehnung. Um interpartikuläre Interferenzeffekte auszuschalten, sind daher Messungen bei niederen Konzentrationen notwendig. Die gestreute Energie ist dann natürlich entsprechend klein.

2. Die relativ große Ausdehnung der Fadenknäuel erfordert eine entsprechend hohe Auflösung (= kleiner Eintrittsspalt in das Kollimationssystem), was eine weitere Intensitätsverminderung verursacht.

3. Wegen der kleinen anzuwendenden Konzentration und der kleinen Elektronendichtendifferenz zwischen Gelöstem und Lösungsmittel ist der gesuchte Streueffekt im Vergleich mit der Lösungsmittelstreuung schwach. Bei der zu seiner Bestimmung durchzuführenden Differenzbildung zwischen Gesamtstreuung und Lösungsmittelstreuung werden daher experimentelle Fehler aller Art beträchtlich vergrößert.

Tabelle 1. Übersicht über die an Polystyrol in Cyclohexan erhaltenen Parameter

Temp., [°C]	$M$	$R$ , [Å]	$\frac{\sqrt[3]{M}}{R}$	$M_q$	$R_q$ , [Å]	$L$ , [Å]	$a$ , [Å]	$L/a$	$R_{calc.}$ , [Å]	$P$
18	$15,1 \cdot 10^4$	112,8	0,47	33,4	4,3		10,7			
20	$12,5 \cdot 10^4$	102,6	0,49	32,4	4,1		12,5			
30	$9,0 \cdot 10^4$	87,5	0,51	30,0	3,7		12,5			
40	$8,1 \cdot 10^4$	88,0	0,49	43,0	4,4	1883,7	13,0	145	90,3	777,7
Mittel- werte:				34,7	4,1		12,2			
Vergleichs- werte:	$8,3 \cdot 10^4$			41,4		2004,2				796,9

## b) Meßergebnisse

Sämtliche Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. In Abb. 1 sind ferner die Streukurven in Guinierscher Auftragung dargestellt. Der Streumassenradius kann aus ihnen direkt entnommen werden und die in ihnen enthaltene Information stellt die Grundlage für die gesamte Auswertung dar. In Abb. 2 ist der Querschnittsfaktor für die gleichen Messungen wiedergegeben. Abb. 3 zeigt dann die Darstellung von

$\frac{I}{c} \cdot (2\theta)^2$  gegen  $(2\theta)$  sowie die nach Division durch den Querschnittsfaktor

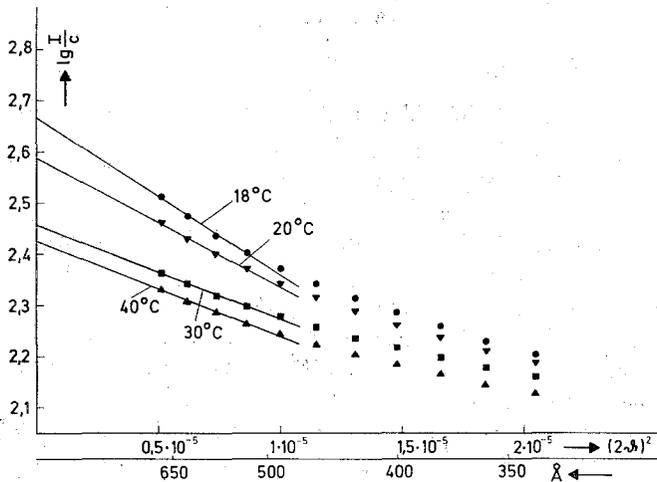


Abb. 1. Guinierauftragung der Streukurven. Die  $\Delta$ -Werte entsprechen den Bragg'schen Werten der Streuwinkel.  $c = 8 \text{ mg/ml}$

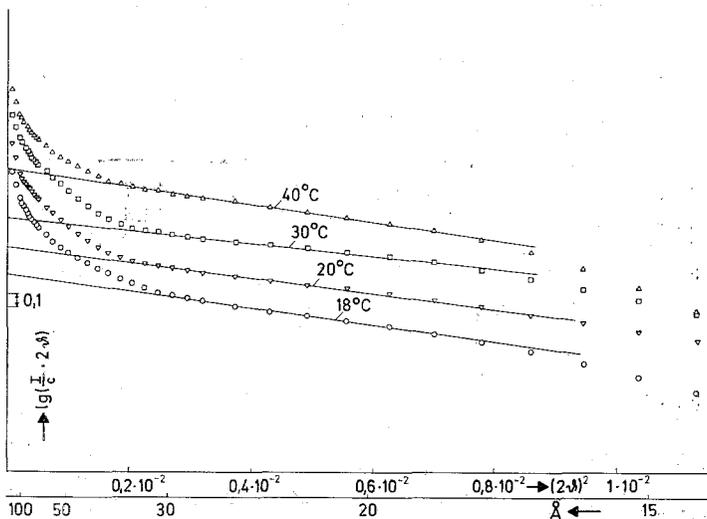


Abb. 2. Guinierauftragung des Querschnittsfaktors. Die Kurven sind in der Ordinatenrichtung willkürlich gegeneinander verschoben

erhaltenen Kurven, die, wie erwartet, typische Übergangsbereiche zwischen zwei auftretenden Ästen der beschriebenen Art erkennen lassen, also die Berechnung der Persistenzlänge ermöglichen.

## 6. Diskussion

Tab. 1 zeigt, daß sowohl beim Streumassenradius als auch beim Molekulargewicht eine deutliche Zunahme mit abnehmender Temperatur festzustellen ist. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit Werten der Grazer Dissertation von *Puchwein*<sup>19</sup>.

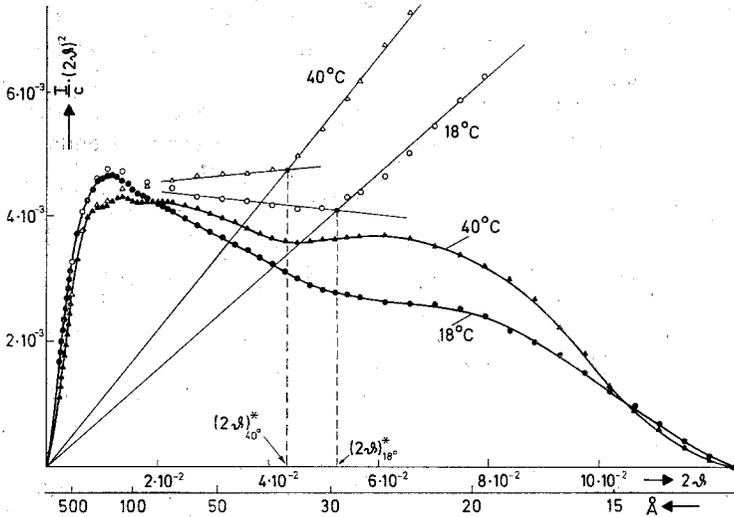


Abb. 3. Auftragung  $\frac{I}{c} \cdot (2\delta)^2$  gegen  $(2\delta)$  zur Bestimmung der Persistenzlänge. ●, ▲ = mit dem Querschnittsfaktor behaftete Streukurven; ○, △ = nach Division durch den Querschnittsfaktor

Dieser Effekt kann mit einer beginnenden Aggregation erklärt werden, in deren Verlauf bei 18°C im Mittel bereits je zwei Teilchen miteinander verhängt sind. Durch diese Aggregation wird die ursprünglich fast homodisperse Probe stark polydispers. Wir finden nicht nur ein höheres Molekulargewicht, sondern auch einen höheren Streumassenradius. Es paßt vernünftigerweise in das Konzept unregelmäßiger Knäuel, daß die Streumassenradien zueinander ziemlich genau im Verhältnis der dritten Wurzeln aus dem Molekulargewicht stehen, wie die Spalte  $\sqrt[3]{\overline{M}}/R$  in Tab. 1 zeigt.

Das Auftreten von kompakten Polymerknäueln knapp oberhalb der Entmischungstemperatur ist — jedenfalls 0,5°C oberhalb — völlig auszuschließen. Ein solches Verhalten würde sich durch eine starke Erhöhung des Molekulargewichtes bei deutlicher Abnahme des Quotienten  $\sqrt[3]{\overline{M}}/R$  zu erkennen geben.

<sup>19</sup> G. Puchwein, Dissert. Univ. Graz 1967.

Nach Lichtstreuungsmessungen von *Krigbaum*<sup>20</sup> an Polystyrol in Cyclohexan oberhalb der  $\theta$ -Temperatur nimmt der Streumassenradius bei gleichbleibendem Molekulargewicht mit steigender Temperatur zu. Dies kann zweifellos im Sinne einer Aufweitung des Knäuels gedeutet werden. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit obigen Werten. Vergleichen wir die Werte bei 40 und 30° C: der Streumassenradius bleibt etwa gleich, das Molekulargewicht nimmt zu; bei gleichbleibendem Molekulargewicht hätte also der Streumassenradius abgenommen, was ja die Aussage *Krigbaums* darstellt. In qualitativer Übereinstimmung damit steht die gleichzeitige Abnahme der Persistenzlänge. Unterhalb von 30° C übernimmt dann die Aggregation die dominierende Rolle.

Innerhalb des gemessenen Konzentrationsbereiches (2 bis 8 mg/ml Lösung) konnte keine deutlich außerhalb der Fehlergrenzen liegende Konzentrationsabhängigkeit der berechneten Werte von Molekulargewicht und Streumassenradius festgestellt werden. Der fehlende Konzentrationseinfluß weist auf eine gegenseitige ungehinderte Durchdringlichkeit der Moleküle hin.

Die Kettenlänge  $L$  berechnen wir nun nach (6). Der Quotient  $x = L/a$ , der die Anzahl der Persistenzlängen angibt, ist etwa 145.

Unter der Annahme eines statistischen Knäuels können wir den Streumassenradius  $R_{calc}$  gemäß (7) berechnen. Diese Rechnung gilt natürlich nur für den  $\theta$ -Punkt exakt. Die nur wenig darüber liegende Temperatur von 40° C ergab einen Wert, der mit dem experimentellen in guter Übereinstimmung steht (vgl. Tab. 1).

Dem Fonds für wissenschaftliche Forschung danken zwei von uns (*K.* und *D.*) verbindlichst für die Bereitstellung von apparativen Hilfsmitteln.

---

<sup>20</sup> *W. R. Krigbaum* und *D. K. Carpenter*, *J. Physic. Chem.* **59**, 1166 (1955).