

- 13) Roller, P. S., J. Franklin Inst. **223**, 609 (1937).  
 14) Szinger, E., Zement **1939**, S. 79, 231.  
 15) Schuhmann, R., Am. Inst. Mining. Metallurg. Engin., Publ. No. 1189.  
 16) Perrott, G. St. J., and S. P. Kinney, Journ. Amer. Ceram. Soc. **6**, 417 (1923).  
 17) Green, H., Journ. Franklin Inst. **204**, 713 (1927).  
 18) Hatch, T. and S. P. Choat, Journ. Franklin Inst. **207**, 369 (1929).  
 19) Drinker, P., Journ. Ind. Hyg. **7**, 305 (1925).  
 20) Loveland, R. P. and A. P. H. Trivelli, Journ. Franklin Inst. **204**, 193 (1927).  
 21) Green, H., Journ. Franklin Inst. **192**, 637 (1921).  
 22) Hatch, T. and S. P. Choat, Journ. Franklin Inst. **215**, 27 (1933); L. Žagar, Chem. Zt. **53**, 210 (1952).  
 23) Andreasen, A. H. M., VDI Forschungsheft 399, S. 3 (1939).  
 24) Lea, F. M. and R. W. Nurse, Symposium on Particle Size Analysis, Febr. **4**, 47 (1947).  
 25) Carman, P. C., Trans. Inst. Chem. Engers., London **15**, 150 (1937).  
 26) Bartell, F. E. and H. J. Osterhof, J. Phys. Chem. **32**, 1553 (1928).  
 27) Sullivan, R. R. and K. L. Hertel, J. Applied Phys. **11**, 761 (1940).  
 28) Lea, F. M. and R. W. Nurse, Journ. Soc. Chem. Ind. **58**, 277 (1939).  
 29) Lienau, C. C., J. Franklin Inst. **221**, 485 (1936).

*Aus dem Forschungsinstitut der Glanzstoff-Courtaulds GmbH., Köln*

## Über Langperioden-Interferenzen bei synthetischen Fasern

*Von Kurt Hess und Heinz Kiessig*

*Mit 9 Abbildungen*

(Eingegangen am 15. November 1952)

### 1. Die Eigenschaften der großen Perioden

Polyamide und Polyester zeigen in Röntgenfaseraufnahmen meridiale Interferenzen großer Perioden. Diesen Interferenzen ist im allgemeinen eine starke Verbreiterung längs der Schichtlinien eigentümlich. Die Größe der Verbreiterung sowie auch die Interferenzlage hängt von Verstreckung und Temperung ab. Die Interferenz beschränkt sich nicht nur auf verstreckte Fasern; sie wird, wenn auch mit geringer Intensität in den erstarrten Schmelzen beobachtet, bei denen sie in Form von Debye-Scherrer-Ringen auftritt (1). Die auffallenden Erscheinungen sind inzwischen von verschiedenen Seiten bestätigt worden (2, 3, 4, 5, 6, 7, 13).

In Tab. 1 sind die aus den beobachteten Interferenzlagen berechneten großen Perioden für die bisher untersuchten Fälle zusammengestellt. Außer Tempern bewirkt auch Quellung in Phenollösung eine Vergrößerung der Periode, wie H. Zahn und U. Winter (6, 7) an Polyurethanfasern zeigen konnten (siehe auch 13). Beim Auswaschen der Phenollösung ist die Vergrößerung der Periode weitgehend reversibel. Auch konnten Zahn und Winter zeigen, daß eine Dehnung der Polyurethanfasern die Periode vergrößert und nach Entspannung der Fasern die Vergrößerung zum größten Teil zurückgeht.

Während die allgemein linienreichen und gut ausgebildeten Interferenzbilder der zugehörigen Kristallgitter durch Verstreck-

ung und Tempern der Interferenzlage nach bis auf geringfügige Änderungen (7,8,11) unbeeinflusst bleiben, hängen die in Frage stehenden Meridianreflexe gemäß den Angaben der Tabelle stark von diesen Behandlungen ab. Es kann daher nicht zweifelhaft sein, daß es sich in den Langperioden um ein durch ein Übergitter hervorgerufenes Interferenzsystem handelt, das von dem eigentlichen Kristallgitter unabhängig ist. Die chemische Struktur der in Frage stehenden Körperklasse liegt eindeutig fest und kann mit den Langperioden nicht in Zusammenhang gebracht werden. Die großen Perioden zeigen keine Abhängigkeit vom Molekulargewicht, wobei wir Molekulargewichte zwischen 2000 und 17000, Meibohm und Smith zwischen 26000 und 200000 prüften.

Die Ursache für die großen Perioden konnte daher nur die Kristallitgröße sein, wenngleich dies zu der unerwarteten Folgerung führt, daß die Kristallitlängen weitgehend einheitlich sind und in ihrer Größe gesetzmäßig von Wärmebehandlung und Verstreckung abhängen.

Die Untersuchungen von L. Wallner (11), die in unserem früheren Institut in Löwenberg i./Schl. durchgeführt wurden, führten zu einer Bestimmung der Länge der kristallinen Bereiche, während die Langperioden die Summe der Längen von Ordnungs- und Unordnungsbereich geben. Die von Wallner ermittelten Kristallitlängen sind kleiner als die von den gleichen Prä-

paraten erhaltenen Langperioden. Die gefundenen Zahlenwerte führen zu vernünftigen Größen über die Anteile an Ordnungs- und Unordnungsbereichen (12) und stellen somit eine wesentliche Stütze für die Erklärung der großen Periode dar.

## 2. Stellungnahme anderer Autoren

I. Fankuchen und H. Mark (2) geben für die beobachteten Reflexe eine Erklärung, die im wesentlichen mit unserer Annahme gittergeordneter Bereiche von durchschnittlich gleichmäßiger Größe übereinstimmt. Die Autoren äußern dabei allerdings etwas kompliziertere Vorstellungen, indem sie annehmen, daß die Interferenzen bei den verstreckten Fasern noch nicht vorhanden seien, sondern sich erst ausbilden, wenn die Fasern durch Hitze oder Quellung innerlich entspannt (relaxiert) werden. Die Verhältnisse liegen tatsächlich einfacher, da die normal verstreckten Fasern ohne Hitze- oder Quellungseinwirkung die Interferenzen bereits sehr deutlich zeigen. Die Intensitäten der Reflexe nehmen allerdings durch Tempern und bei der Behandlung mit Quellungsmitteln stark zu.

Auch Zahn, Kratky und Sekora (9) halten es gelegentlich ihrer Untersuchung an nitrierter Naturseide prinzipiell für möglich, daß eine periodische Anordnung von kristallinen Bereichen zu einem Übergitter führen kann, das Röntgeninterferenzen erzeugt.

H. Zahn und U. Winter kommen im Rahmen einer zusammenfassenden Diskussion verschiedener Möglichkeiten ebenfalls zu der Auffassung, daß die Kristallite die Ursache für die Langperioden darstellen. Schließlich glauben wir auch annehmen zu können, daß Meibohm und Smith grundsätzlich in ihrer Auffassung über die Ursachen der großen Perioden mit uns übereinstimmen.

## 3. Neue Versuchsergebnisse

Auch wir haben uns weiterhin mit der Erforschung dieser für die Faserstoffchemie grundsätzlich wichtigen Erscheinung beschäftigt. Im wesentlichen beziehen sich die neuen Arbeiten auf die Untersuchung gewalzter Fäden (höhere Orientierung), sowie auf die Untersuchung weiterer Faserarten. Bevor auf diese Ergebnisse eingegangen wird, sei noch kurz über Aufnahmen mit monochromatischer Strahlung und über Vollaufnahmen berichtet.

### Monochromatische Aufnahme

Abb. 1 gibt eine Aufnahme von Perlon U bei 200 mm Filmabstand mit monochromatischer Strahlung anstatt gefilterter Cu K-Strahlung. Da diese Aufnahme mit den früheren mit gefilterter, also nicht streng monochromatischer, Strahlung aufgenommenen Diagrammen übereinstimmt, ist bestätigt, daß die verbleibende kontinuierliche Strahlung ohne sichtbaren Einfluß ist.

Ein von uns aufgenommenes Kleinwinkelröntgendiagramm von verstreckten Polyurethanfäden mit gefilterter Strahlung ist in der Arbeit von R. Hosemann (17) enthalten.

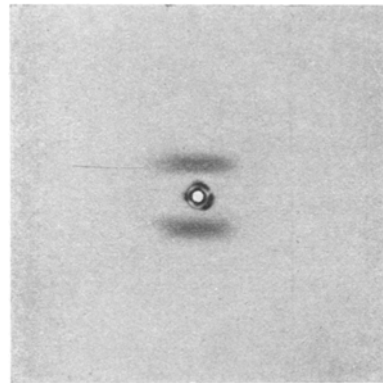


Abb. 1. Monochromatische Aufnahme der Langperiodeninterferenz von Perlon U  
 $J = 73 \text{ \AA}$  Filmabstand = 200 mm  
Cu K $\alpha$ -Strahlung an Steinsalz reflektiert, Faserrichtung senkrecht

### Vollaufnahmen

In Abb. 1 sind neben der Langperiodeninterferenz keine Interferenzen des normalen Atomgitters mehr erfaßt. Um beide Interferenzarten auf eine Aufnahme für Vergleichszwecke nebeneinander zu erhalten, ist der Filmabstand entsprechend zu verkleinern. Abb. 2 gibt die Aufnahme von Perlon L mit 90 mm Filmabstand, wobei zur Erkennung der Inneninterferenz mit äußerst kleinem Abdeckscheibchen gearbeitet worden ist. Die Aufnahme läßt erkennen, daß der Langperiodenreflex sehr intensiv ist und auf dem Film die Schwärzung der stärksten Äquatorinterferenz übertrifft. Bei Vergrößerung des Filmabstandes, wie er für die genauere Untersuchung des Langperiodenreflexes erforderlich ist, wachsen allerdings die Belichtungszeiten so stark an, daß der Eindruck einer schwachen Interferenzerscheinung entstehen könnte.

Tabelle I  
Zusammenstellung der früheren Untersuchungen über Langperioden

Polymeres Produkt aus: (Handelsname)	Behandlung	Periodizität $J$ (Å)	Ausbildungsart und Lage der Interferenz	Intensität	Autoren		
<i>ε</i> -Aminocapronsäure (Perlon I)	verstreckte Faser	74	strichförmiger Meridianreflex	sehr stark	(1)		
	Faser bei 214° C getempert	123	punktförmiger Meridianreflex				
	erstarrte Schmelze	115	Interferenzring				
	in Wasser bei 100° C behandelt	76	strichförmiger Meridianreflex				
Hexamethylendiamin und Adipinsäure (Nylon (6; 6))	verstreckte Faser	74	strichförmiger Meridianreflex	sehr stark	(14)		
	bei 220° C getempert	85	geringe strichförmige Verbreiterung				
	erstarrte Schmelze	88	Interferenzring				
	in Phenollösung gequollen	140	Meridianreflex				
	verstreckte Faser	75	strichförmiger Meridianreflex			schwach ziemlich stark	(4, 5)
	30 Minuten in Wasser bei 100° C fest eingespannt	83	strichförmiger Meridianreflex				
30 Minuten in Wasser bei 100° C frei geschrumpft	82	strichförmiger Meridianreflex					
Hexamethylendiamin und Korksäure	30 Minuten mit 7%iger Phenollösung bei 75° C behandelt und wieder ausgewaschen	100	geringe strichförmige Verbreiterung	stark	(1)		
	Mischung mit Nylon (6; 10) im Verhältnis 95:5 bei 212° C 6-fach verstreckt	98	Vierpunktdiagramm $\delta = 30^\circ$	---			
	erstarrte Schmelze	93	Interferenzring	---			
Hexamethylendiamin u. Sebacinsäure (Nylon (6; 10))	erstarrte Schmelze	89	Interferenzring	sehr schwach schwach ziemlich schwach	(4, 5)		
	verstreckte Faser	75	strichförmiger Meridianreflex				
	30 Minuten in Wasser bei 100° C fest eingespannt	89	strichförmiger Meridianreflex				
	30 Minuten in Wasser bei 100° C frei geschrumpft	87	Vierpunktdiagramm				
	30 Minuten in 7%iger Phenollösung bei 75° C behandelt und wieder ausgewaschen	102	geringe strichförmige Verbreiterung				
Hexamethylendiamin u. Hexadecandiacarbonsäure	erstarrte Schmelze	139	Interferenzring	sehr, sehr stark	(1)		
	verstreckte Faser bei 20° C bei 100° C getempert	75	Meridianreflex	(6, 7)			
bei 110° C getempert	78	"					
bei 120° C getempert	78	"					
bei 130° C getempert	78	"					

Hexamethylendiisocyanat u. Butylen- glykol (Perlon U)	bei 140° C getempert bei 150° C getempert bei 160° C getempert bei 170° C getempert in Wasser bei 100° C behandelt in Wasser bei 130° C behandelt in Wasser bei 145° C behandelt bei 170° C 2 Stunden unter Spannung getempert dieses Präparat um 10% gedehnt entspannt verstreckte Faser in 5%iger Phenollösung gequollen wieder ausgewaschen in Wasser 2 Stunden in Wasser bei 145° C getempert dieses Präparat in 5%iger Phenollösg. gequollen wieder ausgewaschen in Wasser	83 Meridianreflex 92 „ 102 „ 120 „ 98 „ 104 „ 132 „ 114 „ 140 „ 120 „ 75 „ 104 „ 92 „ 120 „ 146 „ 126 „	(1)
$\omega$ -Oxyundecansäure	verstreckte Faser unverstreckte Faser bei 80° C getempert erstarrte Schmelze	139 strichförmiger Meridianreflex 160 Meridianreflex auf dem Debye-Kreis verbr. 210 fast punktförmiger Meridianreflex 185 Interferenzring	(1)
$\omega$ -Oxydecansäure	verstreckte Faser unverstreckte Faser bei 45° C getempert erstarrte Schmelze	161 strichförmiger Meridianreflex 180 Meridianreflex auf dem Debye-Kreis verbr. 167 „ 199 Interferenzring	(4,5)
Terephthalsäure und Glykol (Terylen)	unverstreckte und unbehandelte Faser 25% geschrumpft durch Wärmebehandlung 5 fach. verstreckt 11% geschrumpft durch Wärmebehandlung 22% geschrumpft durch Wärmebehandlung	— 86 Interferenzring 77 strichförmiger Meridianreflex 104 strichförmiger Meridianreflex	
Äthylen	a) 7,6 fach verstreckt b) durch Erhitzen in Wasser um 26% geschrumpft auf die Länge 5,6 c) wieder verstreckt auf die Länge 11,2 d) (a) durch Erhitzen in Wasser um 42% auf die Länge von 4,4 geschrumpft	155 Vierpunktdiagramm $\delta = 45^\circ$ 180 Vierpunktdiagramm $\delta = 42^\circ$ 175 Vierpunktdiagramm $\delta = 51^\circ$ {200 Vierpunktdiagramm $\delta = 36^\circ$ 105	
Vinylalkohol	14 fach verstreckt 4,8 fach verstreckt	? ?	Vierpunktdiagramm $\delta = 36^\circ$ Vierpunktdiagramm $\delta = 25^\circ$
$\delta$ Winkel zwischen Meridian und Verbindungslinie Mittelpunkt-Reflex.			

### Untersuchungen an gewalzten Präparaten

#### Schichtlinienverbreiterung der Langperioden-Interferenzen und Kristallitbreite

Eine besondere Eigentümlichkeit der Langperiodeninterferenzen ist ihre starke Verbreiterung in Richtung der Schichtlinien, die von der bekannten Verbreiterung in Richtung des Reflexionskreises unterschieden werden muß. Beim Tempern der verstreckten Fäden nimmt die Schichtlinienverbreiterung ab. Sie wurde bereits früher eingehend diskutiert (1, s. S. 208) und mit der Kristallitbreite in Zusammenhang gebracht.

Wir betrachten dafür zwei extreme Fälle, von denen der eine sehr dünne Kristallite, der andere dicke Kristallite darstellen möge. Der erste Fall kommt einem Liniengitter nahe, dessen Interferenzbild sich in gleichmäßig geschwärtzten Schichtlinien äußert. Im anderen Fall haben die interferierenden Lagen eine solche Breite, daß ein Schichtengitter vorliegt, dem als Interferenzbild Punkte zuzuordnen sind. Die praktischen Beispiele ordnen sich zwischen diese beiden Fälle ein, dementsprechend sind die Interferenzen bei breiten Kristalliten schmal und bei schmalen Kristalliten seitlich verbreitert.

Im Hinblick auf die weiter unten behandelten Ergebnisse von Meibohm und Smith ist die Frage wichtig, ob die Ordnung, die die Langperiodenreflexe verursachen, ein- oder mehrdimensional ist. Da der eindimensionale Fall bei den synthetischen Fäden offenbar nie erreicht wird, handelt es sich in allen Beispielen um mehrdimensionale Ordnung. Das Vorliegen einer mehrdimensionalen Ordnung macht es nicht erforderlich, daß auch in der Seitenrichtung eine Periodizität für die Kristallitbreite auftreten muß, denn allein die seitliche Ausdehnung der interferierenden Elemente bedingt die mehrdimensionale Ordnung.

Bisher sind Mizelldicken im Zusammenhang mit der bekannten aequatorialen kontinuierlichen Kleinwinkelstreuung diskutiert worden. Im Gegensatz zu den natürlichen Fasern ist die Kleinwinkelstreuung bei den synthetischen Fäden im allgemeinen nur schwach ausgebildet, was auf eine größere Dicke der Ordnungsbereiche hinweist. O. Kratky, A. Sekora und R. Treer (10) konnten an höher orientierten Zellulosepräparaten in Abhängigkeit von der Mizellform unterschiedliche Kleinwin-

kelstreuung feststellen, wobei der größeren Mizellbreite, die sich in die Walzebene orientiert, die schwächere Kleinwinkelstreuung entspricht. Besteht die Auffassung zu Recht, daß die Schichtlinienverbreiterung der meridialen Kleinwinkelreflexe durch die Dicke der Mizellstränge verursacht ist, dann müssen auch höher orientierte Präparate von Polyamiden die unterschiedliche Mizelldicke in der Breite der Kleinwinkelreflexe erkennen lassen.

#### Die Untersuchung der meridialen Kleinwinkelreflexe an höher orientierten Präparaten von Perlon L

Gewalzte, verstreckte Borsten von Perlon L (Poly- $\epsilon$ -aminocapronsäure) wurden in der 90 und 400 mm-Kammer senkrecht und parallel zur Walzebene (Walzrichtung senkrecht) durchstrahlt. Die Abb. 3 und 4 geben die Aufnahme mit  $A = 90$  mm, so daß die Überperiode (Reflex am Durchstoßpunkt) zusammen mit dem Weitwinkeldiagramm zu erkennen ist. Aus dem Unterschied in den Weitwinkelreflexen bei den beiden Durchstrahlungsrichtungen geht die einkristallähnliche Orientierung des gewalzten Präparates hervor. Die oben besprochene Abb. 2 ist das Faserdiagramm des nicht gewalzten Ausgangspräparates. Bei dem Vergleich von Abb. 3 und 4 wird bereits die Verschiedenheit der Breite des meridialen Reflexes ersichtlich. Die Erscheinung ist noch deutlicher bei Verwendung der 400 mm-Kammer (Abb. 5 u. 6). Die unterschiedliche Interferenzbreite deutet im Sinne der obigen Ausführungen auf eine unterschiedliche Kristallitbreite in den beiden Durchstrahlungsrichtungen hin. Die Beobachtung, daß Faserpräparate aus Perlon L durch Walzen einkristallähnlich orientiert werden können, beweist, daß die Ordnungsbereiche im Querschnitt verschiedene Dimensionen haben, d. h., daß die Mizellen ähnlich der Zellulose bündchenförmig sind. Da die Bändchen beim Walzen sich mit der Breitseite in die Walzebene einstellen, bietet sich bei senkrechter Durchstrahlung die Breitseite der Bändchen, bei paralleler Durchstrahlung ihre schmale Seite dar. In Bestätigung der obigen Anschauung bildet sich dementsprechend der Kleinwinkelreflex auf dem Meridian aus: bei Durchstrahlung der breiten Seite ist die Schichtlinienverbreiterung des Kleinwinkelreflexes klein (Abb.

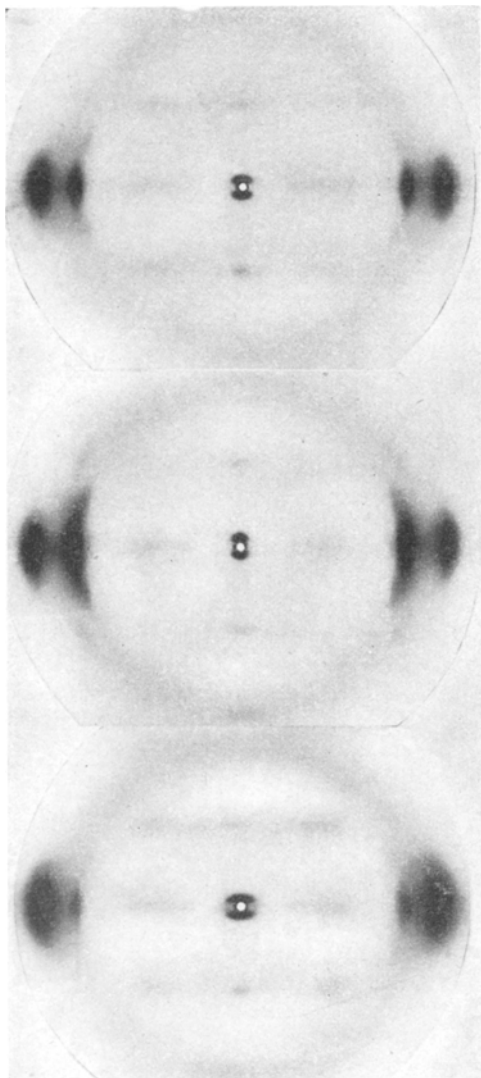


Abb. 2. Vollaufnahme von Perlon L  
Neben den Weitwinkelinterferenzen ist die Langperiodeninterferenz in der Nähe des Durchstoßpunktes mit  $J = 74 \text{ \AA}$  vorhanden  
Filmabstand = 90 mm  
Gefilterte Cu K $\alpha$ -Strahlung bei dieser und den folgenden Aufnahmen

Abb. 3. Walzpräparat von Perlon L  
Senkrecht zur Walzebene durchstrahlt, Walzrichtung senkrecht. Filmabstand = 90 mm

Abb. 4. Walzpräparat von Perlon L  
Parallel zur Walzebene durchstrahlt, Walzrichtung senkrecht. Filmabstand = 90 mm

3 u. 5), bei Durchstrahlung der schmalen Seite groß (Abb. 4 u. 6)\*).

Die besondere Bedeutung dieses Ergebnisses liegt in der Bekräftigung unserer früheren Annahme, daß es sich in den meridialen Kleinwinkelreflexen um Interferenzen handelt, die durch die Größe der Ordnungsbereiche verursacht werden, da die Schichtlinienverbreiterung im Einklang mit der Walzorientierung der Kristallite steht.

*Kontinuierliche Kleinwinkelstreuung und Verbreiterung des meridialen Reflexes*

Die Orientierungsversuche äußern sich im meridialen Kleinwinkelreflex an Perlon

\*) Langperiodenaufnahmen an höher orientierten Präparaten von Perlon L sind bereits 1944 in unserem früheren Institut in Löwenberg i./Schl. zusammen mit Herrn Wallner mit dem gleichen Ergebnis durchgeführt worden; die Unterlagen sind verlorengegangen.

L in gleicher Weise wie nach der Untersuchung von Kratky der kontinuierliche Äquatorreflex bei Zellulose. Trotzdem hat man den Eindruck, daß die beiden Reflexe in ihrer Verbreiterung durchaus nicht proportional gehen, indem entsprechend den Abb. 5 u. 6 bei Perlon L die äquatoriale Interferenz wesentlich weniger verbreitert ist als die meridiale. Andererseits sind wir bei den synthetischen Fäden auch Fällen begegnet, in denen die Kleinwinkelstreuung auf dem Äquator viel breiter ist als die auf dem Meridian, wie aus dem Kleinwinkeldiagramm von Rilsan in Abb. 7 hervorgeht. Dieses Polyamid aus (11 – Aminoundecansäure) ist ebenfalls aus der Schmelze gesponnen worden. Diese Verhältnisse bedürfen noch einer eingehenden experimentellen Untersuchung. Für Fälle, wie sie bei Perlon L und bei synthetischen Fasern in

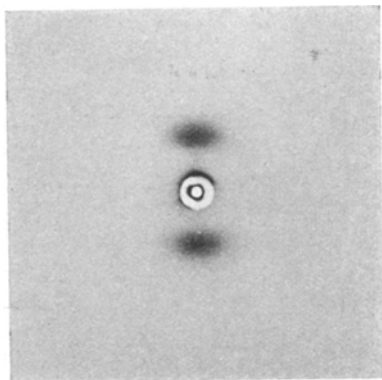


Abb. 5. Walzpräparat von Perlon L  
Senkrecht zur Walzebene durchstrahlt, Walzrichtung  
senkrecht. Filmabstand = 400 mm

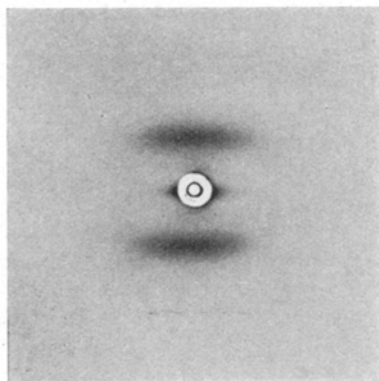


Abb. 6. Walzpräparat von Perlon L  
Parallel zur Walzebene durchstrahlt, Walzrichtung  
senkrecht. Filmabstand = 400 mm

der Regel gegeben sind, ist der meridiale Kleinwinkelreflex für eine Behandlung der Beziehung zwischen Interferenzbreite und Kristallitbreite offenbar geeigneter als die nur schwach ausgebildete äquatoriale Kleinwinkelstreuung. Bisher fehlt allerdings die Grundlage für eine quantitative Auswertung des Zusammenhanges von Interferenzverbreiterung auf der Schichtlinie und Kristallitdicke.

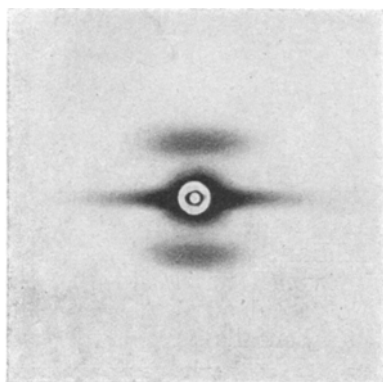


Abb. 7. Langperiodeninterferenz von Rilsan mit starker  
kontinuierlicher Kleinwinkelstreuung.  $J = 84 \text{ \AA}$   
Filmabstand = 400 mm

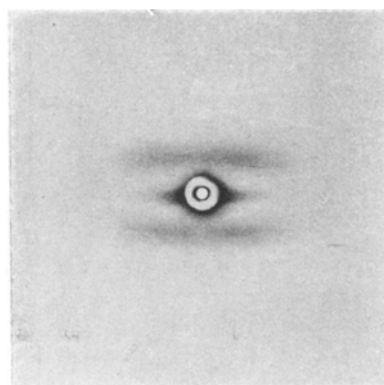


Abb. 8. Langperiodeninterferenzen von Terylene als  
Vierpunktdiagramm  
 $J = 118 \text{ \AA}$ ,  $d = 82 \text{ \AA}$ ,  $\delta = 45^\circ$   
Filmabstand = 400 mm

*Die Ausbildung von Langperioden-Interferenzen in Form von Schichtlinienreflexen*

Arnett, Meibohm und Smith (4 u. 5) geben in ihren Arbeiten Interferenzbilder für mehrere Fälle synthetischer Fäden, in denen die Langperioden-Interferenzen nicht in Form von meridialen Reflexen, sondern als deutliche Vierpunkt-Diagramme auftreten. Beispiele für diese Fälle sind Polyäthylen, Mischkondensat aus Polyamid

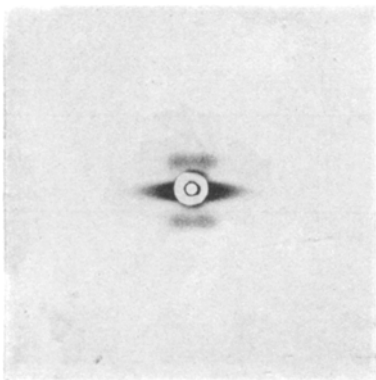


Abb. 9. Langperiodeninterferenz von Kuralon als Vierpunktdiagramm  
 $J = 150 \text{ \AA}$ ,  $d = 137 \text{ \AA}$ ,  $\delta = 24^\circ$   
 Filmabstand = 400 mm

(6;6) und Polyamid (6;10) sowie Polyamid (6;10) und schließlich Polyvinylalkohol. Auch wir haben solche Vierpunktdiagramme bei synthetischen Fäden beobachtet und zwar bei Terylen (Abb. 8) und der japanischen Kuralon-Faser (Polyvinylalkohol mit Formalin gehärtet) (Abb. 9).

Die sich aus dem Vierpunktdiagramm ergebende Identitätsperiode ist bei Terylen etwa  $120 \text{ \AA}$ , bei Vinylen etwa  $150 \text{ \AA}$ . Bei Terylen liegen die Schichtlinienreflexe wohl weit auseinander, aber durch die starke Schichtlinienverbreiterung jedes Reflexes fließen die beiden Reflexe ineinander, wobei jedoch ein deutliches Minimum auf dem Meridian erhalten bleibt. Meibohm und Smith (5) finden bei den verstreckten Fäden von Terylen keinen Langperiodenreflex. Erst nach dem Tempern (Relaxieren) beobachten sie Reflexe auf den Schichtlinien wie bei Nylon oder Polyäthylen. Demgegenüber finden wir die Schichtlinienreflexe bereits bei den nicht durch Tempern relaxierten Fäden. Das in Abb. 8 wiedergegebene Diagramm entspricht den nicht nachbehandelten verstreckten Fäden. Auch ist in unserem Fall die Periode wesentlich größer als bei Meibohm und Smith.

Auch bei Polyäthylen bestehen größere Unterschiede zwischen den Beobachtungen der amerikanischen Autoren und uns. Während Meibohm und Smith sehr scharf ausgeprägte Vierpunktdiagramme erhalten, beobachten wir bei Polyäthylen nur eine meridiale Interferenz, deren Identitätsperiode  $98 \text{ \AA}$  beträgt und wesentlich kleiner ist als Meibohm und Smith mit  $155 \text{ \AA}$  bis  $200 \text{ \AA}$  finden. Wir nehmen an, daß

die Unterschiede in den Meßergebnissen durch die Verschiedenheit der Präparate verursacht sind.

Das Auftreten der großen Perioden in Form eines Vierpunktdiagramms ist überraschend, weil dadurch gezeigt ist, daß die Regelmäßigkeit im Bau der kristallinen Bereiche größer ist, als man dies je hätte vermuten können, da in der Regel Kristallitgrößen statistisch streuen. Auch im vorliegenden Fall sollte man eine gewisse Streuung der Kristallitgröße annehmen, da die Reflexe nicht in höheren Ordnungen auftreten. Nur in Ausnahmefällen wird die zweite Ordnung beobachtet. Wir sind mit Meibohm und Smith durchaus darin einig, daß das Auftreten eines Vierpunktdiagramms bei den langen Perioden eine mehrdimensionale Ordnung bedeutet. Wir nehmen jedoch an, daß diese Forderung entsprechend den vorangehenden Ausführungen bereits auch schon für die Fälle mit meridialen Reflexen zutrifft. Es bedarf aber noch einer umfassenden Untersuchung, um den Effekt des Vierpunktdiagramms für den Feinbau ganz zu verstehen.

Zweifellos kann das Auftreten eines Vierpunktdiagramms auch für die großen Perioden nicht anders gedeutet werden wie bei normalen Kristallgittern, d. h. es ist anzunehmen, daß die der Interferenz entsprechende Fläche zur Faserachse geneigt ist. Die Neigung ist praktisch gleich dem Winkel  $\delta$ , der von dem Meridian und der Verbindungslinie Mittelpunkt-Reflex gebildet wird. Die naheliegende Vermutung, daß der Neigungswinkel der Begrenzungsebenen mit der Gitterstruktur zusammenhängt, wird durch die Tatsache widerlegt, daß der Winkel  $\delta$  in Abhängigkeit von der Behandlung der synthetischen Fäden beim gleichen Ausgangsmaterial variiert.

Wir haben bereits früher aus dem Auftreten der meridialen Reflexe im Rahmen ihrer Deutung als Ausdruck eines periodischen Wechsels von Ordnungs- und Unordnungsbereich angenommen, daß der Übergang von Ordnung in Unordnung un stetig ist und dies in dem angegebenen Schema zum Ausdruck gebracht. (1, Abb. 15) Diese Forderung dürfte in erhöhtem Maße für die Fälle gelten, bei denen ein Vierpunktdiagramm auftritt. Wir stimmen den amerikanischen Autoren darin zu, daß die erweiterte Feststellung des Auftretens der großen Periode in Form eines Vierpunktdiagramms eine noch weitergehende Regelmäßigkeit der Strukturelemente erfordert,



Tabelle 2

Zusammenstellung weiterer Ergebnisse der Untersuchungen über Langperioden

Polymeres Produkt aus: (Handelsname)	Behandlung	Periodizität $J$ (Å)	Netzebenen- abstand $d$ (Å)	Vierpunkt- Diagramm $\delta$
Hexamethyldiisocyanat (Perlon U)	verstreckte Faser	73		
	verstreckte Faser in 5%iger Phenol- lösung gequollen	117		
	wieder ausgewaschen und getrocknet	94		
11-Aminoundecansäure (Rilsan)	verstreckte Faser	84		
Terephthalsäure und Glykol (Terylen)	verstreckte Faser	118	82	45°
	$\frac{1}{2}$ Stunde bei 200–230° C getempert	121	90	42°
Äthylen (Lupolen H)	Präparat gedehnt	98		
Vinylalkohol, gehärtet (Vinyon und Kuralon)	verstreckte Faser	150	137	24°
Acrylnitril (Orlon)	keine große Periode	—	—	—

$\delta$  = Winkel zwischen Meridian und Verbindungslinie Mittelpunkt-Reflex

als im Falle der meridialen Reflexe angenommen werden konnte.

Die besprochenen neuen Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die darin auch noch aufgenommene Orlonfaser, die bekanntlich aus einer Lösung von Polyacrylnitril gesponnen wird, zeigt auffallenderweise weder im ungetemperten noch im getemperten Zustand eine Interferenz mit großer Periode; es ist nur eine äquatoriale, kontinuierliche Kleinwinkelstreuung zu erkennen. Die Orlonfasern verhalten sich in dieser Beziehung wie Zellulose, die als natürliche Faser oder in Form künstlicher Fäden bisher keine Interferenzen mit großen Perioden zu erkennen gibt.

#### 4. Vergleich der Langperiodeninterferenzen bei synthetischen Faserstoffen mit denen bei Sehnen, Muskelfasern und Keratinen

Man wird unwillkürlich zu der Frage gedrängt, inwieweit die bei den synthetischen Fasern beobachteten Langperioden mit denen im Zusammenhang stehen, die von Bear, Kratky u. a. (14, 15, 16,) bei natürlichen Sehnen, Muskeln und Fasern beobachtet worden sind und die bis zu sehr hohen Ordnungen auftreten. Während bei den großen Perioden der synthetischen Fasern chemische Ursachen ausgeschlossen sind, die Periodizität vielmehr durch eine eigenartige Regelmäßigkeit der gitterge-

ordneten und gitterungeordneten Bereiche längs der Faserrichtung verursacht ist, werden bei den genannten natürlichen Faserstoffen in erster Linie die großen Perioden auf chemische Ursachen zurückgeführt. Dabei kommt der periodische Einbau von charakteristischen Gruppen in die Molekülketten in Frage oder der Aufbau aus periodisch angeordneten Schichten aus chemisch differenten Substanzen. Es ist schwer zu entscheiden, wieweit darüber hinaus verschiedene Zustände der Gitterordnung, die periodische Dichteschwankungen verursachen, eine Rolle spielen.

#### Zusammenfassung

Bei fast allen synthetischen Fäden treten Interferenzen großer Perioden auf, die als Ausdruck eines periodischen Wechsels von Ordnungs- und Unordnungsbereichen gedeutet worden sind. Die Größe der Periode ist die Summe der Länge von Ordnungs- und Unordnungsbereich. Es wird eine Zusammenstellung der bisherigen Untersuchungen der Langperioden bei synthetischen Faserstoffen gegeben. Die beobachteten Perioden liegen zwischen 70 und 200 Å und stehen nicht mit der Faserperiode im Zusammenhang, die der Länge der chemischen Grundgruppe oder einem ganzen Vielfachen hiervon entspricht. Die synthetischen Fasern bilden somit ein Übergitter, das die Langperiodenreflexe verursacht. Durch Tempern der Fasern werden die Langperioden vergrößert, ebenso durch Quellung in Phenollösung. Nach Auswaschen des Quellungsmittels geht die Vergrößerung der Periode teilweise zurück.

Die Reflexe weisen eine ausgesprochene Verbreiterung längs der Schichtlinie auf. Beim Tempern der Fasern nimmt diese Verbreiterung ab. Sie wird in Beziehung zur Breite der Kristallite gebracht. Schmale Kristallite zeigen eine starke Verbreiterung, bei breiten Kristalliten wird eine geringe Verbreiterung erhalten.

Einkristallitähnliche Präparate von Perlon L, die durch Walzen verstreckter Borsten erhalten werden, zeigen bei Durchstrahlung senkrecht zur Walzebene eine geringe, bei Durchstrahlung parallel zur Walzebene eine starke Schichtlinienverbreiterung der Reflexe der großen Periode. Dementsprechend wird die breite bzw. schmale Seite der Ordnungsbereiche durchstrahlt. Die Ordnungsbereiche sind daher bändchenförmig.

Die Aufnahme mit monochromatischer Röntgenstrahlung beweist, daß das Kontinuum in der üblichen gefilterten Strahlung keine Fälschung der Diagramme bewirkt. Vollaufnahmen, die neben dem Langperiodenreflex auch die Interferenz des Atomgitters enthalten, zeigen die große relative Intensität des Reflexes des Übergitters.

Die Beobachtung von Meibohm und Smith, nach der die große Periode in Form von Vierpunktdiagrammen auftritt, konnte für Terylen und formalin gehärtete Polyvinylalkoholfäden bestätigt werden. Die Bedeutung dieser Erscheinung wird diskutiert.

## Literatur

- 1) Hess, K. und H. Kiessig, Naturwiss. **31**, 171 (1943); Z. phys. Chem. (A) **193**, 196 (1944).
- 2) Fankuchen, J. und H. Mark, J. Appl. Phys. **15**, 364 (1944).
- 3) Zahn, H. und K. Kohler, Kolloid-Z. **118**, 115 (1950).
- 4) Arnett, L. M., E. P. H. Meibohm und A. F. Smith, J. Polymer Sc. **5**, 737 (1950).
- 5) Meibohm, E. P. H. und A. F. Smith, J. Polymer Sc. **7**, 449 (1951).
- 6) Zahn, H., Melliand Textilber. **32**, 534 (1951).
- 7) Zahn, H. und U. Winter, Kolloid-Z. **128**, 142 (1952).
- 8) Brill, R., J. f. prakt. Chemie **161**, 49 (1942) s. S. 56.
- 9) Zahn, H., O. Kratky und A. Sekora, Z. Naturforsch. **6b**, 9 (1951).
- 10) Kratky, O., A. Sekora und R. Treer, Z. Elektrochem. **48**, 587 (1942).
- 11) Wallner, L. G., Monatsh. **79**, 279 (1948); **79**, 87 (1948).
- 12) Kratky, O., Kolloid-Z. **120**, 24 (1951).
- 13) Bergmann, M. E., J. Fankuchen und H. Mark, Textile Research J. **18**, 1 (1948).
- 14) Bolduan, O. E. A. und R. S. Bear, J. Polymer. Sc. **5**, 159 (1950).
- 15) Kratky, O. und A. Sekora, J. makromol. Chem. **1**, 113 (1943).
- 16) Kratky, O., J. Polymer Sc. **3**, 195 (1948).
- 17) Hosemann, R., Acta Cryst. **4**, 520 (1951).

Aus dem Forschungs- und Kontroll-Laboratorium der H. Bahlsens Keksfabrik K. G., Hannover

## Bestimmung von Korngröße, Kornoberfläche und Korngewicht bei pflanzlichen Stärken

Von Ernstgeorg Hanssen, Erika Dodt und Ernst-Georg Niemann\*)

Mit 18 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Dezember 1952)

### 1. Einleitung

Die Stärke kommt in den Nährgeweben der Pflanzen in Form von Körnern vor, deren Größe und Gestalt für die Pflanzenart charakteristisch sind. Eine zuverlässige Bestimmung der Korngröße ist aus verschiedenen Gründen erwünscht, da das physikalische, chemische und technologische (29) Verhalten der Stärken u. a. eine Funktion der Korngröße ist. So fanden z. B. G. G. Naudain (22), C. L. Alsberg (1), M. P. Neumann (23) sowie F. Fischer u. J. Schwaibold (9) bei der Stärkeverkleisterung, daß die grobmorphologischen Veränderungen zuerst an den Großkörnern erfolgen. Das gleiche gilt für das Verschwinden der Doppelbrechung (24).

Die Angaben des Schrifttums über die

Korngrößen verschiedener Stärkearten sind nicht ohne Widersprüche. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, werden von verschiedenen Autoren oft recht unterschiedliche Werte für die Korndurchmesser angegeben (z. B. Nr. 1, 2, 7, 8, 9 und 12 der Tab. 1 für Weizen-, Nr. 6, 7, 12 für Gersten-, Nr. 2, 3, 6, 7, 9 und 13 für Reis- und Nr. 3 und 4 derselben Tabelle für Kartoffelstärke).

Schon W. v. Brehmer (7) hat darauf hingewiesen, daß zur Charakterisierung einer Stärkeart die Angabe der Durchschnittswerte für die Korngröße wenig besagt, sondern daß man die Werte für die kleinsten und größten Körner mit heranziehen muß. Für eine exakte Charakterisierung wird man noch einen Schritt weitergehen und die gesamte Korngrößenverteilung betrachten müssen, wie dies in neuerer Zeit J. H. Buchanan u. G. G. Naudain (8), E. Grewe u. C. H. Bailey (11) sowie C. W. Bice, M. M. Macmasters u. G. E. Hil-

\*) Die mikroskopischen Ausmessungen wurden von Fräulein Dodt und die statistische Auswertung von Herrn cand. phys. Niemann durchgeführt.