

Röntgen-Strukturuntersuchungen
an
Celluloseregeneratfasern

Rainer Rihm

Röntgen-Strukturuntersuchungen an Celluloseregeneratfasern

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)

eingereicht bei der Fakultät III
-Prozesswissenschaften-
der Technischen Universität Berlin

von Rainer Friedrich Rihm
geboren am 26.01.1967 in Gießen/Lahn

Berlin, im Mai 2003

Prüfungsvorsitzender
Prof. Dr. M. H. Wagner
Gutachter
Prof. Dr. G. Hinrichsen
Dr. habil. H.-P. Fink

Tag der wissenschaftlichen Aussprache 28.09.2003
D 83

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.	Cellulose und Celluloseregeneratfasern	3
2.1	Die Struktur der Cellulose	3
2.1.1	Das Cellulosemolekül	3
2.1.2	Die kristalline Struktur	4
2.1.3	Die übermolekulare Struktur	5
2.2	Herstellung von Celluloseregeneratfasern	9
2.2.1	Cellulosecarbammat	11
3.	Prozeßparameter und Probenreihen	12
4.	Grundlagen der Auswertung der Röntgenbeugungsexperimente	16
4.1	Allgemeine Zusammenhänge	16
4.2	Kristallinitätsgrad	19
4.3	Kristallitdimensionen	22
4.4	Orientierungsfaktoren	24
4.5	Porencharakteristika aus der Röntgenkleinwinkelstreuung	26
5.	Experimentelles	29
5.1	Methodische Voraussetzungen	29
5.1.1	Röntgenweitwinkelstreuung	29
5.1.2	Röntgenkleinwinkelstreuung	32
5.1.3	Licht- und Elektronenmikroskopie	34
5.1.4	NMR-Spektroskopie	34
5.1.5	Mechanische Prüfungen	34
5.2	Experimentelle Durchführung	35
5.2.1	Planfilmaufnahmen	35
5.2.2	Kristallinitätsgrad	35
5.2.3	Kristallitdimensionen	36
5.2.4	Orientierungsfaktoren	36
5.2.5	Porencharakteristika aus der Röntgenkleinwinkelstreuung	37
5.2.6	Versuche zum Quellverhalten	38
5.2.7	Mahl- und Wärmebehandlungen	39

6.	Ergebnisse und Diskussion	41
6.1	Informationen aus Planfilmaufnahmen	41
6.2	Einfluß der Prozeßparameter auf die Struktur	44
6.2.1	Kristallinitätsgrad	44
6.2.2	Kristallitdimensionen	47
6.2.3	Orientierungsfaktoren	52
6.3	Zusammenhänge zwischen Struktur und mechanischen Eigenschaften	58
6.4	Porencharakteristika	63
6.5	Quellverhalten	68
6.6	Strukturänderungen infolge von Mahl- und Wärmebehandlungen	70
7.	Zusammenfassung	78
8.	Literaturverzeichnis	80
9.	Anhang	85
	A Elektronendichte und Absorptionskoeffizient	
	B ¹³ C-NMR-Spektren	
	C Tabellarische Auflistung der Ergebnisse	
10.	Danksagung	95

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Chemiefasern gliedern sich in Synthese- und Regeneratfasern. Während Synthesefasern vollsynthetisch aus Erdöl gewonnen werden, werden Regeneratfasern aus Naturprodukten durch chemische Aufbereitung hergestellt. Die in dieser Arbeit betrachteten Celluloseregeneratfasern werden aus dem Polymer Cellulose, der Gerüstsubstanz aller Pflanzen, hergestellt. Cellulose ist folglich ein Rohstoff der nachwachsen wird, solange es Leben auf der Erde gibt. In der Textilindustrie, der Medizin und der Technik wird vor allem die hohe Feuchtigkeitsaufnahme, der hohe Feuchtigkeitstransport sowie die vergleichsweise hohe thermische Beständigkeit der Celluloseregeneratfasern geschätzt. Auch die guten mechanischen Eigenschaften, die zum Einsatz als Verstärkungsmaterial in Reifen und Verbundwerkstoffen führen, lassen eine weiterführende Entwicklung dieser Fasern zweckmäßig und gerechtfertigt erscheinen.

Voraussetzung ist jedoch, daß die zur Herstellung von Celluloseregeneratfasern eingesetzten Verfahren nicht nur wirtschaftlich, sondern auch umweltfreundlich sind. Das weltweit betriebene Viskoseverfahren [1] gilt als umweltbelastend [2,3]. Seit den 70er Jahren wird deshalb intensiv nach anderen Prozessen gesucht [4]. Eine umweltfreundliche und bereits von der Industrie angenommene Möglichkeit ist das Aminoxidverfahren (LYOCELL) [5]. Ein bisher ungelöstes Problem der Lyocellfasern liegt im Aufsplittern der Fasern, dem Fibrillieren [6,7,8].

Das Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) hat zusammen mit Industriepartnern ein alternatives, umweltfreundliches Verfahren, das Cellulose-carbammatverfahren (CARBACELL) [9] weiterentwickelt, das derzeit optimiert wird. Die enge Zusammenarbeit zwischen Synthesetechnikum, Spinnsaal, Strukturcharakterisierung und Materialprüflabor gestattet es, ein Herstellungs-Struktur-Eigenschafts-Profil der im IAP hergestellten Fasern zu erstellen.

Die Aufbereitung der eingesetzten Edukte für die Spinnlösung sowie die Variation der Verfahrensparameter des Spinnprozesses haben einen großen Einfluß auf die übermolekulare Struktur und die Orientierung der Polymerketten in den Fasern. Struktur und Orientierung ihrerseits haben einen großen Einfluß auf deren physikalische, speziell deren mechanische Eigenschaften. Auf dem Weg, Edukte und Verfahrensparameter zu optimieren, wird man also immer nach strukturbedingten Gründen der teilweise recht unterschiedlichen Eigenschaften

suchen [10,11]. In der Polymer- und speziell der Celluloseforschung haben sich zur Charakterisierung der übermolekularen Struktur Röntgenbeugungsuntersuchungen bewährt.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die Struktur der im IAP hergestellten Cellulosecarbamatfasern mit Röntgenbeugungsuntersuchungen zu charakterisieren, Herstellungs-Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzuzeigen und mit den Charakteristika anderer Celluloseregeneratfasern zu vergleichen.

Aus Röntgenweitwinkeluntersuchungen sollen prozeßabhängige Aussagen über die übermolekulare Struktur und die Orientierung der jeweils betrachteten Cellulosemoleküle sowie über die Kristallinität und die Kristallitdimensionen gemacht werden. Weiter sollen in Verbindung mit der Lichtmikroskopie für die unterschiedlich dicht geordneten Netzwerkabschnitte Orientierungsparameter bestimmt werden.

Röntgenkleinwinkeluntersuchungen sollen Porencharakteristika wie Porendurchschußlängen und spezifische innere Oberflächen ermitteln und, soweit wie möglich, die Existenz von Langperioden belegen.

Sowohl im Hinblick auf den Einsatz von Celluloseregeneratfasern in Verbundwerkstoffen als auch um eine geeignete Methode zum Isotropisieren der Faserproben zu finden, sollen Strukturänderungen infolge von Mahl- und Wärmebehandlungen untersucht werden.

Als ergänzende und weiterführende Charakterisierungsmethoden werden neben Zugversuchprüfungen auch Transmissionselektronenmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie herangezogen.

Um die Aussagen der eingesetzten Methoden gegenüberzustellen und die neuartigen Cellulosecarbamatfasern mit anderen Celluloseregeneratfasern vergleichen zu können, werden weitere Regeneratfasern in die Untersuchungen mit einbezogen. Dies sind die nach dem Viskoseprozeß hergestellten und kommerziell erhältliche Faserproben EnkaViskose und CordEnka sowie die aus dem Aminoxidverfahren stammende Faserprobe NewCell. Aus dem CARBACELL-Prozeß standen 30 im IAP unterschiedlich hergestellte Fasern zur Verfügung.

2. Cellulose und Celluloseregeneratfasern

2.1. Die Struktur der Cellulose

Cellulose ist ein Polymer aus unvernetzten linearen Makromolekülen. Sie verhält sich allerdings nicht wie ein Thermoplast, da ihre Schmelztemperatur über ihrer Zersetzungstemperatur liegt. Dieses Verhalten, das auf starke Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist, gibt ihr die Eigenschaften eines Duroplasten.

Die physikalische Struktur von Cellulose ist auch heute noch nicht eindeutig geklärt; die folgende Strukturbeschreibung soll einen Überblick über die in dieser Arbeit diskutierten Modellvorstellungen geben. Helikale und parakristalline [12] Strukturen werden nicht näher erörtert.

2.1.1 Das Cellulosemolekül

Cellulose hat die Strukturformel $\left(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\right)_n$. Abbildung 2.1 zeigt, daß Cellulose ein Polysaccharid ist, dessen in Sesselkonformation vorliegende Glucosemoleküle syndiotaktisch über ein terminales Sauerstoffatom miteinander verbunden sind. Diese Bindung zwischen dem C1- und C4-Atom benachbarter Glucoseringe wird als β -1.4-glucosidisch bezeichnet und wird u.a. dafür verantwortlich gemacht, daß menschliche Enzyme die Cellulosekette nicht spalten können. Ein Glucosering stellt eine Anhydroglucoseeinheit dar und hat eine Molmasse von 162 g/mol; die Polymerisationsgrade liegen bei nativer Cellulose zwischen 2500 (Tanne) und 14000 (Baumwolle); bei Regeneratfasern zwischen 250 und 600. Die syndiotaktische Verbindung zweier Glucoseringe wird als Cellobiose-Einheit bezeichnet.

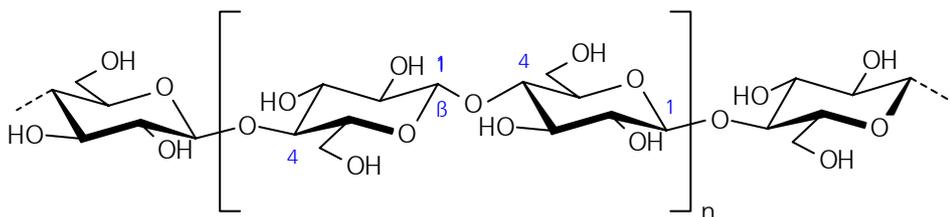


Abbildung 2.1: Das Cellulosemolekül [13]

Von besonderer Bedeutung sind die Hydroxygruppen, sie können inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bilden. Ihre räumliche Lage, besonders in bezug auf benachbarte Molekülketten, hat einen großen Einfluß auf das Quell- und Löseverhalten cellulosischer Materialien.

2.1.2 Die kristalline Struktur

In nativer Cellulose sind die OH- und CH₂OH-Gruppen in Kettenrichtung angeordnet. Die lineare Steifigkeit einer Molekülkette wird durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen erreicht. Diese bilden sich zwischen den Ringsauerstoffatomen und den Hydroxygruppen benachbarter C3-Atome sowie zwischen den Hydroxygruppen der C6- und C2-Atome.

Der Zusammenhalt zwischen den Molekülketten wird auf intermolekulare Wasserstoffbrücken zurückgeführt; diese bilden sich zwischen OH-Gruppen der C6- und C3-Atome benachbarter Moleküle [14]. Die beschriebenen Bindungen führen zu einer schichtförmigen Anordnung von Ebenen, die durch Wasserstoffbrücken verbunden sind.

Nach der Umsetzung mit Natronlauge (Alkalisierung) bilden die Hydroxylgruppen der C2-Atome benachbarter Molekülketten zusätzliche intermolekulare Bindungen, welche einer neuen Ebenenschar zuzuordnen sind.

Diese von der Laugenkonzentration abhängige Gitterumwandlung läßt sich mit Röntgenweitwinkelbeugungsuntersuchungen quantitativ verfolgen [15,16]. Über „Röntgenbeugungsuntersuchungen zur übermolekularen Struktur von Cellulose infolge einer Alkalisierung“ gibt es eine zusammenfassende Arbeit [17]. Dieser Umwandlungsvorgang ist nicht reversibel, und es muß differenziert werden, welche Cellulosemodifikation betrachtet wird.

Native Cellulose wird als Cellulose I bezeichnet, wobei zwischen der triklinen I_α-Form und der monoklinen I_β-Form unterschieden wird. Je nach Herkunft der Cellulose variieren die Phasenanteile beider Formen. Algen und Bakterien bestehen überwiegend aus der I_α-Form, höhere Pflanzen größtenteils aus der I_β-Form.

Alkalisches behandelte (mercerisierte) und regenerierte Cellulose, also auch die Cellulose der in dieser Arbeit betrachteten Regeneratfasern, weist das Gitter der Cellulose II auf. Beide Cellulosemodifikationen werden der Raumgruppe P2₁ zugeordnet.

Neben Cellulose I und II werden noch weitere Modifikationen diskutiert. So entsteht durch Behandlung mit Ammoniak Cellulose III und durch Erhitzen die in Kapitel 6.6 näher beschriebene Cellulose IV. Cellulose IV kann aus Cellulose I und Cellulose II umgewandelt werden; entsprechend ihrer Herkunft wird zwischen Cellulose IV_I bzw. Cellulose IV_{II} unterschieden. Es ist jedoch schwierig zu

differenzieren, ob Cellulose IV eine eigene Gitterstruktur besitzt oder sich aus den Strukturen von Cellulose I und II zusammensetzt [18,21].

In Abbildung 2.2 ist die Elementarzelle von Cellulose II aus zwei Perspektiven wiedergegeben.

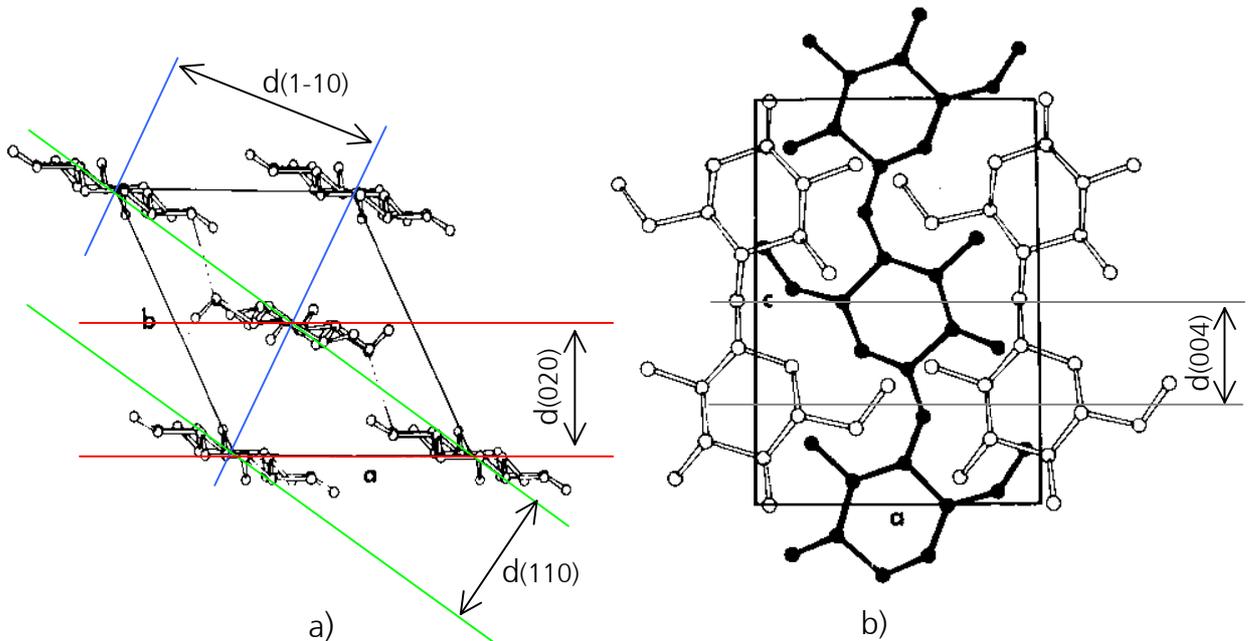


Abbildung 2.2: Die Elementarzelle von Cellulose II (aus [19] und ergänzt)

In die Projektionen der Elementarzelle wurden die von der Röntgenweitwinkelbeugung erfaßbaren und in dieser Arbeit betrachteten Netzebenen eingezeichnet; die Indizierung erfolgte nach Kolpak und Blackwell [20]. Abbildung 2.2a zeigt die Projektion der Elementarzelle in Kettenrichtung, senkrecht zu der (004)-Ebene; Abbildung 2.2b orthogonal zur (020)-Ebene. In einem erst vor kurzem veröffentlichten Review-Artikel von Zugenmaier [21] wurden verschiedene in der Literatur angegebene Dimensionen der Elementarzelle einander gegenüber gestellt. Eine Möglichkeit, die monokline Elementarzelle zu beschreiben, wurde von Kolpak und Blackwell vorgeschlagen; sie gingen, wie in Abbildung 2.2b dargestellt, von antiparallel gepackten Molekülketten aus und bestimmten folgende Gitterkonstanten: $a=0,801$ nm, $b=0,904$ nm, $c=1,036$ nm und $\gamma=117,1^\circ$ [14,21].

2.1.3 Die übermolekulare Struktur

Die Art und Weise, wie sich die Cellulosemakromoleküle in einer Faser zusammenlagern, kann mit unterschiedlichen Methoden untersucht werden. Hier soll eine Modellvorstellung geschildert werden, die auf den Untersuchungen und

Interpretationen anerkannter Faserforscher basiert und in Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit gemachten Aussagen steht [22,23,24,25,26].

Ausgehend von der Steifheit der Cellulosemoleküle können Kettenfaltungen und Verschlaufungen nahezu ausgeschlossen werden. Die über Wasserstoffbrücken aneinander gebundenen Moleküle lagern sich teilweise streng geordnet, teilweise weniger geordnet in Faserrichtung nebeneinander an. Ob diese unterschiedlich stark geordneten Bereiche äquidistant alternierend oder zufällig angeordnet sind, wird immer noch untersucht. Als sicher kann angesehen werden, daß einige Bereiche genug geordnet sind, um kristalline Röntgenbeugungsinterferenzen zu erzeugen. Es ist durchaus vorstellbar, daß einige Makromoleküle mehrere unterschiedlich stark geordnete Bereiche durchlaufen. Die Vorstellung, daß die fibrillenartigen Kristallite ähnlich wie in einem Perlenband aufgereiht sind, führte zum Begriff der Fibrillarstruktur. Hierbei schließen sich die oben beschriebenen Mikrofibrillen zu unter dem Lichtmikroskop beobachtbaren Makrofibrillen zusammen.

Weitere Betrachtungen der Architektur von Cellulosefasern führten zum in Abbildung 2.3 wiedergegebenen Fransenfibrillarmodell [17]. Nach dieser Strukturvorstellung ist der Aufbau von Fasern als ein Netzwerk von mehr oder weniger zufällig zusammengelagerten Fibrillarbändern zu verstehen, die eine Vorzugsorientierung in Faserrichtung haben.

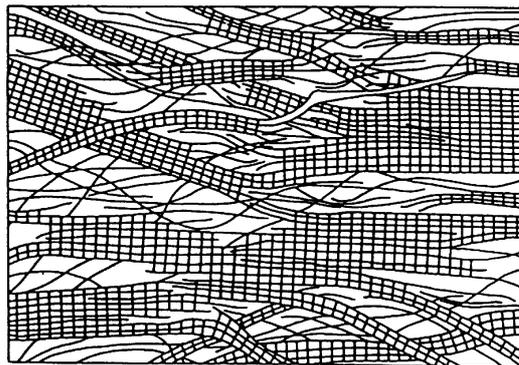


Abbildung 2.3: Modell zur Fransenfibrillarstruktur [17]

Da auch hier streng und weniger streng geordnete Bereiche auftreten, sollen in dieser Arbeit folgende formale Vereinbarungen gelten. Auch wenn der Zusammenschluß von streng geordneten Bereichen nur im Idealfall als kristallin angesehen werden kann, werden sie hier als kristallin bezeichnet; ebenso sind die weniger streng geordneten Bereiche bedingt durch Vorzugsorientierungen niemals

völlig regellos, sollen jedoch amorph genannt werden. Weiter soll der vermutlich durch Gitterbaufehler entstehende Übergangsbereich zwischen kristallin und amorph als so klein angesehen werden, daß von einem Zwei-Phasen-Modell (kristallin/amorph) gesprochen werden kann.

Basierend auf der oben genannten Modellvorstellung und der eben getroffenen Konvention, stellt sich nun die Frage nach den Dimensionen der kristallinen und amorphen Regionen. Eine mögliche Antwort gaben Lenz und Schurz [24], in dem sie u.a. aus äquatorialen und meridionalen Röntgenweitwinkelinterferenzen an Celluloseregeneratfasern die Kristallitdimensionen bestimmten. Sie betrachteten die kristallinen Bereiche als blättchenförmige Kristallite, deren Breite parallel zur (110)-Ebene und deren schmale Kante parallel zur (1-10)-Ebene verläuft; die Kristallitlänge bestimmten sie quer zur (004)-Ebene aus dem meridionalen Kettenrichtungsreflex. Demnach lassen sich die Kristallitdimensionen von Viskosefasern mit einer Länge von 12-14 nm, einer Breite von 8-10 nm und einer Dicke von 3-4 nm beschreiben.

Untersuchungen zur Beschreibung der amorphen Bereiche wurden von Kratky [27] durchgeführt. Er konnte bei seinen Röntgenkleinwinkeluntersuchungen die vermuteten Langperioden, die durch Elektronendichteschwankungen zwischen kristallinen und amorphen Bereichen hervorgerufen werden, zunächst nicht finden. Erst durch Quellung der amorphen Bereiche mit Wasser oder Lauge wurden diese sichtbar und verschwanden beim Trocknen wieder.

Bei der Annahme einer periodisch wechselnden Folge von kristallinen und amorphen Bereichen in Längsrichtung einer Cellulosefibrille läßt sich eine meridionale Langperiode folglich als Summe der mittleren Längen von kristallinen und amorphen Bereichen beschreiben. Tritt nun ein Quellungsmittel in die Struktur einer Faser, so stellt sich die Frage, in welchem Maße kristalline und amorphe Bereiche verändert werden. Eine eventuelle Vergrößerung der amorphen Bereiche auf Kosten der Kristallite würde keine Änderung der Periode bewirken. Ein solcher Effekt müßte sich jedoch im Röntgenweitwinkelbeugungsbild bemerkbar machen und zu kleineren Kristallitdimensionen führen. Da keine wesentliche Änderung der kristallinen Dimensionen gefunden wurde, sich jedoch im Röntgenkleinwinkelbeugungsbild merkliche Änderungen erkennen lassen, schloß Porod, daß die meisten Quellungsmittel nur die Struktur der amorphen Bereiche beeinflussen [28].

Die Quellung von Celluloseregeneratfasern unterschiedlicher Herstellungsprozesse, einschließlich des Einflusses von Prozeßparametern, sowie die Abhängigkeit von der präparativen Vorbehandlung wurde ausgiebig untersucht [29,30,31,32]. Lenz und Schurz [33] verglichen mittels Röntgenkleinwinkelbeugung die Dimensionen lateraler Perioden von Aminoxid-, Viskose- und Cellulosecarbamatfasern. Für trockene Aminoxidfasern bestimmten sie laterale Langperioden von 6,0 bis 6,9 nm, für Viskosefasern von 6,5 bis 6,6 nm und für Cellulosecarbamatfaserproben von 6,1 bis 6,7 nm. Im gequollenen Zustand ermittelten sie laterale Langperioden von 9,1 bis 12,4 nm bei Aminoxidfasern, von 18,4 bis 18,5 nm bei Viskose- und von 12,9 bis 16,6 nm bei Cellulosecarbamatfasern.

Das Quellverhalten von Regeneratfasern ist jedoch noch von weiteren morphologischen Strukturparametern, die das Porensystem beschreiben, abhängig. Die in amorphe Gebiete eingebetteten Poren können isoliert vorliegen oder durch Zusammenschluß ein Tunnelsystem bilden. Hier ermittelten Lenz und Schurz für die Hohlräume Volumenanteile von 0,19 bis 0,46% sowie Porendurchschußlängen von 3,6 bis 7,8 nm [24]. Da die Architektur des Porensystems nicht nur bei der Absorption von Feuchtigkeit, sondern auch für das Färbeverhalten von Interesse ist, sind Quellversuche auch heute noch Gegenstand der Forschung, beispielsweise an Lyocellfasern [34,35].

2.2. Herstellung von Celluloseregeneratfasern

Ausgangsmaterial für die Herstellung von Celluloseregeneratfasern ist der aus Holz (Buche, Eiche, Esche, Eukalyptus, Fichte, Kiefer) gewonnene Chemiezellstoff. Über das Sulfit-, das Sulfat-, das Formacell-, das Acetat- oder das Milox-Verfahren kann die bis zu 50% im Holz enthaltene Cellulose von Hemicellulosen, Lignin und anderen Pflanzenbestandteilen befreit werden. Chemiezellstoffe enthalten bis zu 98% Cellulose. Eigene Untersuchungen an Zellstoffen aus derselben Holzart nach Aufbereitung durch die verschiedenen Verfahren ergaben u.a. unterschiedliche Kristallinitäten. Inwieweit dies einen Einfluß auf die spätere Faserstruktur hat, wird an anderer Stelle untersucht [36].

Grundsätzlich lassen sich Regeneratfasern nach dem Viskose-, dem Lyocell-, dem Kupferammoniak- [2] und dem Carbamatverfahren herstellen.

Im folgenden sollen nun der VISKOSE- und der CARBACELL-Prozeß verglichen werden. Bei beiden Verfahren (Abbildung 2.4) wird der Zellstoff in der sogenannten Alkalisierungsstufe mit Natronlauge vorbehandelt. Nach einer gewissen Reifezeit zur Verringerung des Polymerisationsgrades erfolgt beim VISKOSE-Prozeß die geruchsintensive Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff zu Cellulosexanthogenat; beim CARBACELL-Prozeß bildet sich durch Zugabe von Harnstoff und einem inerten Lösemittel das Cellulosecarbammat. In beiden Fällen bewirkt die abgelaufene chemische Reaktion, daß sich die so gebildeten Derivate in verdünnter Natronlauge lösen lassen. Nach einem Filtrations- und Entlüftungsschritt kann die erhaltene Spinnlösung über einen Stutzen, der in das Spinnbad führt, durch Düsen geleitet werden. Der nun folgende erste Schritt zur Faserbildung, die Koagulation, geschieht in einem salz- und säurehaltigen Spinnbad. Beim VISKOSE-Prozeß fallen durch den Einsatz von Zinksulfat große Mengen Zinkschlamm an. Über Fadenführungseinrichtungen und frequenzgesteuerte Umlenkgaletten kann die Faser abgezogen und definiert verstreckt werden. Während die Viskosefaser im Spinnbad regeneriert wird und die Cellulosefaser entsteht, erfolgt der regenerierende Schritt beim CARBACELL-Prozeß in einem alkalischen Bad. In diesem zusätzlichen Schritt nach dem Recken zersetzt sich bei ca. 90°C das Cellulosecarbammat, und es wird Ammoniak herausgewaschen; bei vollständiger Zersetzung soll eine reine Celluloseregeneratfaser entstehen. Es können weitere Wasch- und Reckbehandlungen folgen, ehe eine Schlichte (Avivage) aufgetragen

wird und die Fasern getrocknet werden. Je nach Anwendung und Einsatz können die Fasern endlos als Filamentgarn oder in der Regel 30 bis 70 mm lang als Stapelfasern hergestellt werden.

Werden Cellulosecarbamatfasern auf Schnellspinnanlagen (Kontispinnmaschinen) produziert, wird die Verweildauer im alkalischen Bad mit zunehmender Geschwindigkeit so gering, daß die Fasern nicht vollständig regeneriert werden. Eine Möglichkeit, dies zu verhindern, bietet das Zentrifugenverfahren; hierbei wird der Faden in einer sogenannten Spinnzentrifuge aufgefangen und der Kuchen von innen nach außen mit Natronlauge gespült. Dieses Verfahren hat zudem noch den Vorteil, daß der Faser die Möglichkeit zum annähernd freien Schrumpfen gegeben wird, die beim Aufwickeln auf Spulen nicht gewährleistet werden kann.

Zu den Besonderheiten des LYOCELL-Prozesses zählt, daß hier der Zellstoff direkt in Aminoxid gelöst wird und die Spinnlösung vor dem Eintauchen in das Spinnbad durch einen Luftspalt geleitet wird.

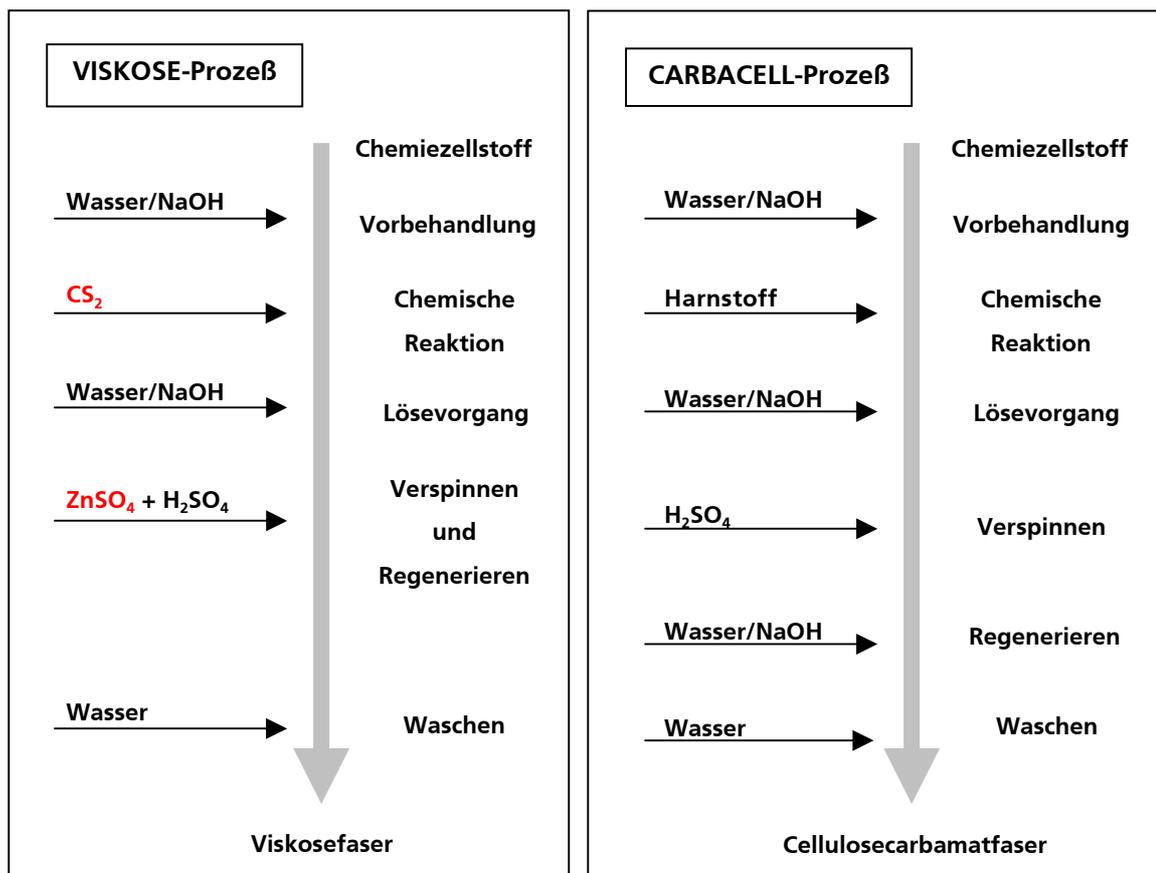


Abbildung 2.4: Vergleich zwischen ViskoSE- und CARBACELL-Prozeß

3. Prozeßparameter und Probenreihen

Variation der Prozeßparameter

Im Rahmen der Cellulosecarbammat-Spinnentwicklung wurden im Spinntechnikum des IAP umfangreiche Spinnversuche durchgeführt. In der Regel wurden die verschiedenen Prozeßparameter einzeln und nacheinander variiert. Alle untersuchten Fasern, die im IAP mit dem CARBACELL-Prozeß hergestellt wurden, beginnen mit der Probenbezeichnung „CS“; die darauf folgenden Nummern lassen sich anhand der hier näher beschriebenen variierten Prozeßparameter klassifizieren. Die Reihenfolge der betrachteten Proben folgt im wesentlichen dem Prozeßweg. Die erste Probenreihe klassifiziert die Spinnlösung, hier wurden Faserproben untersucht, die aus Spinnlösungen mit unterschiedlichem Cellulose-/Alkaligehalt (Cell/Alk) hergestellt wurden.

Cell/Alk	Proben	Reckfaktor	Variierter Parameter
	CS202-2	1,35	Cell/Alk=8,4%/7,3%
	CS208-2	1,35	Cell/Alk=8,4%/6,3%
	CS209-2	1,35	Cell/Alk=10%/6,3%
	CS210-3	1,35	Cell/Alk=10%/5,8%
	CS210-1	1,2	Cell/Alk=10%/5,8%

Der Einfluß der sogenannten Reife kann anhand der nächsten beiden Proben diskutiert werden. Die Reife wird in „Grad Hottenroth“ (°H) angegeben und beschreibt die Koagulationsfähigkeit der Spinnlösung im Spinnbad. Eine hohe Reifezahl führt zu einer langsamen, eine kleine Reifezahl entsprechend zu einer schnellen Koagulation.

Reife	Proben	Reckfaktor	Variierter Parameter
	CS225-E	1,5	Reife 17°H
	CS228-a	1,4	Reife 11°H

Bei den nächsten zwei Probenreihen wurden sowohl die Düsengeometrie als auch der Verzug variiert. Verwendet wurde hier immer eine Düse mit 40 Löchern, deren Lochdurchmesser jeweils 50 bzw. 70 µm betrug (Düse/Verzug I). Der Verzug ist das Verhältnis zwischen der Abzugsgeschwindigkeit des koagulierten Faserstranges und der Düsenaustrittsgeschwindigkeit der Spinnlösung. Da Verzug und Reckfaktor aus technischen Gründen oft eng miteinander verknüpft sind, wurde bei der zweiten Probenserie sowohl der Verzug als auch der Reckfaktor verändert (Düse/Verzug II). Der Reckfaktor ist das Verhältnis aus der Geschwindigkeit, mit der

die Faser aus dem Spinnbad gezogen wird und der Abzugsgeschwindigkeit der nachfolgenden Umlenkgalette.

Düse/Verzug I	Proben	Reckfaktor	Variierter Parameter
	CS220-1	1,5	Düse 40/70, Verzug 1,04
	CS223-4	1,5	Düse 40/50, Verzug 0,53
	CS235-3	1,5	Düse 40/70, Verzug 1,17
	CS235-6	1,5	Düse 40/50, Verzug 0,60
Düse/Verzug II	Proben		
	CS235-4	1,2	Düse 40/50, Verzug 0,74
	CS235-5	1,35	Düse 40/50, Verzug 0,66
	CS235-7	1,6	Düse 40/50, Verzug 0,56

Anhand der Probenreihen Tsp I und Tsp II kann der Einfluß der Temperatur des Spinnbades auf die Struktur der Fasern diskutiert werden. Die Fasern der Probenreihe Tsp I wurden stärker gereckt als die Fasern der Probenreihe Tsp II.

Tsp I	Proben	Reckfaktor	Variierter Parameter
	CS101-2	1,4	Tsp=30°C
	CS101-3	1,4	Tsp=44°C
Tsp II	Proben		
	CS214-1	1,35	Tsp=15°C
	CS214-2	1,35	Tsp=30°C
	CS214-3	1,35	Tsp=45°C

Die Geschwindigkeit, mit der die Fasern am Ende des Prozeßweges abgenommen werden, wird als Spinn- oder Zersetzgeschwindigkeit (V_{sp}) bezeichnet. Steigt die Spinn- oder Zersetzgeschwindigkeit, verändern sich in der Regel weitere Prozeßparameter; als Beispiel sei hier die Verweildauer im Spinn- und im Zersetzungsbad genannt.

V_{sp}	Proben	Reckfaktor	Variierter Parameter
	CS 109-1	1,4	$V_{sp} = 30\text{m/min}$
	CS 109-2	1,4	$V_{sp} = 49\text{m/min}$
	CS 109-3	1,3	$V_{sp} = 69\text{m/min}$

Im Zersetzungsbad werden die Carbamatgruppen entfernt. Die nächste Probenreihe gestattet es, mögliche Strukturänderungen in Zusammenhang mit der Temperatur des Zersetzungsbades (T_{zer}) zu diskutieren.

T_{zer}	Proben	Reckfaktor	Variierter Parameter
	CS 113-2	1,5	$T_{zer} = 75^\circ\text{C}$
	CS 113-5	1,5	$T_{zer} = 95^\circ\text{C}$

Ziel des Zersetzungsprozesses ist es, die Carbamatgruppen wieder abzuspalten, d.h. aus dem Cellulosederivatfaden wieder einen Cellulosefaden zu machen. Der Carbamat-Substitutionsgrad kann mittels NMR-Spektroskopie oder auch vereinfacht in Form des Stickstoffgehaltes mittels Elementaranalyse gemessen werden. Um einen Struktureinfluß in Abhängigkeit vom Carbamatgehalt aufzeigen

zu können, wurde zum einen eine Faser untersucht, die nicht regeneriert wurde, und zum anderen eine Faser charakterisiert, die nur noch einen sehr geringen Stickstoffanteil (N) aufwies. Beiden Faserproben wurde die Möglichkeit zum freien Schrumpfen gegeben.

N	Probe	Reckfaktor	Variierter Parameter
	CS 170-1	1,4	N=2,39%
	CS 170-3	1,4	N=0,36%

Es wurden die Strukturcharakteristika von unterschiedlich hoch gereckten Faserproben betrachtet. Sie wurden bei einer Spinnengeschwindigkeit von 70 m/min hergestellt und konnten beim Regenerieren frei schrumpfen. Diese Probenreihe wurde in der vorliegenden Arbeit auch dazu herangezogen, um Zusammenhänge zwischen den ermittelten Strukturcharakteristika und den mechanischen Eigenschaften aufzuzeigen.

RF	Probe	Reckfaktor	Variierter Parameter
	CS216-1b	1,2	freier Schrumpf
	CS216-2b	1,35	freier Schrumpf
	CS216-3b	1,5	freier Schrumpf

Quellverhalten

Besonders Fasern für textile Anwendungen sollten auch noch im nassen Zustand genügend hohe Festigkeiten gegenüber mechanischen Belastungen aufweisen. Das Verhalten der Fasern in Quellungsmitteln ist auch hinsichtlich der Maßhaltigkeit und Festigkeit nach Waschprozessen interessant. Die vorhandene Empfindlichkeit von Celluloseregeneratfasern gegenüber Quellung und die daher rührende Hydroplastizität können für den Verlust an Festigkeit im feuchten Zustand verantwortlich gemacht werden [39]. Um das Quellverhalten der Carbamatfasern exemplarisch aufzuzeigen, wurde die Faserprobe CS188-6 gewählt.

Strukturänderungen infolge von Mahl- und Wärmebehandlungen

Die in dieser Arbeit eingesetzten isotropen Faserproben wurden mit einer Schere in Faserabschnitte mit der Länge von 0,2 bis 0,8 mm geschnitten. Um das sehr zeitaufwendige Präparieren zu erleichtern und um homogenere Präparate zu erhalten, wurden Regeneratfaserproben in einer Labormühle zerkleinert.

Diese Art des Zerkleinerns könnte Bedeutung erlangen, wenn Cellulose-carbamatfasern in kurzfaserverstärkten Verbundwerkstoffen oder als Füllmittel in einer thermoplastischen Polymermatrix [40] eingesetzt werden sollen. Deshalb

wurden die Strukturcharakteristika von Fasern vor und nach dem Mahlen in der Mühle verglichen.

Sowohl in der Mühle als auch im Extruder werden die Fasern thermischen Belastungen ausgesetzt. Um auch hier einen möglichen Einfluß auf die Struktur aufzuzeigen, wurden einige wärmebehandelte Faserproben mit in die Untersuchungen einbezogen.

Für elektronenmikroskopische Untersuchungen wurden die Cellulosecarbamatfasern CS232-1 und CS109-2 herangezogen.

Probe	Reckfaktor	Variierter Parameter
CS188-4	1,2	Spinnbadkonzentration, Reife, Düsenwinkel
CS188-6	1,5	Spinnbadkonzentration, Reife, Düsenwinkel
CS193-2	1,5	Carbamatsorte, Düsenwinkel
CS232-1	1,35	Spinnlösung, Carbamatsorte, initialfeucht

Vergleichsproben

Zum Vergleich wurden folgende Regeneratfaserproben der Firmen Akzo Nobel und Acordis mit in alle Untersuchungen aufgenommen.

Probe	Warenbezeichnung, Firma
CordEnka	RT700, Akzo Nobel Faser AG
EnkaViskose	Enkaviskose, Akzo Nobel Faser AG
NewCell	NewCell-Garn, Acordis Industrial Fibers GmbH

CordEnka ist eine Faser, mit vergleichsweise hohen mechanischen Kennwerten und findet daher in der Technik z.B. als Reifencord Anwendung, EnkaViskose und NewCell repräsentieren textile Fasern.

4. Grundlagen der Auswertung der Röntgenbeugungsexperimente

4.1. Allgemeine Zusammenhänge

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen, deren elektrische und magnetische Feldstärke sich räumlich und zeitlich periodisch ändert. Trifft ein Röntgenstrahl auf ein Elektron, wird er dies zu einer Schwingung anregen. Die so erzwungene Schwingung ist selbst wieder Anlaß zur Ausstrahlung einer elektromagnetischen Welle. Jedes Element hat entsprechend seiner Ordnungszahl eine bestimmte Anzahl von Elektronen in seiner Hülle. Je nach Ausdehnung der Elektronenhülle werden die Amplituden der erzwungenen Schwingungen eine Phasendifferenz haben und interferieren. Das Quadrat des Betrags der Amplitude wird Intensität genannt und ist ein Maß für die von einer Welle transportierten Energie [41].

Der Interferenzeffekt der Elektronen eines Atoms läßt sich durch $I = I_e \cdot |f|^2$ beschreiben, wobei I die gesamte gestreute Energie des Atoms und I_e die gestreute Energie eines Elektrons beschreibt; $|f|^2$ wird Atomformfaktor genannt. Der Atomformfaktor ist für Vorwärtsstreuung am größten und wird um so kleiner, je größer der Streuwinkel wird. Liegt ein Atomverband aus mehreren Atomen einer Sorte oder wie bei Cellulose aus unterschiedlichen Atomen vor, wird die gesamte gestreute Intensität durch den Strukturfaktor F beschrieben. Sind Atome räumlich periodisch in einer Elementarzelle (siehe Abbildung 2.2) angeordnet, so berücksichtigt der Gitterfaktor G , daß nicht nur die Atome einer Elementarzelle am Streuvorgang beteiligt sind, sondern auch die Atome benachbarter Elementarzellen. Da der Atomformfaktor nur das Streuvermögen ruhender Atome beschreibt, jedoch infolge thermisch induzierter Gitterschwingungen weitere Intensitätsverringerungen auftreten, wird dieser durch den Debye'schen Temperaturfaktor D erweitert. Von Laue [43] beschreibt die gesamte Streuintensität I von N Elementarzellen mit n Atomen mit der folgenden Gleichung:

$$I = I_e \cdot \left\{ N \cdot \sum_n |f_n|^2 \cdot (1 - D_n^2) + |F|^2 \cdot |G|^2 \right\} \quad \text{(Gleichung 4.1)}$$

Bei der Bestrahlung von Kristallen mit Röntgenstrahlen ergeben die auftretenden Interferenzen zwei meßtechnisch erfassbare Daten, nämlich die Interferenzrichtungen und die Interferenzintensitäten.

Mit Hilfe des Streuvektors \mathbf{s} im reziproken Raum läßt sich die Invariante Q aus der Richtung und der Intensität I des gebeugten Strahles beschreiben [42].

$$Q = \int I(\mathbf{s}) d\mathbf{s} \quad (\text{Gleichung 4.2})$$

Die im folgenden verwendeten Definitionen des Streuvektors ergeben sich aus Konstruktionen der in Abbildung 4.1 dargestellten Ewaldschen Kugel. Demnach ist der Streuvektor die Differenz zwischen dem Vektor des gebeugten Röntgenstrahls \mathbf{S} und dem Vektor des einfallenden Primärstrahls \mathbf{S}_0 , normiert auf die Wellenlänge λ . Ebenso läßt sich der Streuvektor durch trigonometrische Beziehungen mit Hilfe des halben Winkels θ zwischen \mathbf{S} und \mathbf{S}_0 beschreiben.

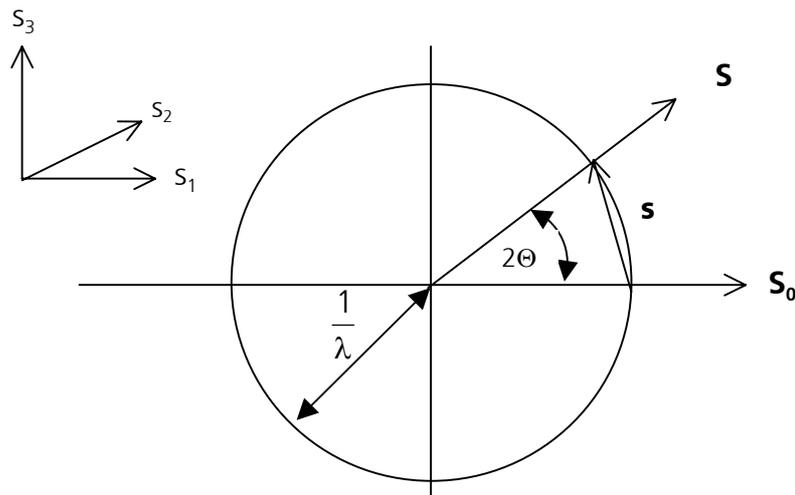


Abbildung 4.1: Ewaldsche Konstruktion

$$\mathbf{s} = \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda}; \quad s = \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{Gleichung 4.3; Gleichung 4.4})$$

Durch die Einführung der kartesischen Koordinaten s_1, s_2, s_3 läßt sich die Invariante auch durch Gleichung 4.5 darstellen.

$$Q = \int I(\mathbf{s}) d\mathbf{s} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(s_1, s_2, s_3) ds_1 ds_2 ds_3 \quad (\text{Gleichung 4.5})$$

Beugungsbilder auf Planfilmaufnahmen

Die in Abbildung 4.2 dargestellten Ebenennormalen $\mathbf{n}(hkl)$ beschreiben die Lage parallel und äquidistant übereinander liegender Netzebenen, aus denen die betrachteten Kristallite bestehen.

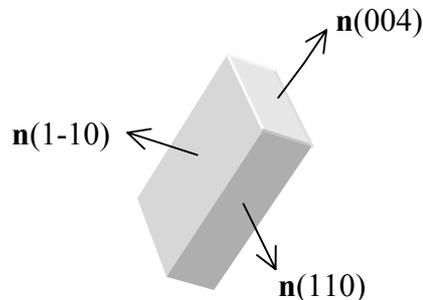


Abbildung 4.2:
Eine mögliche Beschreibung eines Cellulosekristallits in einer Faser

Wird eine partiell kristalline Faser in den Strahlengang der Planfilmkamera gebracht, werden Kristallitebenen, welche die Bragg-Bedingung (Gleichung 4.6) erfüllen, den Röntgenstrahl beugen [43].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (\text{Gleichung 4.6})$$

Hier ist n die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung ($\lambda_{\text{Cu}} = 0,154 \text{ nm}$), d der Netzebenenabstand und θ der halbe Beugungswinkel.

Würden alle Kristallite in einer Faser exakt dieselbe Orientierung aufweisen, so würden die (1-10)- und (110)-Ebenenscharen unter ihrem charakteristischen Bragg-Winkel auf der Planfilmaufnahme eine punktförmige Interferenz zeigen. In einer Faser liegen jedoch nicht alle Kristallite gleich ausgerichtet vor, und somit weisen die Normalen nicht in dieselbe Richtung. Dies hat zur Folge, daß die auf der Planfilmaufnahme sichtbaren Interferenzen zwar denselben Beugungswinkel aufweisen, sich jedoch in ihrer meridionalen Breite unterscheiden. Je weniger gut ausgerichtet die Kristallite also in der Faser liegen, um so mehr werden die Interferenzen zu Sichel entarten. Daher zeigen Beugungsbilder von isotropen Materialien kreisförmige Interferenzen.

Vergleicht man die Planfilmaufnahmen von orientierten Viskose- und Aminoxidfasern, so ist der sogenannte Blättcheneffekt [44] in Betracht zu ziehen. Bei Viskosefasern erscheint die azimutale Breite des (1-10)-Reflexes im Verhältnis zu der der (110)- und (020)-Reflexe geringer (Abbildung 4.3). Der Blättcheneffekt gibt somit Auskunft über die Schwankungsbreite der Orientierungsverteilungen der

betrachteten Kristallitebenen. Dies erlaubt den Schluß, daß die Kristallite der Aminoxidfaser isometrischer ausgerichtet sind als die der Viskosefaser.

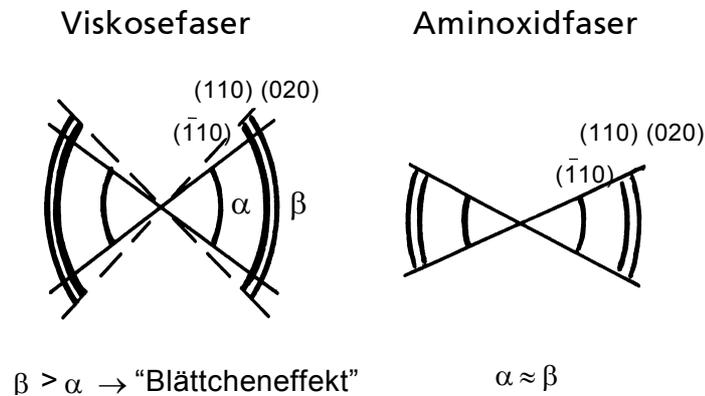


Abbildung 4.3: Zum Blättcheneffekt [8]

4.2. Kristallinitätsgrad

Soll die Kristallinität von isotropisierten Fasern bestimmt werden, so muß die Invariante Q (Gleichung 4.2 bzw. 4.5) hier durch

$$Q = 4\pi \cdot \int_0^{\infty} I(s) \cdot s^2 ds \quad (\text{Gleichung 4.7})$$

beschrieben werden [42].

In Abbildung 4.4 ist ein mit dem Diffraktometer aufgenommenes $\Theta/2\Theta$ -Beugungsbild einer isotropisierten Cellulosecarbamatfaser (CS235-4) wiedergegeben. Prinzipiell erfolgt die Bestimmung der Kristallinität x_c durch die Bildung des Quotienten aus dem kristallinen Flächenanteil der Beugungskurve (Q_{cr}) und der Fläche der gesamten Beugungskurve (Q) (Gleichung 4.8)

$$x_c = \frac{Q_{cr}}{Q} = \frac{\int_0^{\infty} I_{cr}(s) \cdot s^2 ds}{\int_0^{\infty} I(s) \cdot s^2 ds} \cdot K(s) = \frac{\int_0^{\infty} I_{cr}(s) \cdot s^2 ds}{\int_0^{\infty} I(s) \cdot s^2 ds} \cdot \frac{\int_0^{\infty} \overline{f^2} \cdot s^2 ds}{\int_0^{\infty} \overline{f^2} \cdot D(s,k) s^2 ds} \quad (\text{Gleichung 4.8})$$

Allerdings reicht die Subtraktion einer gemessenen Beugungskurve von amorpher Cellulose nicht aus, um die kristallinen Peaks zu separieren. Es muß durch eine Korrekturfunktion $K(s)$ berücksichtigt werden, daß sowohl Gitterbaufehler als auch thermisch induzierte Gitterschwingungen zur amorphen Untergrundstreuung im Beugungsbild mit beitragen. Damit ergibt sich Gleichung 4.8 zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades [45,46,51]. $\overline{f^2}$ ist der Mittelwert der Atomformfaktoren der

beteiligten Elemente und $D(s,k)$ eine Unordnungsfunktion. Der Debye-Waller-Faktor $D(s,k)$ hat die Form des Debye'schen Temperaturfaktors (Kapitel 4.1) und beinhaltet einen Unordnungsparameter k .

Da experimentell nicht über den gesamten Winkelbereich gemessen werden kann, entwickelten Ruland und Vonk ein rechnerisches Verfahren, mit dem sich aus experimentell ermittelten Streuintensitäten eines endlichen Winkelbereiches die Kristallinität bestimmen läßt [46,47].

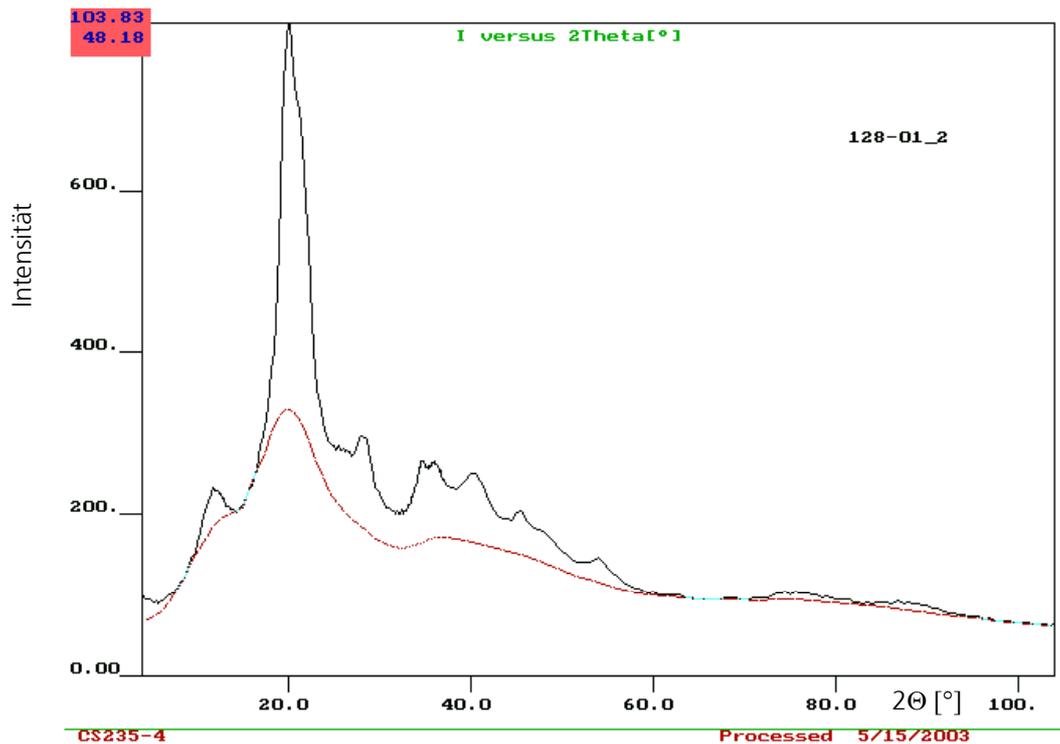


Abbildung 4.4:
Weitwinkel-Streukurve einer isotropisierten Regeneratfaser

Auf dieser Basis wurde im IAP das Programm WAXS 7 entwickelt, das in dieser Arbeit routinemäßig angewendet wurde. Hierbei wird die aufgenommene Beugungskurve hinsichtlich parasitärer Streuung, Absorption, Polarisation und Comptonstreuung korrigiert. Zur Ermittlung einer Untergrundstreukurve wird die Beugungskurve einer Celluloseprobe herangezogen, die nach einem Mahlprozeß (in einer Kugelmühle) keine kristallinen Interferenzen mehr zeigt. Das Separieren der kristallinen Peaks geschieht durch iteratives Anfitten einer Untergrundstreukurve (Abbildung 4.4). Abbildung 4.5 zeigt die ermittelte Untergrundschmiegekurve in einer $I \cdot s^2$ gegen s^2 -Auftragung. Hier wird deutlich, daß Cellulose auch bei hohen Winkeln noch kristalline Interferenzen aufweist, die nicht

vernachlässigt werden dürfen. In der Anwendung dieses Verfahrens auf Cellulose wurde gezeigt, daß bis zu hohen Streuwinkeln ($2\theta=104^\circ$) zu messen ist [17].

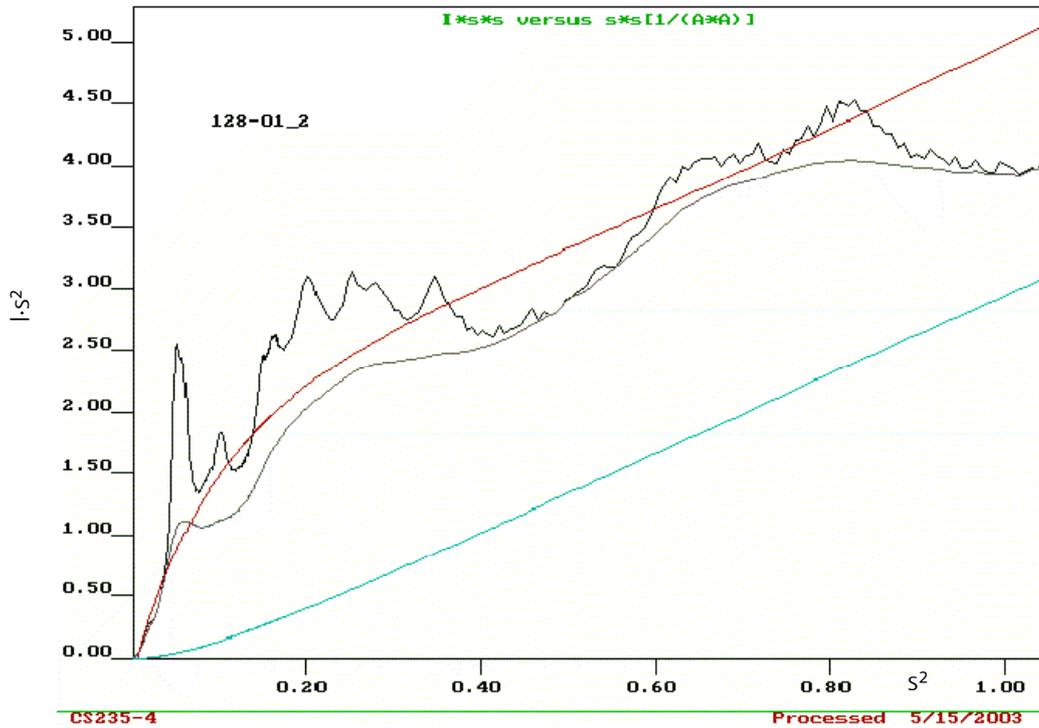


Abbildung 4.5: $I \cdot s^2$ gegen s^2 -Auftragung zur Veranschaulichung der ermittelten Untergrundschmiegekurve. blau = Comptonstreuung, rot = Comptonstreuung und \bar{f}^2

Wie durch Einsetzen der Meßdaten die beiden Größen x_c und k gleichzeitig bestimmt werden, wird kurz erläutert. Für praktische Zwecke kann die in Gleichung 4.8 eingeführte Korrekturfunktion $K(s)$ bei der Untersuchung von Polymerproben mit leichten Elementen (H, C, O, N) näherungsweise durch Gleichung 4.9 beschrieben werden. Hier ist s_{\max} der Betrag des größten Streuvektors. Weiter wird der Quotient aus der experimentell ermittelten Gesamtstreuung und des Streuanteils der kristallinen Peaks als $R(s)$ definiert [48].

$$K(s) = 1 + \frac{k}{2} \cdot s_{\max}^2; \quad R(s) = \frac{\int_0^{s_{\max}} I(s) \cdot s^2 ds}{\int_0^{s_{\max}} I_{cr}(s) \cdot s^2 ds} \quad (\text{Gleichung 4.9; Gleichung 4.10})$$

Mit Hilfe der Gleichungen 4.9 und 4.10 läßt sich der Kristallinitätsgrad analog zu Gleichung 4.8 als

$$x_c = \frac{1}{R(s)} \cdot \left(1 + \frac{k}{2} \cdot s_{\max}^2\right) \quad (\text{Gleichung 4.11})$$

ausdrücken und kann in eine Geradengleichung umgestellt werden.

$$R(s^2) = \frac{1}{x_c} + \frac{k}{2 \cdot x_c} \cdot s_{\max}^2 \quad (\text{Gleichung 4.12})$$

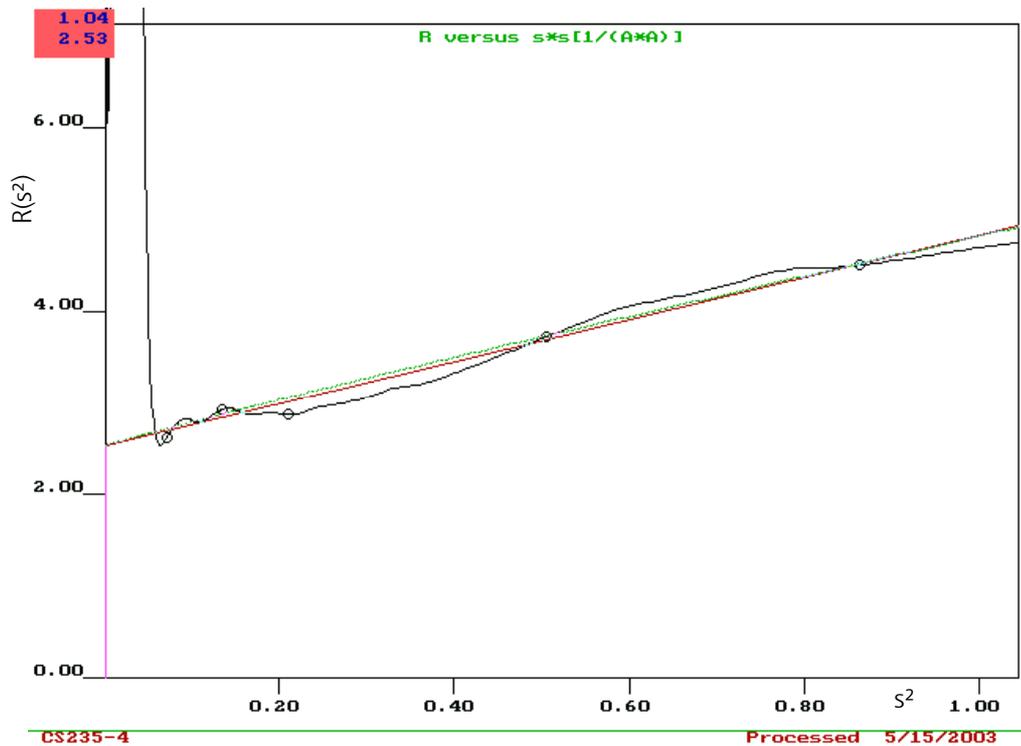


Abbildung 4.6:
 $R(s^2)$ -Auftragung zur Geradenanpassung, um x_c und k zu bestimmen

In Abbildung 4.6 ist am Beispiel der Faserprobe CS235-4 dargestellt, wie anhand der Auftragung von $R(s)$ über s^2 mit Hilfe des Programmes WAXS 7 durch eine Geradenanpassung (rote Gerade) x_c und k bestimmt werden.

4.3 Kristallitdimensionen

Die Bestimmung der Kristallitdimensionen erfolgt mit Hilfe der von Scherrer aufgestellten Gleichung, in der die Halbwertsbreiten der Weitwinkelreflexe β mit den Kristallitgrößen $D_{(hkl)}$ korreliert werden [49].

$$D_{(hkl)} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{(hkl), \max}} \quad (\text{Gleichung 4.13})$$

Hierbei sind $\Theta_{(hkl), \max}$ die Winkellage des betrachteten Reflexes und λ die verwendete Wellenlänge; K ist ein Faktor, der bei Einsetzen der Halbwertsbreite bei

halber Maximalintensität gleich 0,89 und bei Verwendung der integralen Halbwertsbreite gleich 1 gesetzt wird.

Bei der Auswertung von Beugungskurven isotropisierter Fasern ist zu beachten, daß die berechneten Dimensionen senkrecht zur Netzebenenchar des betrachteten Reflexes einen Mittelwert (Gewichtsmittel) ergeben, da in der Regel eine Kristallitgrößenverteilung vorliegt. Weiter ist zu berücksichtigen, daß auch hier infolge von Gitterstörungen Peak-Verbreiterungseffekte auftreten, so daß die im Nenner der Scherrerformel stehende Halbwertsbreite zu minimalen Dimensionen führt. Dies hat zur Folge, daß die berechneten Kristallitgrößen besser oder präziser als mittlere minimale Kristallitdimensionen bezeichnet werden müßten. Die Abweichung von tatsächlichen Kristallitdimensionen soll im Fall von Cellulose jedoch nicht mehr als 10 % betragen [50,51].

Zur Ermittlung von Halbwertsbreite und Winkellage müssen nach Abzug des Untergrundes aus der aufgenommenen Beugungskurve, die sich teilweise überlagernden (1-10)-, (110)- und (020)-Interferenzen separiert werden. Dies geschieht ebenfalls mit dem Programm WAXS 7, das hierzu eine Pearson-VII-Funktion benutzt [51]. Für die so ermittelten Kristallitdimensionen kann ein Fehler von 5 % abgeschätzt werden [17].

Kristallitdimensionen in Faserrichtung

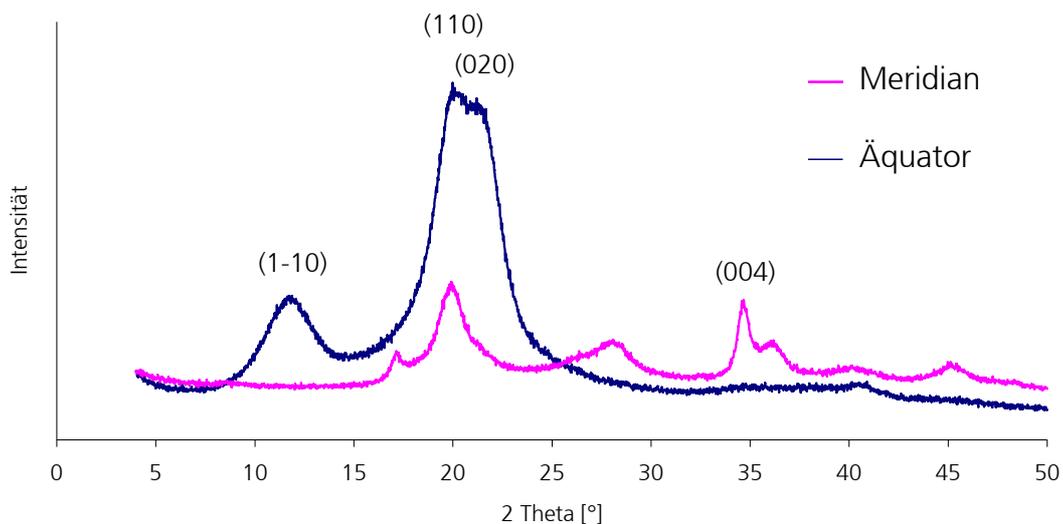


Abbildung 4.7: Meridionaler und äquatorialer $\Theta/2\Theta$ -Scan einer orientierten Cellulosecarbamatfaser (CS235-4)

Für die Bestimmung der Kristallitdimension in Faserrichtung wird die (004)-Interferenz herangezogen. Diese läßt sich den Stirnseiten des Cellulosekristallits

zuordnen (Abbildung 4.2) und ist nach Kolpak und Blackwell [20] bei orientierten Fasern als meridionaler Kettenrichtungsreflex bei $2\Theta=34,6^\circ$ zu finden. Daß die (004)-Interferenz nur auf dem Meridian zu finden ist, wird besonders anschaulich bestätigt, wenn, wie am Beispiel von Abbildung 4.7 geschehen, an hoch orientierten Fasern der meridionale und der äquatoriale $\Theta/2\Theta$ -Scan aufgezeichnet wird.

Für die Ermittlung der Halbwertsbreite wird die meridionale Intensitätsverteilung des Peaks in einem kleinen Winkelbereich (z.B. $32^\circ \leq 2\Theta \leq 38^\circ$) vermessen. Mit dem BRUKER-Auswerteprogramm TOPAS [52] können Winkellage und Halbwertsbreite bestimmt werden. Die mittlere minimale Kristallitgröße senkrecht zur (004)-Netzebenenschar folgt wieder aus der Scherrer-Formel (Gleichung 4.13).

4.4 Orientierungsfaktoren

Nach Hermans und Weidinger läßt sich die Kristallitorientierung aus der azimuthalen Ausbreitung von meridionalen oder äquatorialen Interferenzen ermitteln [53].

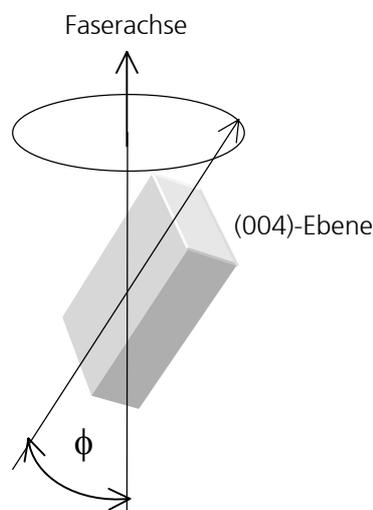


Abbildung 4.8: Zur Beschreibung des Winkels ϕ zwischen der 004-Ebenennormalen und der Faserachse

In der vorliegenden Arbeit soll hierfür der (004)-Reflex bzw. dessen meridionaler Peak herangezogen werden. Hierbei wird davon ausgegangen, daß, auch wenn die (004)-Ebenen durch Kippen um den Winkel θ die Beugungsbedingung erfüllen, nicht alle Kristallite exakt in Faserrichtung liegen. Einige werden, wie in Abbildung 4.8 dargestellt, um den Winkel ϕ zur Faserachse geneigt sein. Unter der Annahme, daß es keine weiteren axialen Orientierungen gibt, bzw. biaxiale Orientierungs-

erscheinungen sich aufgrund der Zylindersymmetrie der Fasern aufheben, läßt sich die (004)-Netzebenenendichte als Funktion des Winkels ϕ beschreiben. Zudem ist die Netzebenenendichte proportional zur gestreuten Intensität $I(\phi)$, so daß sich das zweite Moment der Orientierungsverteilungsfunktion $\langle \sin^2 \phi \rangle$ definieren läßt [53,54].

$$\langle \sin^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} I(\phi) \cdot \sin^2 \phi \cdot \sin \phi \, d\phi}{\int_0^{2\pi} I(\phi) \cdot \sin \phi \, d\phi} \quad (\text{Gleichung 4.14})$$

Das zweite Moment der Orientierungsverteilungsfunktion geht in den Hermansschen Orientierungsfaktor zur Beschreibung der Kristallitorientierung f_c ein [53].

$$f_c = 1 - \frac{3}{2} \cdot \langle \sin^2 \phi \rangle \quad (\text{Gleichung 4.15})$$

Dieser Faktor ist gleich 1, wenn alle Kristallite exakt in Faserrichtung liegen, gleich $-1/2$, wenn alle Kristallite exakt senkrecht zur Faserrachse liegen, und gleich 0, wenn die Kristallite isotrop verteilt vorliegen.

Es sei hier schon erwähnt, daß beim experimentellen Auffinden der meridionalen (004)-Interferenz nicht alle in dieser Arbeit untersuchten Cellulosefasern bei exakt demselben Beugungswinkel ein Maximum aufwiesen. Der daraus folgende größere experimentelle Aufwand wird in Kapitel 5.2.4 näher erörtert.

Die Berechnung der Kristallitorientierung (Gleichung 4.15) aus der azimuthalen Intensitätsverteilung geschah unter Verwendung des Programms WAXS 7.

Mit Hilfe von weiteren Orientierungsfaktoren läßt sich die Gesamtorientierung f_t sowie die Kettensegmentorientierung nichtkristalliner (amorpher) Bereiche f_a beschreiben.

$$f_t = \frac{\Delta_n}{\Delta_{n_{\max}}} = \frac{\Delta_n}{0,062}; \quad f_a = \frac{(f_t - x_c \cdot f_c)}{(1 - x_c) \cdot 0,91} \quad (\text{Gleichung 4.16; Gleichung 4.17})$$

Hier stellen Δ_n die mit dem Lichtmikroskop bestimmte Doppelbrechung (Kapitel 5.1.3) und x_c die mit Röntgenweitwinkelbeugung ermittelte Kristallinität (Kapitel 4.2) dar. Die angegebenen konstanten Zahlen (0,062 und 0,91) folgen aus der Annahme, daß der Quotient aus amorphen und kristallinen Doppelbrechungswerten gleich dem Verhältnis aus amorpher und kristalliner Dichte ist [51,55,56].

4.5 Porencharakteristika aus der Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Charakterisierung der Porenstruktur geschieht mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung. Dabei wird angenommen, daß Celluloseregeneratfasern aus zwei scharf trennbaren Phasen (Cellulose und Hohlraum) bestehen und somit der Streueffekt auf den Elektronendichteunterschied zwischen Cellulose und Luft zurückgeführt werden kann.

Im folgenden werden kurz die Grundlagen zur Bestimmung der drei in dieser Arbeit gemessenen Porencharakteristika beschrieben. Dies sind der Porenanteil w_v , die innere spezifische Oberfläche O_{sp} sowie die mittlere Porendurchschußlänge l_v . Ausgangspunkt der zugrunde liegenden Theorie ist, daß die gebeugte Intensität vom mittleren Schwankungsquadrat der Elektronendichte $\overline{(\Delta\rho^2)}$ bestimmt wird. Somit läßt sich die Invariante Q nicht nur durch Gleichung 4.7 (für Partikelstreuung) sondern auch durch Gleichung 4.18 beschreiben [57,59,72].

$$Q = 4\pi \cdot \int_0^{\infty} I(s) \cdot s^2 ds \quad (\text{Gleichung 4.7})$$

$$Q = k \cdot I_0 \cdot d \cdot a \cdot \overline{(\Delta\rho^2)} \quad (\text{Gleichung 4.18})$$

In Gleichung 4.18 sind $k = 8,34 \cdot 10^{-3}$, I_0 die Intensität des Primärstrahles, d die Probendicke und a der Abstand zwischen Präparat und Registrierebene.

Im betrachteten Zweiphasensystem läßt sich das Schwankungsquadrat der Elektronendichte durch den Volumenanteil der Cellulose w_c , den Volumenanteil der Poren w_v und die Elektronendichten beider Phasen ρ_c bzw. ρ_v beschreiben.

$$\overline{(\Delta\rho^2)} = (\rho_c - \rho_v)^2 \cdot w_c \cdot w_v, \text{ wobei } w_c + w_v = 1 \quad (\text{Gleichung 4.19})$$

Unter der Annahme, daß die Elektronendichte in den Poren gleich Null gesetzt werden kann, läßt sich Gleichung 4.18 auch zur Beschreibung des Porenanteils w_v heranziehen.

$$Q = k \cdot I_0 \cdot d \cdot a \cdot \rho_c^2 \cdot (1 - w_v) \cdot w_v \quad (\text{Gleichung 4.20})$$

Um nun aus der aufgenommenen Beugungskurve den Porenanteil w_v der betrachteten Probe bestimmen zu können, muß mit Hilfe eines Lupolen-Eichpräparates die Primärstrahlintensität I_0 ermittelt werden. Die hierfür heranzuziehende Formel von Lambert-Beer [58] (Gleichung 4.21) dient nach einer

Absorptionsmessung der zu charakterisierenden Probe auch zur Bestimmung deren Dicke d .

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot d} \quad (\text{Gleichung 4.21})$$

Der Absorptionskoeffizient μ und die Elektronendichte ρ_c werden im Anhang A für Cellulose II berechnet.

Für die Herleitung der spezifischen Oberfläche sei auf die grundlegenden Arbeiten von Porod verwiesen [59], in denen nachgewiesen wurde, daß der Auslauf der Streukurve bei größeren Streuwinkeln bei Punktfokuskollimation mit s^{-4} und bei Verwendung eines Spaltfokus mit s^{-3} ausklingt.

Für die mit dem Kratky-Kompakt-System aufgenommenen Streukurven gilt Gleichung 4.22, wobei mit U lokale Dichteschwankungen berücksichtigt werden.

$$I(s) = C \cdot s^{-3} + U \quad (\text{Gleichung 4.22})$$

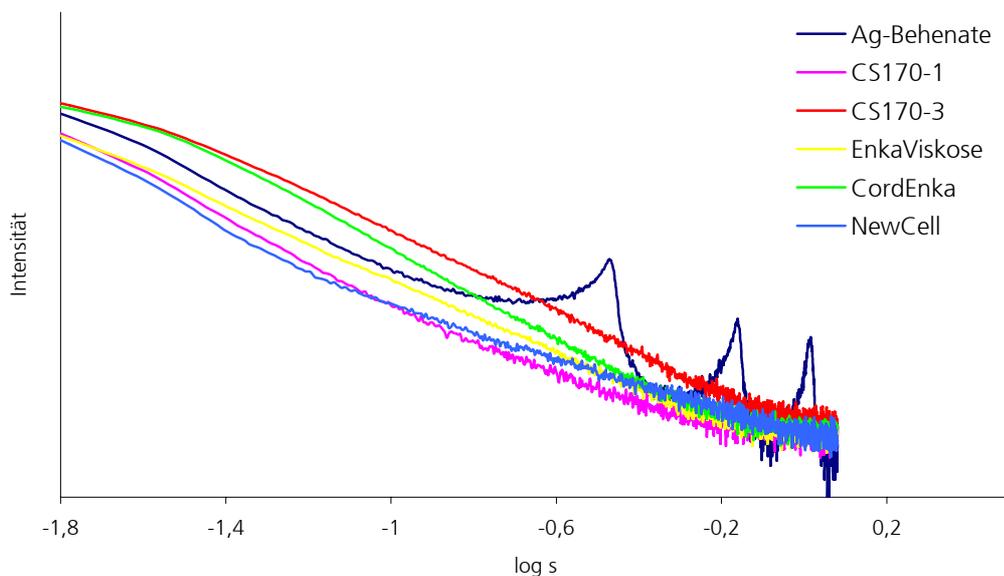


Abbildung 4.9: Röntgenkleinwinkelbeugungskurven von isotropisierten Regenaratfaserproben und von Silberbehenate

Durch graphische Auftragung von $I \cdot s^3$ gegen s^3 , kann man U abtrennen und die Konstante C bestimmen [60,61]. Diese liefert in Gleichung 4.23 [72] eingesetzt die spezifische Oberfläche O_{sp} . λ ist die Wellenlänge des Röntgenstrahls.

$$O_{sp} = \frac{2\pi^2}{a \cdot \lambda} \cdot w_v \cdot \frac{C}{Q} \quad (\text{Gleichung 4.23})$$

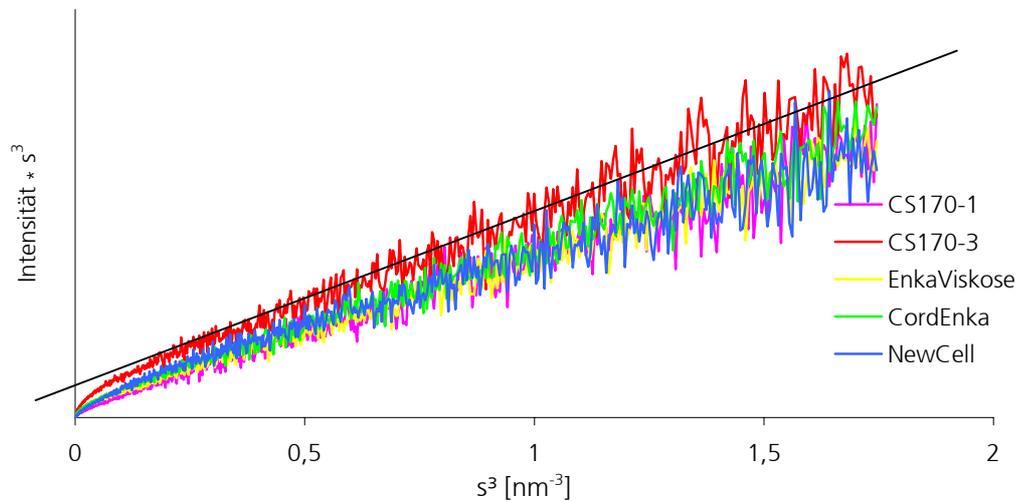


Abbildung 4.10: Porod-Plot einiger Regeneratfasern.
 Eingezeichnet ist die Porod-Gerade für die Faser CS170-3 zur Berechnung von U (=Ordinatenschnittpunkt) und C (= Steigung der Geraden)

Ein anschaulicheres Maß zur Beschreibung der Poren liefert die mittlere Porendurchschußlänge l_v . Sie beschreibt Geradenabschnitte, die in der Probe abwechselnd die Phasen Hohlraum und Cellulose durchlaufen. Wenn für jede Phase das Mittel gebildet wird und diese Mittelwerte zudem noch über alle Richtungen gemittelt werden, erhält man l_v [62,63].

$$l_v = \frac{4 \cdot (w_c \cdot w_v)}{O_{sp}} \quad (\text{Gleichung 4.24})$$

5. Experimentelles

5.1 Methodische Voraussetzungen

5.1.1 Röntgenweitwinkelbeugung

Röntgenplanfilmaufnahmen von parallelisierten (verstreckten) Fasern liefern Faserdiagramme, die ohne großen Aufwand eine erste Einschätzung des vorliegenden Kristallgittertyps, der kristallinen Ordnung und der Orientierung zulassen.

Eine quantitative Bestimmung von Kristallinitätsgrad und Kristallitgröße erfolgte mit einem Diffraktometer unter Verwendung isotropisierter Proben. Die Orientierung der kristallinen Bereiche wurde quantitativ aus der mit einem Diffraktometer aufgenommenen azimuthalen Intensitätskurve parallelisierter Fasern ermittelt.

Planfilmkamera

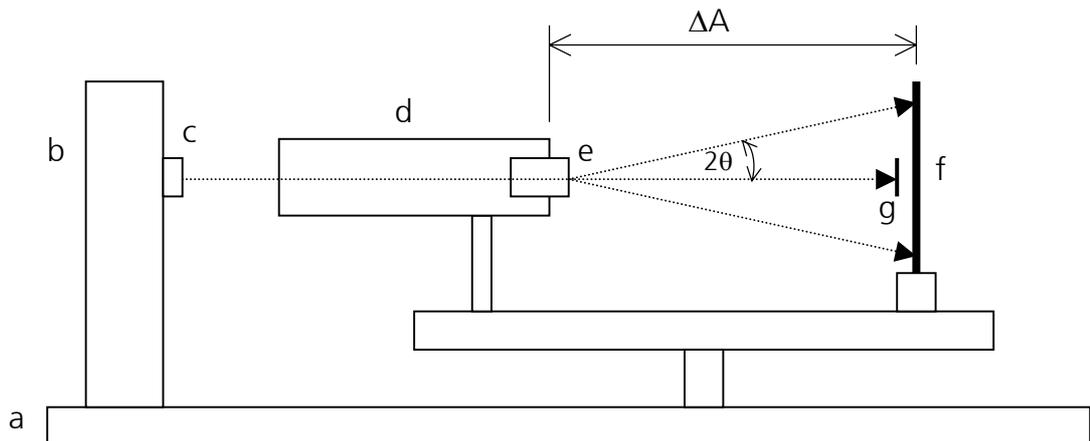


Abbildung 5.1: Experimenteller Aufbau und Strahlengang einer Planfilmkamera

Die Aufbauten der Planfilmkamera (Universal Röntgenkamera nach Ruscher) sind fest auf einer Marmorplatte (a) montiert. Heizstrom und Leistung (40 kV, 40 mA) der Röntgenröhre (b) mit Kupferanode werden mit einem Bruker AXS k760-Generator geregelt. Durch einen Nickelfilter (c) wird der störende k_{β} -Anteil der ausgesendeten Röntgenstrahlung unterdrückt und die gefilterte Strahlung in einem Punktfokus-Collimator (d) auf einen Querschnitt von ca. 2 mm gebracht. Der Probenhalter (e) gestattet die Einbringung von isotropisierten oder möglichst parallel ausgerichteten Fasern in den Strahlengang. Um ein Überstrahlen des Films durch den Primärstrahl und die Untergrundstreuung zu reduzieren, wird der senkrecht auf den Film treffende Primärstrahl durch einen Primärstrahlfänger (g) eingefangen. Der auf 60 x 90 mm zugeschnittene Röntgenfilm (f) befindet sich in

einer lichtundurchlässigen Kassette und erlaubt so die zweidimensionale Darstellung der gebeugten Intensitäten. Über Distanzstücke kann der Abstand (ΔA) zwischen Probe und Filmebene sehr genau eingestellt werden. Als Röntgenfilm wurde KODAK DEF 5 Papier verwendet, das mit AGFA Strukturix-Chemikalien naß entwickelt wurde.

Diffraktometer

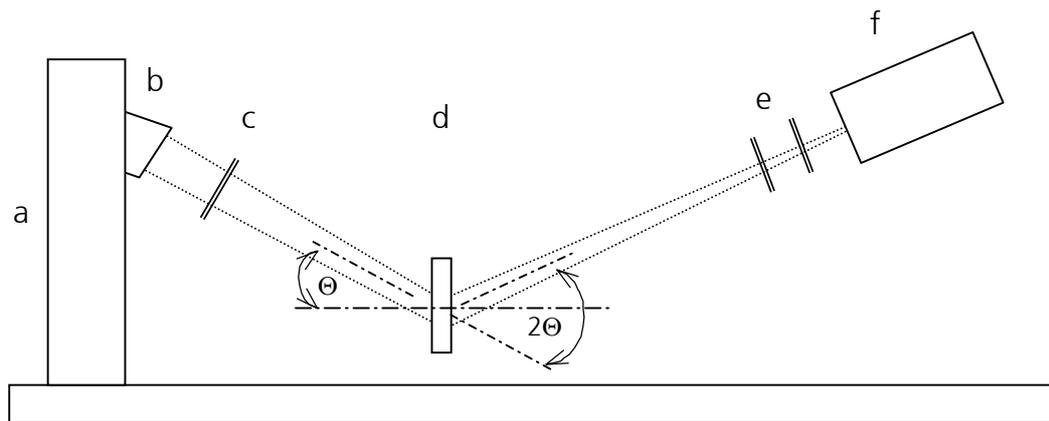


Abbildung 5.2:
Experimenteller Aufbau und Strahlengang des
Zweikreis-Röntgenweitwinkel-Diffraktometers

Bei der Untersuchung von dünnen Polymerproben werden aufgrund ihrer geringen Absorption in der Regel Transmissionsmessungen durchgeführt. Für die digitale Erfassung gebeugter Intensitäten im Weitwinkelbereich wurde das Siemens Zweikreis-Diffraktometer D 5000 verwendet. Als Strahlenquelle diente ein Röntgengenerator des Typs 710, bestückt mit einer Röntgenröhre (a), die mit 40 kV und 40 mA betrieben wurde. Die emittierte Cu-Strahlung wird durch einen Germanium-(111)-Kristall (b) monochromatisiert und durch eine Blende (c) so begrenzt, daß auf dem Probenhalter (d) eine Fläche von ca. 12 x 35 mm bestrahlt wird. Gebeugte Intensitäten werden durch eine 2 mm Streustrahlblende und eine 0,2 mm Detektorblende (e) begrenzt, ehe sie von einem Szintillationszähler (f) registriert werden. Für Transmissionsmessungen zur Bestimmung der Probenabsorption befindet sich hinter der Blende (c) eine Vorrichtung, um die Probe in den Strahlengang zu schwenken. Die Anlage wurde durch einen Computer gesteuert, der mit Meß- und Auswertprogrammen der Firma BRUKER AXS ausgestattet ist.

Für die Bestimmung der Kristallinität wurde die Anlage im $\Theta/2\Theta$ -Modus in Transmission betrieben. Hierbei wird die Probe schrittweise um den Winkel Θ gedreht, während die zugehörige gebeugte Intensität vom Szintillationzähler in der 2Θ -Position registriert wird.

Der Probenhalter ermöglicht durch verschiedene Vorrichtungen das Untersuchen sowohl von isotropisierten als auch von orientierten Fasern.

Isotropisiertes Probenmaterial wurde in einem runden Probenhalter mit einem Radius von 50 mm und einer Dicke von 2 mm zwischen PET-Folien mit einer Dicke von 2 μm untersucht. Um den Einfluß von eventuell noch vorhandenen Orientierungen zu reduzieren, rotierte der Probenhalter während der Messungen um seine Oberflächennormale mit einer Geschwindigkeit von 15 Umdrehungen pro Minute. Es wurden Beugungsinterferenzen im 2Θ -Winkelbereich zwischen 4° und 104° erfaßt.

Möglichst optimal parallelisierte („orientierte“) Fasern wurden auf der Berandung des in Abbildung 5.2.1 dargestellten Probenhalters mit Sekundenkleber fixiert. Um auch die Orientierung von Kurzfasern ab 15 mm Länge untersuchen zu können, wurde ein neuer Einsatz für den Probenhalter (Abbildung 5.2.2) angefertigt. Mit Hilfe einer 1 mm dicken Bleiplatte (gestrichelt dargestellt), in die ein 9 mm großes Loch geschlagen wurde, wird der auf die Probe fallende Röntgenstrahl kreisförmig begrenzt.

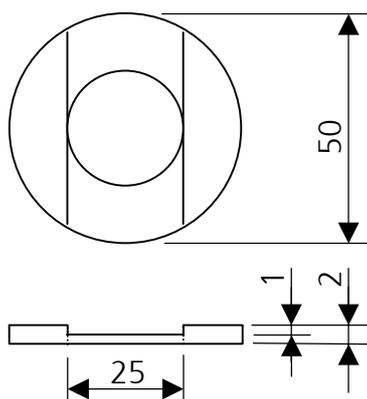


Abbildung 5.2.1:
Probenhalter zum Fixieren
orientierter Fasern

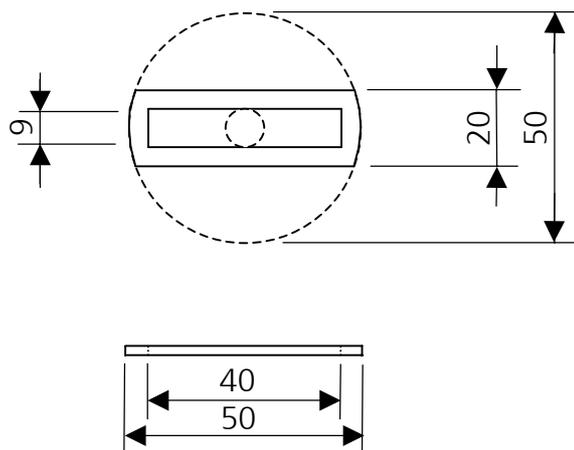


Abbildung 5.2.2:
Probenhalter zum Fixieren
orientierter Kurzfasern

5.1.2 Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Röntgenkleinwinkelstreuung reagiert auf Elektronendichteschwankungen in kolloidalen Dimensionen. Die übliche Auflösung einer Kleinwinkelkamera liegt etwa im Bereich von 2 bis 100 nm. Somit erlaubt die Röntgenkleinwinkelstreuung die Ermittlung von Porencharakteristika aus der Elektronendichtedifferenz zwischen Polymer und Luft oder von Langperioden aus dem Elektronendichteunterschied zwischen kristallinen und amorphen Bereichen. Zusammenfassende Darstellungen zur Theorie der Kleinwinkelstreuung und zu den experimentellen Messaufbauten sind von Glatter und Kratky [64] gegeben.

Kratky-Kompakt-System

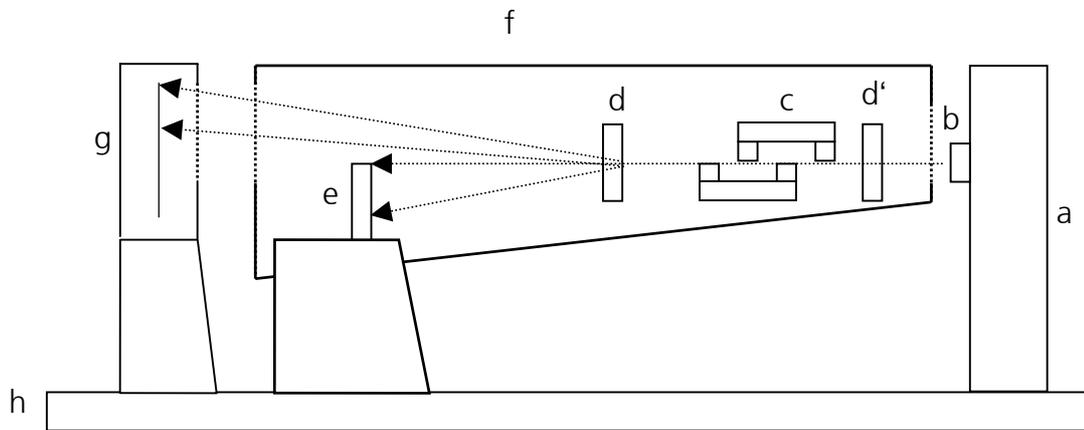


Abbildung 5.3:
Experimenteller Aufbau und Strahlengang
eines Röntgenkleinwinkel-Kratky-Kompakt-Systems

Das in Abbildung 5.3 dargestellte Kratky-Kompakt-System wurde mit einem Kristalloflex 710H-Generator von Siemens betrieben. Die in der Röntgenröhre (a) bei 40 kV an einer Cu-Anode erzeugte Röntgenstrahlung passiert einen Nickelfilter (b), ehe sie durch ein Berylliumfenster in das Gehäuse des Kompakt-Systems (f) gelangt. In dem evakuierbaren Gehäuse befindet sich das von Kratky [64] entwickelte Blendensystem (c), der Probenhalter (d) und der Primärstrahlfänger (e). Zum Einbringen von Proben für Transmissionsuntersuchungen befindet sich im Gehäuse ein Einschub (d'). Die gebeugte Strahlung wird hinter einem weiteren Berylliumfenster von einem ortsempfindlichen eindimensionalen Detektor (g) der Firma Braun registriert. In dem mit Argon/Methan gespülten Detektor befindet sich ein Platindraht, der die detektierten Impulse an einen Computer weitergibt. Durch eine Eichmessung mit Silberbehenate wird jedem Ort auf dem Draht ein

Beugungswinkel zugeordnet. Silberbehenate weist im Kleinwinkelbereich diskrete Beugungspeaks auf [65,66,67] (Abbildung 4.9). Mit einem Zähler wird die vom Detektor registrierte Impulsrate gemessen. Somit kann der Röhrenstrom je nach Dicke und Streukraft der untersuchten Proben geregelt und die Zahl der registrierten Impulse auf 1000 Hz begrenzt werden. Das gesamte Kompakt-System der Firma Anton Paar steht auf einer Marmorplatte (h).

Punktfokusanlage NanoStar

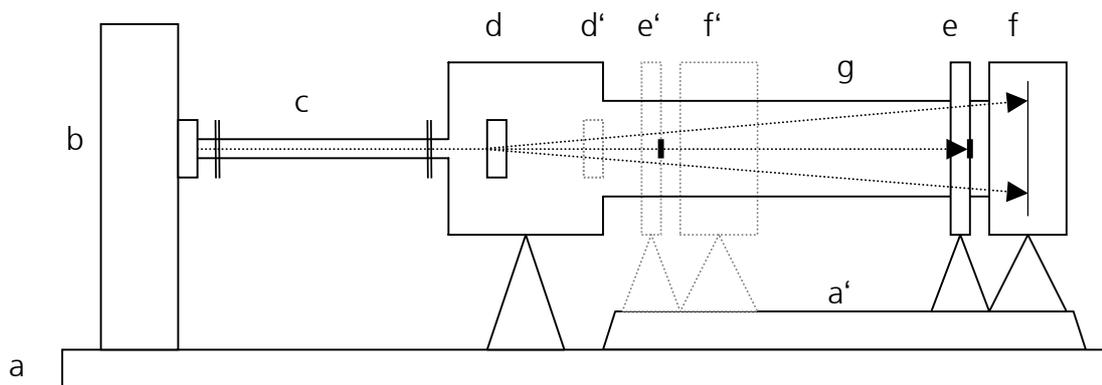


Abbildung 5.4:
Experimenteller Aufbau und Strahlengang der Punktfokusanlage NanoStar

Alle Komponenten dieser Röntgenanlage (Abbildung 5.4) sind auf einer Marmorplatte (a) und auf einer optischen Bank (a') befestigt. Die von einer Röntgenröhre mit Kupferanode (b) ausgehende Strahlung wird in einem speziellen Blendensystem (c) [68] nach dem Passieren eines Ni-Filters auf einen Punktdurchmesser von ca. 1 mm fokussiert. Der evakuierbare Probenraum kann durch Herausnehmen des Rohres (g) verkürzt werden. Dies macht es möglich, den Abstand zwischen Probe und Detektor von 65 cm auf 12,5 cm zu verringern und somit sowohl Kleinwinkel- als auch Weitwinkeluntersuchungen durchzuführen. Entsprechend müssen der Probenhalter (d), der Primärstrahlfänger (e) und der Flächendetektor (f) in die Positionen (d'), (e') und (f') gebracht werden. Der Flächendetektor ist mit einem Computer verbunden, der das Abspeichern von zweidimensionalen Beugungsbildern gestattet. Die Anlage ist mit einem Siemens Kristalloflex-Generator ausgestattet, der die Röhre mit 40 kV und 30 mA speist.

5.1.3 Licht- und Elektronenmikroskopie

Mit Hilfe des Lichtmikroskops JENALAB von Zeiss wurden Faseroberflächen betrachtet. Für Doppelbrechungsbestimmungen wurde der Faserdurchmesser D mit Hilfe einer Bildbearbeitungssoftware (SIS GmbH) vermessen und mit einem Phasenkompensator (RETARMET 2 von Zeiss) der Gangunterschied R in [nm] bestimmt. Die für Orientierungsbetrachtungen in dieser Arbeit diskutierte Doppelbrechung Δn wurde aus dem Quotienten von R und D berechnet.

$$\Delta n = \frac{R}{D} \quad (\text{Gleichung 5.1})$$

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen wurden an einem Philipps TEM CM 200 durchgeführt und die Aufnahmen mit einer Digitalkamera erfaßt. Für Untersuchungen der Querschnitte wurden die Fasern in eine PMA-Matrix (Polymethacrylat) eingebettet und mit einem Ultramikrotom der Firma Leica senkrecht zur Faserachse 60 nm dicke Schnitte angefertigt. Nach dem Herauslösen des PMA aus den Schnitten wurden die Proben zur Kontrastanhebung in einem Winkel von 30° mit Platin bedampft [69].

Zur Betrachtung sogenannter Kryo-Brüche wurde das Rasterelektronenmikroskop SEM 6330 F von Jeol herangezogen. Hierfür wurden die Fasern bei -196°C in flüssigem Stickstoff gebrochen und anschließend, um eine statische Aufladung zu vermeiden, mit einer 5 nm dicken Platinschicht beschichtet [70].

5.1.4 NMR-Spektroskopie

Die verwendete ^{13}C -NMR-Spektroskopie verschafft dem Anwender einen Überblick über das Kohlenstoffgerüst des betrachteten Moleküls [71]. In der Praxis der Celluloseforschung hat sich gezeigt, daß sich NMR-Spektroskopie und Röntgenbeugungsuntersuchungen sehr gut ergänzen.

Hochaufgelöste ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren erhält man durch die Anwendung der CP/MAS-Technik. Die Experimente wurden bei einer Feldstärke von 400 MHz (9,4 T) an einem Spektrometer der Firma Varian (Unity 400) durchgeführt. Die Probenrotation betrug 5 bis 6 kHz, die Kontaktzeit 1 ms und die Wiederholzeit zwischen den Experimenten 3 s.

5.1.5 Mechanische Prüfungen

Die Spannungs-Dehnungsdiagramme wurden durch Zugversuche an einer Universalprüfmaschine des Typs Z020 der Firma Zwick ermittelt. Der Abstand

zwischen den pneumatischen Spannköpfen betrug 20 mm. Es wurde mit einer Vorkraft von 1 mN (DIN 53816) und einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min gearbeitet. Im klimatisierten Labor herrschte bei 23°C eine relative Luftfeuchtigkeit von 50%.

Die längenbezogene Masse einer Faser bzw. eines Fadens heißt Titer oder Feinheit; der Titer wird in $\text{tex} = [\text{g}/1000\text{m}]$ angegeben. Dies führt zu Modul- und Festigkeitseinheiten in $[\text{cN}/\text{tex}]$, die in die üblichen Einheiten $[\text{MPa}]$ umgerechnet werden können.

5.2. Experimentelle Durchführung

5.2.1 Planfilmaufnahmen

Um isotrope Proben zu erhalten, wurden die Fasern mit einer Schere zu sehr kurzen Faserabschnitten geschnitten ($< 0,8$ mm). Für Aufnahmen von isotropisierten Fasern wurden ca. 3 mm^3 (10-12 mg) Probenmaterial in den Probenhalter gebracht. Aufnahmen von orientierten Fasern entstanden an ca. 1 mm dicken Faserbündeln, die durch Kämmen so parallel wie möglich ausgerichtet wurden; die Faserbündel wurden mit Klebwachs auf dem Rand des Probenhalters fixiert. Um eine bessere Vergleich- und Reproduzierbarkeit der Filmaufnahmen zu gewährleisten, wurden alle Filmaufnahmen von isotropisierten und orientierten Proben jeweils unter den gleichen Bedingungen belichtet (30 min) und entwickelt. Mit Hilfe eines Glaslineals wurden an Aufnahmen von orientierten Faserproben die radialen Peakabstände bzw. an Aufnahmen von isotropisierten Faserproben die mittleren Interferenz-Ringdurchmesser bestimmt und daraus die Beugungswinkel berechnet (Gleichung 4.6).

5.2.2 Kristallinitätsgrad

In den Probenhalter wurden ca. 240 mg des mit einer Schere kleingeschnittenen Probenmaterials gebracht. Die für die Korrektur der Beugungskurve notwendigen Transmissionsmessungen geschahen mit Hilfe des Lupolen-Eichpräparates. Da die meisten Peaks bei Cellulose II im 2Θ -Bereich von 5° bis 37° liegen (Abbildungen 4.4 und 4.7), wurde die Streukurve in drei Teilabschnitten mit unterschiedlichen Schrittweiten und Akkumulationszeiten aufgenommen. Von 4° bis 32° betrug die Schrittweite $0,2^\circ$ bei einer Meßzeit von 60 Sekunden pro Schritt, und von $32,1^\circ$ bis 37° wurde eine Schrittweite von $0,1^\circ$ bei einer Verweildauer von 60 Sekunden pro Schritt gewählt. Zwischen $37,1^\circ$ und 104° wurde in $0,5^\circ$ -Abständen jeweils 100

Sekunden gemessen. Um auch eventuelle Intensitätsschwankungen der Röntgenanlage während der Meßzeit auszugleichen, wurde dieser Zyklus dreimal in Folge aufgenommen und mit dem Programm WAXS 7 zu einer Beugungskurve zusammengefaßt.

5.2.3 Kristallitdimensionen

Zur Bestimmung der mittleren minimalen Kristallitdimensionen der isotropisierten Faserproben wurden dieselben Weitwinkelmessungen herangezogen, die für die Bestimmung der Kristallinität durchgeführt wurden. Da die korrigierten und von der Untergrundstreuung befreiten kristallinen Peaks sich in der Regel gegenseitig überlappten, wurden sie durch Anfitten geeigneter Pearson VII-Funktionen separiert. Anschließend erfolgte die Kristallitgrößenbestimmung gemäß der Scherrergleichung (Gleichung 4.13) aus der Halbwertsbreite. Im vorliegenden Fall wurde für die Auswertung der 2Θ -Winkelbereich von 12° bis 24° herangezogen und so die (1-10)-, (110)- und (020)-Interferenzen erfaßt.

Kristallitdimensionen in Faserrichtung

Zur Bestimmung der Kristallitdimensionen in Faserrichtung, wurden die Fasern mit Hilfe eines Metallkammes so parallel wie möglich ausgerichtet und ca. 1 mm dick auf dem Probenhalter (siehe Abbildung 5.2.1) fixiert. Dieser wurde lotrecht in das Diffraktometer gebracht, wobei zum Ausrichten ein langes Lineal und die Gehäuserückwand als Orientierungshilfe dienten. Mit Hilfe des BRUKER-Programmes DIFFRAC^{plus} wurde eine Meßroutine editiert, die es gestattete, einen $\Theta/2\Theta$ -Scan im 2Θ -Winkelbereich von 32° bis 38° aufzunehmen, wobei eine Schrittweite von $0,05^\circ$ und eine Akkumulationszeit von 60 s gewählt wurde. Bevor mit dem Auswerteprogramm TOPAS Winkellage und Halbwertsbreite bestimmt wurden, wurde der Untergrund in den Streukurven linear abgetrennt.

5.2.4 Orientierungsfaktoren

Für die Bestimmung der Orientierung wurden die Fasern analog zur Kristallitgrößenbestimmung in Faserrichtung so parallel wie möglich auf dem Probenhalter angeordnet. Die Orientierungsverteilungsfunktion der Kristallite wurde aus der azimutalen Verbreiterung des (004)-Reflexes ermittelt. Hierzu wurde zunächst (analog zu 5.2.3) in einem $\Theta/2\Theta$ -Scan die Lage des Maximums $2\Theta_{\max}$ der (004)-Interferenz bestimmt. Bei konstant gehaltenem $2\Theta_{\max}$ erfolgte durch Drehen

der Probe um ihre Normale in einem Φ -Spinner-Scan die Ermittlung der Orientierungsverteilungsfunktion.

Da die (004)-Interferenzen aller untersuchten Fasern bei etwas unterschiedlichen Winkellagen ihr Intensitätsmaximum aufwiesen (siehe Abbildung 6.20), schien es sinnvoll, die zuvor sorgsam lotrecht ausgerichteten Fasern im Diffraktometer zu belassen und gleich im Anschluß an die Bestimmung der Kristallitdimension in Faserrichtung die azimutale Intensitätsverteilung aufzunehmen. Dies hat den Vorteil, daß die Kenntnis der Lage des probenabhängigen Intensitätsmaximums $2\Theta_{\max}$ der (004)-Interferenz es ermöglicht, die azimutale Intensitätsverteilung über ihren maximalen Intensitätsbereich aufzunehmen. Um den Probenhalter mit den ausgerichteten Fasern in definierter Weise um den Winkel ϕ drehen zu können, wurde die Position der lotrecht ausgerichteten Fasern mit $\phi=90^\circ$ festgelegt. Mit einem eigens hierfür editierten Programm ist es dann möglich, die orientierten Fasern bei festgehaltenem $\Theta/2\Theta$ -Wert von $\phi=60^\circ$ bis $\phi=120^\circ$ zu drehen. Hierbei wurde eine Schrittweite von $0,2^\circ$ und eine Akkumulationszeit von 180 s pro Schritt gewählt.

Um einen Fehler für die Bestimmung der Kristallitorientierung abschätzen zu können, wurden Doppelmessungen durchgeführt. Hierfür wurde zum einen auf einem Probenhalter extra wenig Fasermaterial (Dicke < 1 mm) und zum anderen besonders viel (Dicke > 2 mm) aufgetragen. Beide Messungen ergaben denselben Wert der Kristallitorientierung. Dies bedeutet, daß es nicht nötig ist, die Proben dicker als 1 mm zu präparieren, da trotz steigender Faserzahl das Integral des Orientierungsfaktors nicht mehr genauer wird.

5.2.5 Porencharakteristika aus der Röntgenkleinwinkelstreuung

Zur Charakterisierung der Porenstruktur wurde das Kratky-Kompakt-System eingesetzt. Für die Messungen wurden jeweils ca. 35 mg des mit einer Schere isotropisierten Fasermaterials in einen Probenhalter gebracht.

In Vorversuchen stellte sich heraus, daß die ermittelten Porencharakteristika nur sehr ungenau reproduziert werden konnten. Da vermutet wurde, dies könnte auf das schwankende Klima im Präparationslabor zurückzuführen sein, wurden alle zu untersuchenden isotropisierten Faserproben für drei Tage im Materialprüflabor unter konstantem Klima (Kapitel 5.1.5) gelagert. Hermans, Porod und Kratky

hatten beobachtet, daß regenerierte Cellulosefasern an Luftquellen können, und verschiedene Arten der Trocknung diskutiert [72,81].

Da bekannt ist, daß die Quellung von Cellulosefasern in Wasser von großer Bedeutung für das Färbeverhalten ist, wurden die Faserproben CS202-2, CS208-2, CS209-2, CS210-3 und CS210-1 (Cell/Alk) nach einer 72-stündigen Quellung in destilliertem Wasser durch einen Lösemittelaustausch getrocknet. Hierfür wurden ca. 500 mg der jeweiligen Faserprobe in eine PE-Weithalsflasche gelegt und mit 250 ml Wasser übergossen. Durch häufiges Wechseln des Wassers wurde die Avivage von den Fasern abgewaschen und wurden die Fasern gequollen. Um die Faserproben wieder zu trocknen, wurde im Abstand von jeweils zwei Stunden das Wasser gegen Alkohollösungen steigender Konzentration (30%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 96%) ausgetauscht. Abschließend wurde das Probenmaterial kurz in Diethylether geschwenkt, isotropisiert und in einem Exsikkator gelagert.

Um mögliche Einflüsse von Umgebungsmedien beispielhaft aufzeigen zu können, wurden die Porenstrukturen von unterschiedlich vorbehandelten Cellulosecarbamatfasern mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes verglichen. Hierfür wurde zum einen eine Faserprobe direkt aus dem Spinnprozeß, also ohne sie zu trocknen, in destilliertem Wasser aufgefangen. Diese als initialfeucht bezeichnete Probe wurde im feuchten Zustand für die REM-Aufnahme präpariert (Kapitel 5.1.3). Zum anderen wurden zwei weitere, unterschiedlich behandelte Faserproben desselben Prozeßganges betrachtet. Diese waren eine an der Luft getrocknete sowie eine durch einen Lösemittelaustausch vorbehandelte Probe.

5.2.6 Versuche zum Quellverhalten

Bei Vorversuchen wurden ca. 2 cm lange Faserproben in schwache Natronlauge gelegt. Vor allem bei CordEnka war schon mit bloßem Auge ein laterales Aufquellen zu erkennen, das mit einem Längsschrumpf der Faser einherging. Bei weiteren Vorversuchen wurde festgestellt, daß sich Cellulosecarbamatfasern, die eine Stunde in 5%iger Natronlauge lagen, vollständig auflösten. Eine Verringerung der Einwirkzeit führte zu einer gallertartigen, opaken Substanz, die sich mit einer Pinzette nur schwer greifen ließ. Erst das Senken der Natronlaugekonzentration auf 3% führte nach einer Stunde Einwirkzeit zu Proben, die mit bloßem Auge noch eine Faserstruktur erkennen ließen.

Um mit der Punktfokusanlage reproduzierbare und vergleichbare Röntgenkleinwinkelaufnahmen zu erhalten, wurden alle zu untersuchenden Faserproben in gleicher Art und Weise präpariert. Hierfür wurden ca. 50 Fasern auf ca. 50 mm Länge geschnitten und zunächst durch Kämmen möglichst gut orientiert. Danach wurden sie zu einem Faserbündel zusammengefaßt und an den Enden mit einem Bindfaden verknotet.

Die so präparierten Proben wurden zuerst unbehandelt untersucht. Anschließend wurden dieselben Proben nach einstündigem Quellen in 3%iger Natronlauge geröntgt. Die feuchten Proben wurden in den Probenraum der Punktfokusanlage gebracht und dieser evakuiert. Das Evakuieren des Probenraumes ist nötig, damit das Beugungsbild der schwach beugenden Celluloseregeneratfasern nicht noch durch zusätzliche Streuanteile von Luftteilchen beeinflusst wird. Dies hatte jedoch zur Folge, daß die feuchten Fasern während der einstündigen Belichtungszeit im Probenraum der Röntgenanlage trockneten. Die feuchten Faserproben zeigten vor allem in äquatorialer Richtung stark ausgedehnte Beugungsbilder. Während der Aufnahmezeit konnte auf dem Flächendetektor das Abnehmen der Intensität dieser Beugungserscheinungen beobachtet werden.

Versuche, die gequollenen Faserstränge in Markröhrchen, Folientütchen oder gekürzte NMR-Glasröhrchen orientiert einzubringen und somit das Trocknen während der Aufnahmezeit zu vermindern, scheiterten.

5.2.7 Mahl- und Wärmebehandlungen

Für die Mahlversuche wurde eine Ultra-Zentrifugalmühle ZM 100 der Firma Retsch benutzt. Das Zermahlen des Faserguts geschieht zwischen einem Rotor, dessen sechs Schneiden sich mit einer Geschwindigkeit von 14000 Umdrehungen pro Minute drehen, und einem Ringsieb. Die Feinheit des Zerkleinerungsgutes wird durch die Größe und Art der Lochung des Ringsiebes beeinflusst. Es standen zwei Ringsiebe mit Lochgrößen von 0,08 mm und 0,5 mm zur Verfügung. In den Einfülltrichter der Mühle wurden 15 cm lange Faserbündel (ca. 300 mg) eingeführt. Eine exakte Mahldauer kann nicht angegeben werden, da der am Geräusch zu erkennende Mahlprozeß nicht länger als 2 Sekunden dauerte.

Die Wärmebehandlungen erfolgten in einem 250 ml Zweihalsrundkolben, der mit 150 ml wasserfreiem Syntheseglycerin und 500 mg Fasermaterial gefüllt wurde. Die Temperaturregelung geschah mit einem Heizpilz. In Vorversuchen bildete sich im

Rundkolben ein brauner Niederschlag; erst als die Fasern vor der Wärmebehandlung mehrmals mit Wasser gewaschen wurden und somit die Avivage entfernt wurde, blieb die heiße Substanz fast transparent. Um eine bessere Reproduzierbarkeit zu erreichen, wurden alle Fasern vor der Wärmebehandlung ca. 72 Stunden in einem Vertikalschüttler unter dreimaligem Wasserwechsel gewaschen und dann an Luft getrocknet. Die Wärmebehandlung erfolgte durch Aufheizen auf ca. 180°C; nach 5 Minuten Halten der Temperatur wurden die Fasern durch Filtrieren in einer Fritte vom heißen Glycerin getrennt. Durch Waschen mit 100 ml Methanol, dann mit 1000 ml Wasser und abschließend zum schnelleren Trocknen mit 100 ml Ethanol gelang es, die Fasern vom Glycerin zu befreien. Weitere Proben, die eine Stunde bei einer Temperatur von ca. 280°C gehalten wurden, wurden aus Sicherheitsgründen nicht gleich in die Fritte gegossen, sondern erst 15 Minuten unter einem Abzug an Luft abgekühlt, bevor sie vom Glycerin befreit wurden. Die teilweise bis zum Zerfall abgebauten Proben wurden mit dem Röntgenweitwinkel-Diffraktometer untersucht. Orientierungsmessungen konnten nur an zwei wärmebehandelten Faserproben (CS188-4 und CordEnka) durchgeführt werden, da sich die anderen Proben nach der Wärmebehandlung nicht genügend parallel ausrichten ließen, ohne zu zerreißen.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1 Informationen aus Planfilmaufnahmen

Die aus den Peaklagen bestimmten Beugungswinkel lassen sich den in Abbildung 6.3 gekennzeichneten und indizierten Netzebenen zuordnen [20]. Somit liegen alle chemisch und thermisch unbehandelt untersuchten Faserproben dieser Arbeit in der Cellulose II-Kristallstruktur vor.

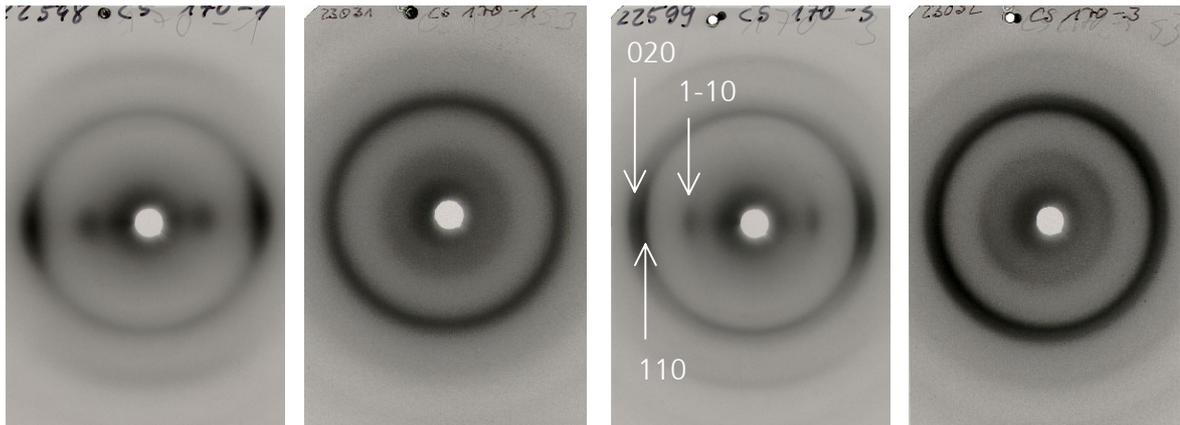


Abbildung 6.1:
CS170-1, orientiert

Abbildung 6.2:
CS170-1, isotropisiert

Abbildung 6.3:
CS170-3, orientiert

Abbildung 6.4:
CS170-3 isotropisiert

Die Intensitätsmaxima der (1-10)-Interferenzen wurden bei 2Θ -Winkeln zwischen $12,1^\circ$ und $12,3^\circ$, die der (110)-Interferenzen zwischen $19,9^\circ$ und 20° gefunden; die (020)-Interferenz-Maxima liegen zwischen $21,8^\circ$ und 22° .

In den Abbildungen 6.1 und 6.3 sind die Faserdiagramme der orientierten Cellulosecarbamatfasern CS170-1 und CS170-3 dargestellt. CS170-1 besitzt einen Stickstoffanteil von 2,39% und CS170-3 von 0,36%. Eine verbindliche Aussage über Unterschiede bezüglich der Kristallitorientierung lassen Abbildung 6.1 und 6.3 nicht zu. Die Planfilmaufnahmen der isotropisierten Proben (Abbildung 6.2 und 6.4) lassen auf unterschiedliche Kristallinitätsgrade dieser Proben schließen. Aufgrund der schärferen Reflexe sowie der geringeren Untergrundintensität in Abbildung 6.4 ist zu erwarten, daß das qualitative Meßverfahren zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades für Probe CS170-3 eine höhere Kristallinität liefern wird. Zudem lassen sich die Interferenzringe in Abbildung 6.4 besser separieren. Hieraus kann gefolgert werden, daß mit dem Senken des Carbamatgruppengehaltes u.a. eine Zunahme der Kristallinität erzielt werden kann. Es wird jedoch auch deutlich, wie schwer es ist, eine vollständig isotrope Probe von Hand herzustellen, da die ringförmigen Reflexe keine völlig einheitliche Intensitätsverteilung aufweisen.

Die in den Abbildungen 6.5, 6.6 und 6.7 wiedergegebenen Planfilmaufnahmen von unterschiedlich hoch gereckten Faserproben lassen erkennen, daß die am wenigsten verstreckte Cellulosecarbamatfaser CS216-1b die geringste Kristallinität besitzt. Mit steigendem Reckfaktor nehmen die azimutalen Breiten aller hier betrachteten Interferenzen ab und somit die Orientierung der Kristallite zu.

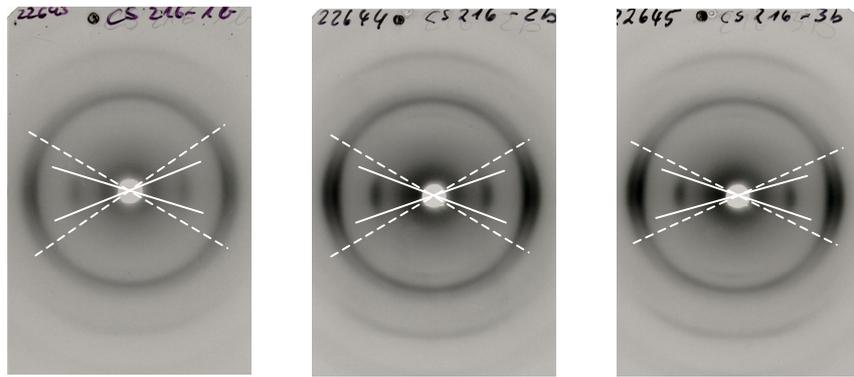


Abbildung 6.5:
CS216-1b, RF=1,2

Abbildung 6.6:
CS216-2b, RF=1,35

Abbildung 6.7:
CS216-3b, RF=1,5

Die in die Abbildungen eingezeichneten Hilfslinien zur Beschreibung des Blättcheneffektes lassen den Schluß zu, daß mit zunehmendem Reckfaktor die anisometrische Orientierung der Kristallite geringer wird.

Eine anschauliche Zuordnung der Kristallitflächen ergibt sich aus der Verfolgung der Orientierungsvorgänge beim Verstrecken der Fasern. Hier kann beobachtet werden, daß sich die azimutale Breite der (110)- und (020)-Interferenzen mit zunehmendem Reckfaktor stärker verringert als die der (1-10)-Interferenz. Dies bedeutet, daß sich die schmale Kantenebene der Kristallite besser in die Reckrichtung dreht als die breite Blättchenebene (siehe Abbildung 4.2 und 4.8).

Abbildungen 6.8, 6.9 und 6.10 gestatten einen Vergleich der isotropisierten Faserproben von CordEnka, EnkaViskose und NewCell. Ein visueller Vergleich ergibt, daß die Kristallinität von CordEnka am geringsten und von NewCell am höchsten ist.

Aus den Abbildungen 6.11, 6.12 und 6.13 kann geschlossen werden, daß CordEnka und NewCell wesentlich höher orientierte Kristallite als EnkaViskose aufweisen. In die Abbildungen 6.12 und 6.13 wurden (bei starker Vergrößerung) der Aufnahmen die Begrenzungslinien der azimutalen Breiten der (1-10)- und der (110)- bzw. der (020)-Interferenzen eingezeichnet. Bei EnkaViskose läßt sich ein

sehr geringer Blättcheneffekt erkennen; bei NewCell scheint dieser nicht aufzutreten.

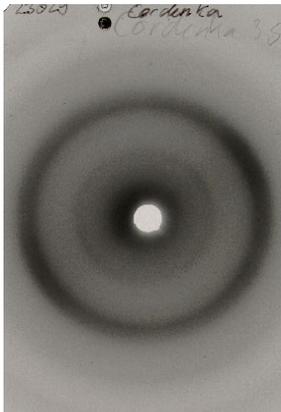


Abbildung 6.8:
CordEnka, isotropisiert

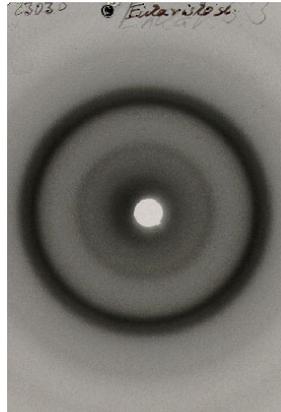


Abbildung 6.9:
EnkaViskose, isotropisiert

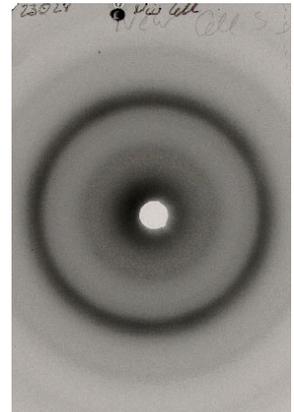


Abbildung 6.10:
NewCell, isotropisiert

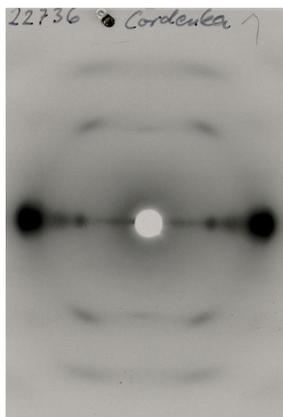


Abbildung 6.11:
CordEnka, orientiert

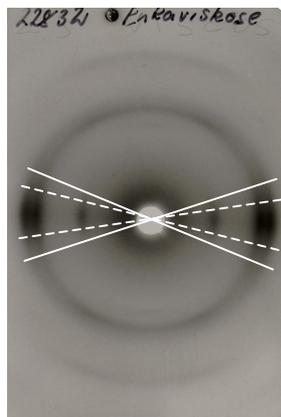


Abbildung 6.12:
EnkaViskose, orientiert

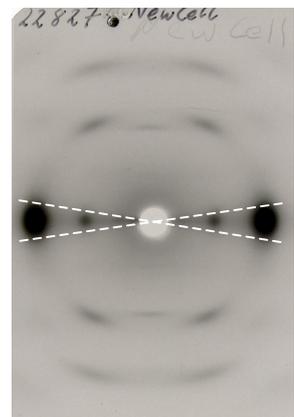


Abbildung 6.13:
NewCell, orientiert

Werden die Planfilmaufnahmen isotropisierter Cellulosecarbamatfasern mit denen der kommerziellen Regeneratfasern verglichen, so ähneln diese sehr der Aufnahme von EnkaViskose. Dies weist darauf hin, daß die übermolekulare Struktur der Cellulosecarbamatfasern ähnlich der von textilen Viskosefasern ist. Auch hinsichtlich des Orientierungsgrades der kristallinen Bereiche ähneln die Cellulosecarbamatfasern CS170-1 und CS170-3 der textilen EnkaViskose, wie ein Vergleich der Faserdiagramme zeigt.

Wird der in Abbildung 6.12 dargestellte Blättcheneffekt auch bei den Cellulosecarbamatfasern diskutiert, so ist dieser bei den abgebildeten Cellulosecarbamatproben (Abbildung 6.1 und 6.3) stärker ausgeprägt.

6.2 Einfluß der Prozeßparameter auf die Struktur

6.2.1 Kristallinitätsgrad

Eine tabellarische Auflistung der Ergebnisse ist in Anhang C zu finden. In den Abbildungen 6.14, 6.15 und 6.16 sind die ermittelten Kristallinitätsgrade von unterschiedlich hergestellten Faserproben wiedergegeben, sie liegen zwischen 34 und 45 %. Im folgenden soll auf die Ergebnisse näher eingegangen werden.

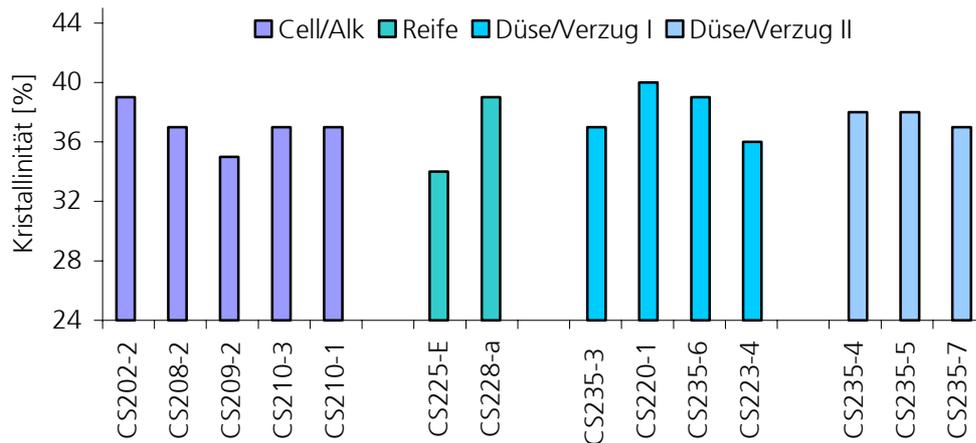


Abbildung 6.14: Kristallinität verschiedener Cellulosecarbamatfasern

Der Cellulose-/Alkali-Gehalt (Cell/Alk) in der Spinnlösung hat im Rahmen der untersuchten Parametervariation nur einen geringen Einfluß auf die Kristallinität. Für Probe CS202-2 wurde die höchste Kristallinität (39%) und für CS209-2 die geringste Kristallinität (35%) bestimmt. Werden nun die Cellulose/Alkali-Verhältnisse der Proben CS202-2, CS208-2 und CS209-2 (8,4/7,3; 8,4/6,3; 10/6,3) näher betrachtet, so zeichnet sich als Trend ab, daß mit zunehmendem Cellulose/NaOH-Gehalt in der Spinnlösung die Kristallinität leicht sinkt. Wird bei gleichem Cellulosegehalt der Alkalianteil der Spinnlösung gesenkt, so sinkt die Kristallinität der Regeneratfasern (Vergleich der Proben CS202-2 und CS208-2). Ferner hat eine Erhöhung des Cellulosegehaltes eine weitere Abnahme der Kristallinität zur Folge (Vergleich der Proben CS208-2 und CS209-2). Dieser Zusammenhang ist insofern von Bedeutung, da man aus ökonomischen Gründen immer bestrebt sein wird, schon in der Spinnlösung einen möglichst hohen Cellulosegehalt bei möglichst geringem Alkaligehalt zu haben, um im Spinnbad so wenig wie möglich neutralisieren zu müssen.

Eindeutig ist der Einfluß der Reife der Spinnlösung auf die Kristallinität der Fasern. Werden hier die Proben CS225-E (17°H) und CS228-a (11°H) verglichen, so steigt

die Kristallinität mit kleiner werdender Reifezahl der Spinnlösung von 34% auf 39%. Dies läßt sich damit erklären, daß mit sinkender Reifezahl der Fällvorgang schneller abläuft und somit die erhöhte Koagulationsbereitschaft auch mit einer erhöhten Kristallisationsneigung verbunden ist. Offenbar können die aus der Düse austretenden und in Abzugsrichtung ausgerichteten Kettensegmente in dieser Lage besser kristallisieren. Allerdings ist hier zu vermuten, daß diese Beobachtung nicht ausschließlich auf die Reifezahl zurückzuführen ist; denn die Praxis zeigt, daß mit fallender Reifezahl auch der noch zu diskutierende Anteil an Carbamatgruppen in der Faser sinkt.

Der Einfluß des Verzugs auf die Kristallinität (Düse/Verzug I) kann anhand der Proben CS235-3 und CS220-1 nachgewiesen werden. Unter Verwendung derselben Düse wurde für die Probe CS235-3 bei höherem Verzug die geringere Kristallinität ermittelt. Hier ist zu beachten, daß bei diesen Proben der Verzug größer als eins ist. Wird das Verhältnis zwischen Abzugsgeschwindigkeit und Düsenaustrittsgeschwindigkeit so verändert, daß der Verzug kleiner als eins wird, steigt mit höherem Verzug auch die Kristallinität (Vergleich der Proben CS223-4 und CS235-6).

Die Proben CS235-4, CS235-5 und CS235-7 (Düse/Verzug II) wurden unter Verwendung derselben Düse bei unterschiedlichem Verzugsverhältnis unterschiedlich stark gereckt, ohne daß ein Einfluß des Verzugsverhältnisses auf die Kristallinität nachgewiesen wurde.

Der Einfluß der Spinnbadtemperatur auf die Kristallinität der hergestellten Fasern ist in Abbildung 6.15 dargestellt. In einer ersten Versuchsreihe (Tsp I), bei der die Temperatur des Spinnbades von 30°C auf 44°C angehoben wurde (CS101-2, CS101-3), bleibt die Kristallinität annähernd gleich. In einer zweiten Versuchsreihe (Tsp II) wurde die Spinnbadtemperatur über einen größeren Bereich variiert, wobei ein verringerter Reckfaktor (1,35) vorlag. Während bei den Proben CS214-1 und 214-2, bei denen die Spinnbadtemperatur von 15°C auf 30°C erhöht wurde, keine Änderung der Kristallinität zu erkennen ist, führt die weitere Erhöhung auf 45°C zu einer Kristallinitätszunahme. Dies läßt sich damit erklären, daß mit wachsender Temperatur die Beweglichkeit der Kettensegmente erhöht und so weiteres Kristallitwachstum ermöglicht wird.

Der Einfluß der Spinnengeschwindigkeit (V_{sp}) auf den Kristallinitätsgrad wird mit Hilfe der Proben CS109-1, CS109-2 und CS109-3 diskutiert. Hier wird für die Probe CS109-1, die mit 30 m/min gesponnen wurde, die höchste Kristallinität bestimmt. Mit zunehmender Spinnengeschwindigkeit nimmt bei den Proben CS109-2 und CS109-3, die mit Spinnengeschwindigkeiten von 49 bzw. 69 m/min hergestellt wurden, die Kristallinität ab. Die Ursache für die abnehmende Kristallinität mit steigender Spinnengeschwindigkeit dürfte in der geringeren Verweildauer der Fasern im Fällbad liegen.

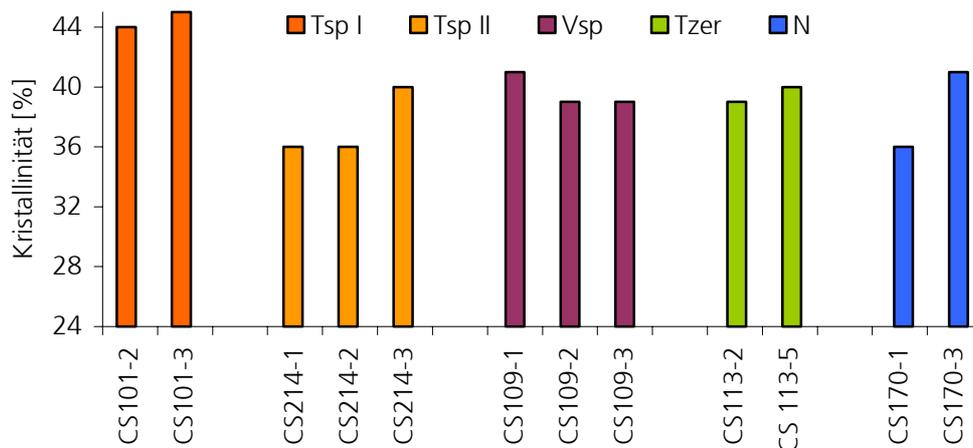


Abbildung 6.15: Kristallinität verschiedener Cellulosecarbamatfasern

Werden die gesponnenen Fasern im Zersetzungsbad bei 75°C oder 95°C regeneriert, so wird kein Einfluß der Temperatur des Zersetzungsbades (T_{zer}) auf die Kristallinität nachgewiesen (Proben CS113-2 und CS113-5). Offenbar ist der Kristallisationsprozeß weitgehend vor der Regenerierung der Fasern abgeschlossen. Aus den ermittelten Kristallinitäten der Proben CS170-1 und CS170-3 (N) läßt sich eine deutliche Zunahme der Kristallinität mit sinkendem Gehalt an Cellulosecarbammat in den Fasern ableiten (vgl. Kapitel 6.1). Dieses Ergebnis ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß die seitständigen voluminösen Carbamatgruppen das Kristallitwachstum der Celluloseketten sterisch behindern. Abbildung 6.16 ist zu entnehmen, daß mit steigendem Reckfaktor die Kristallinität zunimmt. Die kommerziellen Fasern CordEnka (28%) und EnkaViskose (31%) sowie die NewCell-Faser (26%) weisen geringere Kristallinitäten als die meisten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Cellulosecarbammatfasern auf. Oben gemachte Aussagen über die Kristallinität der Faserproben CS170-1 und CS170-3 sowie über die der kommerziellen Viskoseproben und NewCell lassen sich

mit den Ergebnissen der im Anhang B kurz interpretierten NMR-Spektren in Einklang bringen.

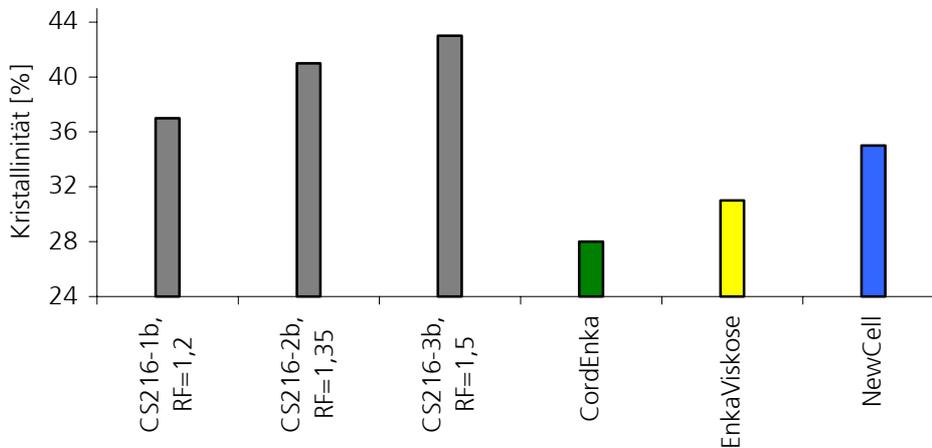


Abbildung 6.16: Kristallinität von unterschiedlich hoch gereckten Cellulosecarbamatfasern sowie von CordEnka, EnkaViskose und NewCell

6.2.2 Kristallitdimensionen

Alle ermittelten Kristallitdimensionen sind in Anhang C zusammengestellt. In den Abbildungen 6.17 und 6.18 sind die Kristallitdimensionen sowie die zugehörigen Prozeßparameter der untersuchten Cellulosecarbamatfasern graphisch dargestellt. Generell zeigt sich, daß die Kristallitabmessungen bei rund 4 nm liegen; sie sind senkrecht zu den (110)-Ebenen etwas größer als senkrecht zu den (1-10)- und (020)-Ebenen.

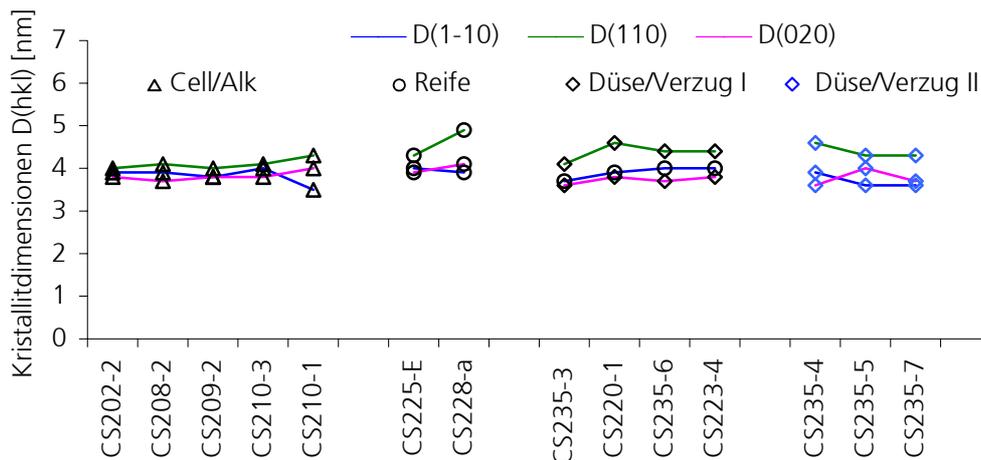


Abbildung 6.17: Kristallitdimensionen verschiedener Cellulosecarbamatfasern

Von den verschiedenen Prozeßparametern hat lediglich die Reife der Spinnlösung einen signifikanten Einfluß auf die Kristallitgröße. Demnach hat Probe CS228-a,

deren Spinnlösung eine geringere Reife als bei CS225-E hatte, senkrecht zur 110-Netzebenenschar eine größere Kristallitausdehnung (siehe Abbildung 6.17).

Mit steigender Spinnbadtemperatur nehmen die Kristallitdimensionen aus den (1-10)- und (110)-Interferenzen geringfügig zu und die der (020)-Interferenz geringfügig ab (siehe Abbildung 6.18).

Die Spinnengeschwindigkeit hat praktisch keinen Einfluß auf die Kristallitdimensionen.

Die Ergebnisse der Proben CS113-2 und CS113-5 lassen tendenziell mit steigender Temperatur des Zersetzungsbades einen Anstieg der Kristallitdimensionen erkennen. Dies läßt sich damit erklären, daß möglicherweise mit steigender Temperatur mehr Carbamatgruppen aus den Fasern herausgewaschen werden und somit die Kristallite ungehinderter wachsen können wofür vorauszusetzen ist, daß auch noch im Zersetzungsbad ein Kristallwachstum stattfinden kann. Für diese Annahme spricht auch der leicht zunehmende Kristallinitätsgrad bei steigender Zersetzungsbadtemperatur (vgl. Abbildung 6.15).

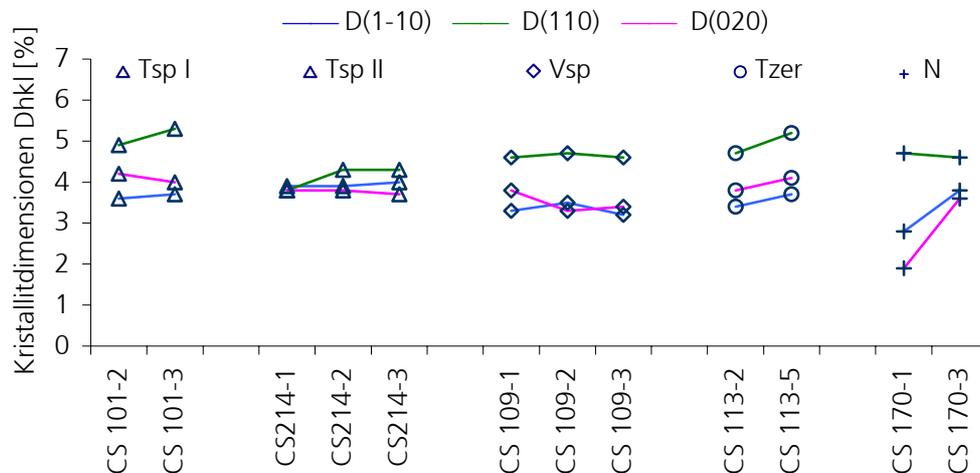


Abbildung 6.18: Kristallitdimensionen verschiedener Cellulosecarbamatfasern

Abbildung 6.18 belegt ferner, daß bei verringertem Carbamatgruppengehalt (Stickstoffgehalt) insbesondere die D(1-10)- und D(020)-Werte ansteigen, woraus geschlossen werden kann, daß die kristallisationshemmenden Carbamatgruppen vorrangig senkrecht zu diesen Netzebenen angeordnet sind. Es ist daher anzunehmen, daß die Entfernung der Carbamatgruppen im Zersetzungsbad eine Nachkristallisation senkrecht zu den (1-10)- und (020)-Ebenen hervorruft.

Abbildung 6.19 ist zu entnehmen, daß die mit steigendem Reckfaktor in geringem Ausmaß die Kristallitdimension quer zur (110)-Ebene wächst.

Beim Vergleich der ermittelten Kristallitdimensionen für die Viskosefasern und NewCell fällt vor allem auf, daß die Kristallitabmessung von CordEnka senkrecht zu der (1-10)-Ebene vergleichsweise groß ist; dies gilt nicht nur im Vergleich zu EnkaViskose und NewCell, sondern auch im Vergleich mit den in dieser Arbeit untersuchten Cellulosecarbamatfasern. Die Kristallitdimensionen aus den (110)- und (020)-Interferenzen liegen wie bei den Cellulosecarbamatfasern um ca. 4 nm.

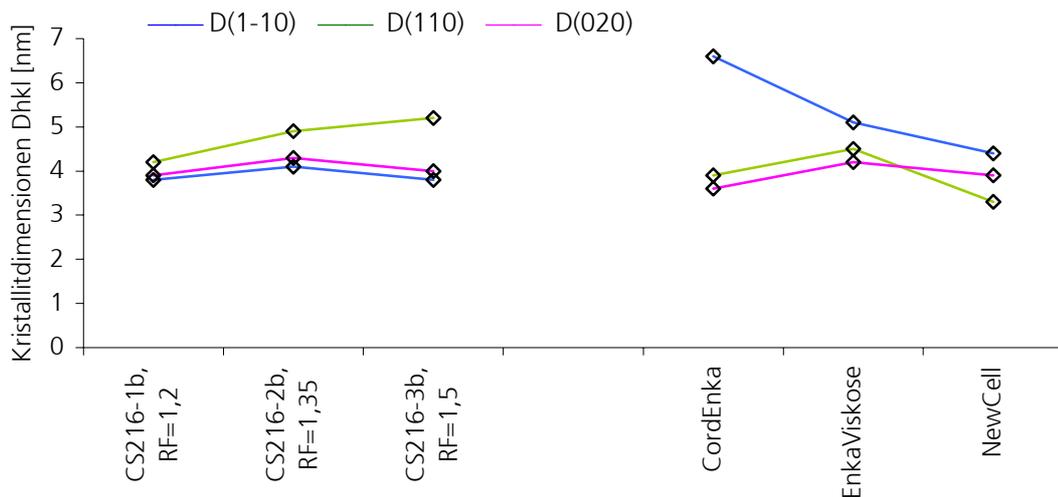


Abbildung 6.19: Kristallitdimensionen von unterschiedlich hoch gereckten Cellulosecarbamatfasern sowie CordEnka, EnkaViskose und NewCell

Es sei festgehalten, daß bei CordEnka, EnkaViskose und NewCell die aus den (1-10)-Interferenzen bestimmten Kristallitdimensionen größer sind als die aus den (110)-Interferenzen bestimmten, während es sich bei den untersuchten Cellulosecarbamatfasern genau umgekehrt verhält.

Es ist bekannt, daß das Kristallitwachstum bei Cellulose primär durch die Bildung von Wasserstoffbrücken bestimmt wird [24]. Die Hauptwachstumsrichtung müßte dann entlang derjenigen Netzebenen gehen, in denen sich intermolekulare Wasserstoffbrücken befinden. Nach Blackwell sind die Moleküle der (1-10)-Ebenen nicht durch Wasserstoffbrücken vernetzt, während die (110)-Ebenen je eine Wasserstoffbrücke zwischen den C2-Atomen benachbarter Ketten enthalten [20] (siehe Abbildung 2.1, 2.2a und 4.2). Hieraus kann geschlossen werden, daß das Kristallitwachstum senkrecht zur (110)-Ebene benachteiligt ist. Dies erklärt warum bei CordEnka, EnkaViskose und NewCell die Kristallitdimensionen quer zur (1-10)-Ebene größer sind als quer zur (110)-Ebene; diese Aussage steht jedoch im Widerspruch zu den ermittelten Kristallitdimensionen aller untersuchten Cellulosecarbamatfasern.

Die Tatsache, daß bei den Cellulosecarbamatfasern die Kristallitabmessungen senkrecht zur (1-10)-Netzebenenschar generell kleiner sind (bei hohem Carbamatgehalt sehr viel kleiner) als die Abmessungen senkrecht zu den (110)-Netzebenen, läßt folgenden Schluß zu. Die Carbamatgruppen sind vorzugsweise senkrecht zur (1-10)-Netzebenenschar angeordnet; das Entfernen der Carbamatgruppen im Zersetzungsbad ermöglicht eine Nachkristallisation senkrecht zur (1-10)-Netzebenenschar, wobei aber die D(110)-Abmessungen nicht übertroffen werden (vgl. Abbildung 6.18).

Kristallitdimensionen in Faserrichtung

Alle ermittelten Kristallitdimensionen in Faserrichtung sind im Anhang C mit aufgenommen; sie liegen bei den Cellulosecarbamatfasern dieser Arbeit zwischen 7,3 und 13 nm.

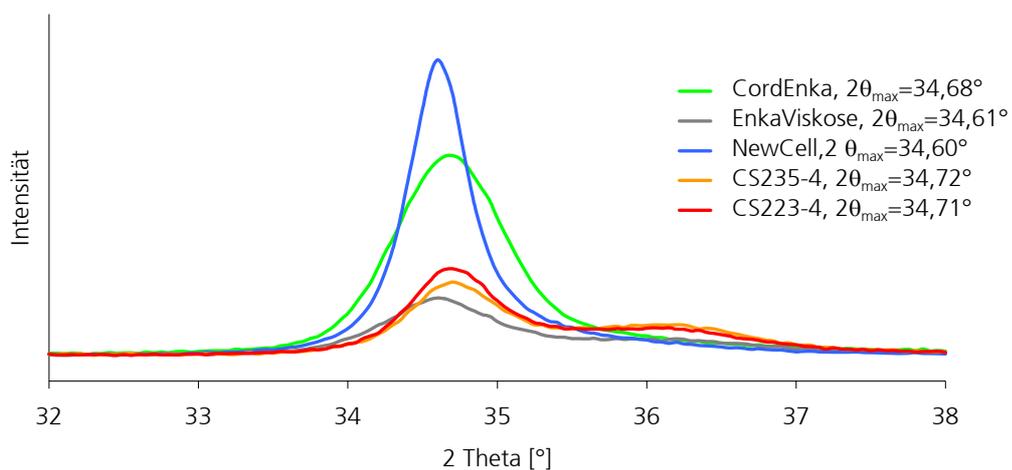


Abbildung 6.20: Meridionale Intensitätskurven zur Bestimmung der Winkellage der (004)-Interferenz

Abbildung 6.20 zeigt die ermittelten $I(2\Theta)$ -Streukurven von CordEnka, EnkaViskose und NewCell sowie von zwei willkürlich ausgewählten Cellulosecarbamatfasern nach linearem Untergrundabzug.

Die meisten Maxima der in Abbildung 6.20 dargestellten Beugungskurven liegen nicht exakt bei $2\Theta = 34,6^\circ$, was der Elementarzellenabmessung in c-Richtung von 1,036 nm entspricht. Die Proben EnkaViskose, CS235-4 und CS 223-4 weisen bei 2Θ ca. $36,2^\circ$ einen weiteren Peak auf, der unter Umständen die Peaklage der (004)-Interferenz geringfügig beeinflusst. Da neben EnkaViskose alle in dieser Arbeit untersuchten Cellulosecarbamatfasern ebenfalls diesen zweiten Peak aufwiesen,

wurden vor der Bestimmung der Peakmaxima und der Halbwertsbreite die Peaks separiert; dies geschah über eine Pseudo-Voigt-Iteration [73] mit Hilfe des Auswerteprogramms TOPAS.

In den Abbildungen 6.21, 6.22 und 6.23 wurden sowohl die ermittelten Kristallitdimensionen in Faserrichtung als auch die schon oben diskutierten Kristallitdimensionen vergleichend dargestellt. Hieraus läßt sich ersehen, daß die Cellulosekristallite in Faserrichtung meist mehr als doppelt so lang sind als die lateralen Abmessungen.

Aus Abbildung 6.21 und 6.22 geht hervor, daß die Kristallitdimension in Faserrichtung bis auf eine Ausnahme (CS170-1) unabhängig von allen Parametern bei ca. 12 nm liegt.

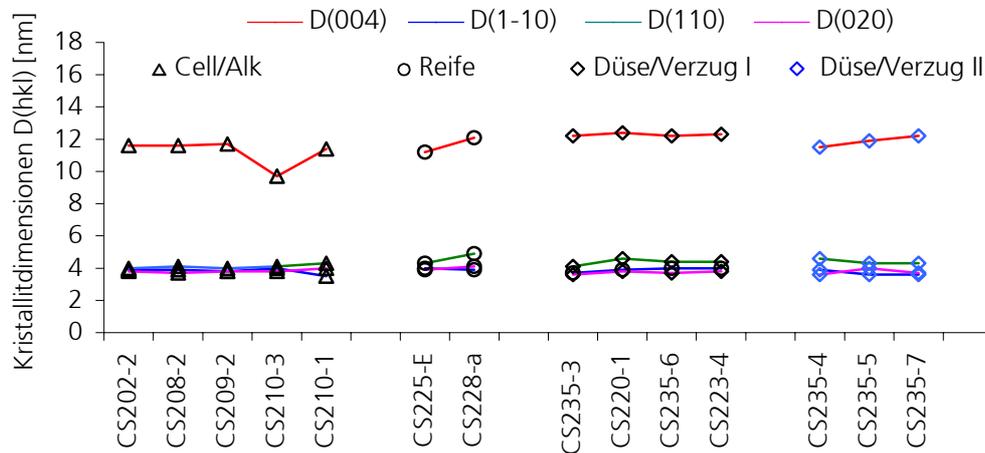


Abbildung 6.21: Kristallitdimensionen verschiedener Cellulosecarbamatfasern

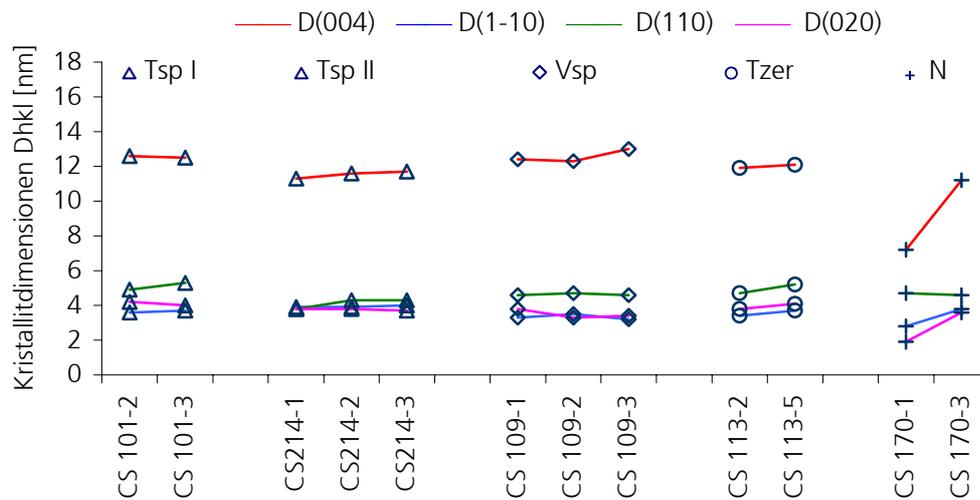


Abbildung 6.22: Kristallitdimensionen verschiedener Cellulosecarbamatfasern

Die Ergebnisse der Proben CS170-1 und CS170-3 lassen den Schluß zu, daß ein Senken des Carbamatgruppengehaltes in der Faser zu größeren Kristalliten in Faserrichtung führt. Auch dies ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß nach dem Zersetzen des Carbamats den Molekülen in den amorphen Bereichen die Möglichkeit zur Nachkristallisation gegeben wird.

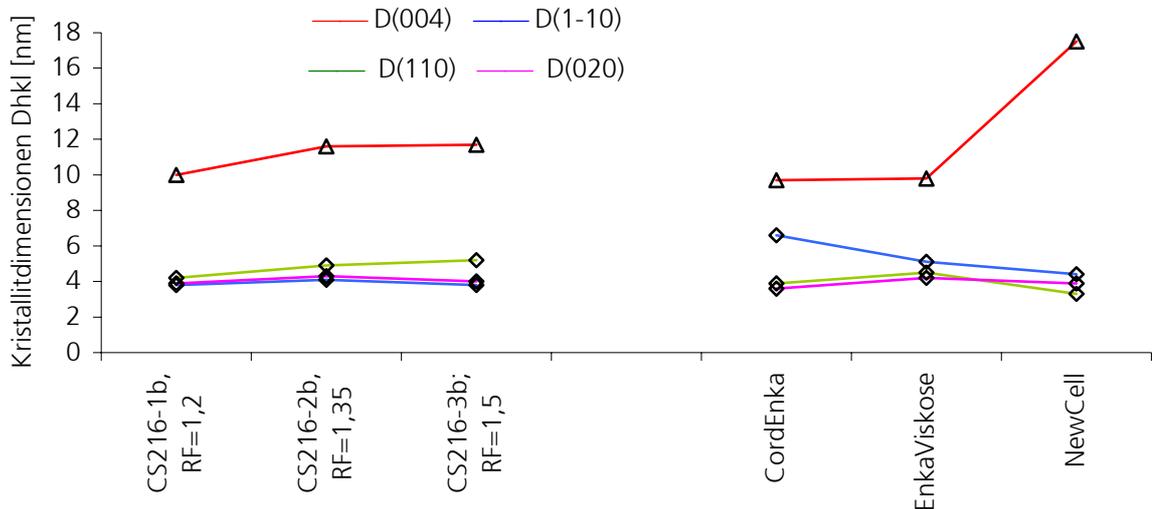


Abbildung 6.23: Kristallitdimensionen für unterschiedlich hoch gereckte Cellulosecarbamatfasern sowie für CordEnka, EnkaViskose und NewCell

Abbildung 6.23 ist zu entnehmen, daß bei den Cellulosecarbamatfasern mit steigendem Reckfaktor vor allem die Kristallitdimension quer zur (004)-Ebene wächst.

Während die Dimensionen der Kristallite in Faserrichtung bei CordEnka und EnkaViskose bei ca. 10 nm liegen, weisen die Kristallite in Faserrichtung von NewCell eine mittlere minimale Ausdehnung von 17,5 nm auf. Somit sind die Kristallitdimensionen in Faserrichtung von CordEnka und EnkaViskose etwas kleiner als die der meisten hier untersuchten Cellulosecarbamatfasern, während die mittlere Kristallitdimension in Faserrichtung von NewCell deutlich größer ist. Diese deutlich größere Dimension kann mit der erhöhten Fibrillierneigung von Fasern aus dem Aminoxidverfahren (z.B. Lyocellfasern) in Verbindung gebracht werden [8].

6.2.3 Orientierungsfaktoren

Abbildung 6.24 gibt die azimutalen Intensitätsverteilungen der (004)-Interferenzen der Proben CS235-4 und CS223-4 sowie von CordEnka, EnkaViskose und NewCell wieder. Auch wenn nicht alle Intensitätsmaxima exakt bei $\phi=90^\circ$ liegen, so scheint

die lotrechte Ausrichtung der Fasern mit Hilfe eines Lineals recht gut gelungen zu sein. Die ermittelten Orientierungsfaktoren sind in Anhang C aufgelistet.

Beim Vergleich der in den Abbildungen 6.25 und 6.26 dargestellten Orientierungsfaktoren fällt auf, daß sich die Orientierung der kristallinen Bereiche (f_c) im Vergleich zur Gesamtorientierung f_t (die im folgenden als Totalorientierung bezeichnet wird) und zur Orientierung der Kettensegmente in den amorphen Bereichen f_a (im folgenden Amorphorientierung genannt) nur sehr wenig ändert. Die Orientierungsfaktoren der kristallinen Bereiche liegen zwischen 0,911 und 0,963, die der amorphen Regionen zwischen $-0,296$ und $0,55$; für die Totalorientierung wurden Werte im Bereich von $0,21$ bis $0,645$ ermittelt. Wie zu erwarten war und aus der Literatur bekannt ist, reagieren die Orientierungsfaktoren zur Beschreibung der Total- und Amorphorientierung stärker auf die Variation der Prozeßparameter.

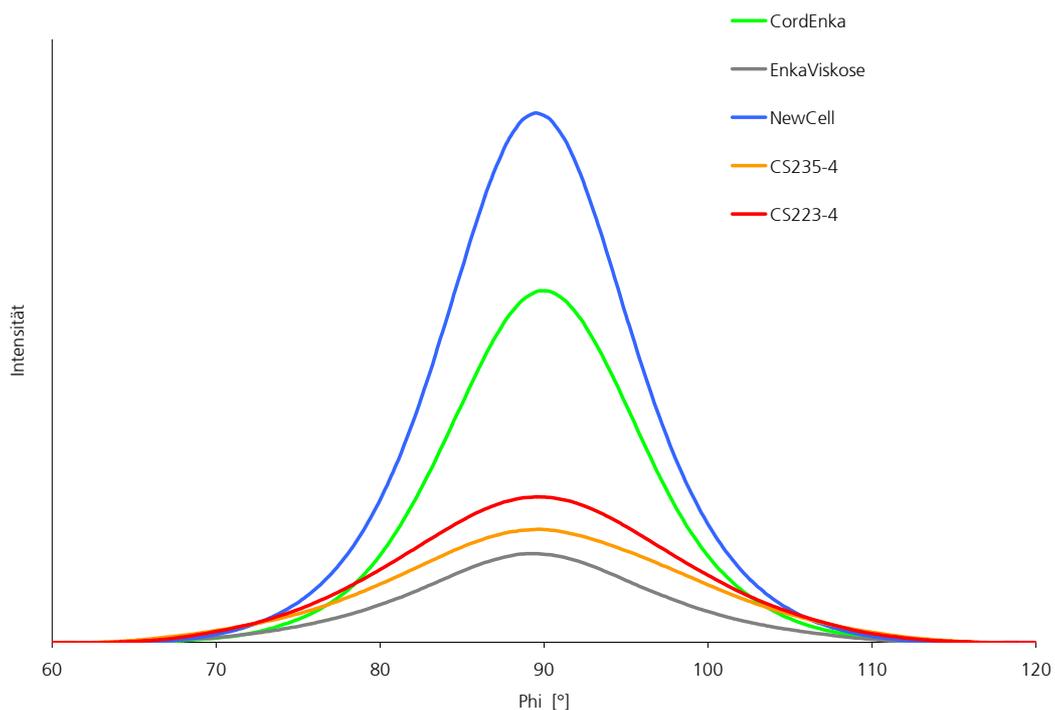


Abbildung 6.24:

Azimutale Intensitätsverteilung der (004)-Interferenz verschiedener Cellulosefasern

Die in Abbildung 6.25 wiedergegebenen Ergebnisse lassen keine eindeutige Aussage über einen Zusammenhang zwischen der Cellulose/Alkali-Konzentration (Cell/Alk) und der Orientierung der Kettensegmente zu. Tendenziell führt eine Senkung des Alkaligehaltes und eine Steigerung des Cellulosegehaltes vor allem zu einer Erhöhung der Total- und Amorphorientierung (CS202-2, CS208-2, CS209-2).

Hierbei ist von Bedeutung, daß der Alkalianteil nicht zu gering wird, da sonst die Orientierung wieder abnimmt (CS210-3). Wird zudem noch der Reckfaktor gesenkt, so sinken Amorph- und Totalorientierung (CS210-1).

Werden die Orientierungsfaktoren der Proben CS225-E und CS228-a (hohe und geringe Reife) verglichen, so ergeben sich mit abgesenkter Reife der Spinnlösung sowohl verringerte Amorph- als auch Totalorientierung. Das Sinken von Amorph- und Totalorientierung läßt sich darauf zurückführen, daß mit abnehmender Reife die Koagulation schneller vonstatten geht und somit die nichtkristallinen Kettensegmente weniger Zeit haben, sich auszurichten. Eine weitere mögliche Erklärung für die geringere Amorphorientierung der Probe CS228a ist, daß infolge der harten Fällung die amorphen Kettensegmente, die teilweise an Kristallite gebunden sind, nicht in der Lage sind, weiteren Orientierungs- und Kristallisationsvorgängen zu folgen und somit abgleiten oder abreißen.

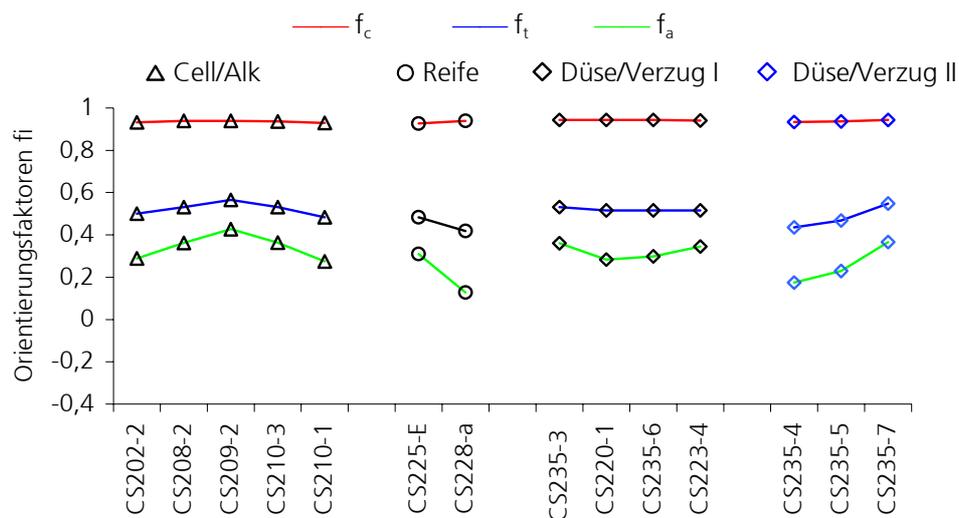


Abbildung 6.25:
Orientierungsfaktoren verschiedener Cellulosecarbamatfasern

Werden ausschließlich die Parameter Düsengeometrie und Verzugsverhältnis (Düse/Verzug I) variiert, so läßt sich aufgrund der ermittelten Orientierungsfaktoren kein Zusammenhang erkennen. Wird jedoch neben Düsengeometrie und Verzugsverhältnis (Düse/Verzug II) noch der Reckfaktor verändert, so nehmen die Orientierungsfaktoren f_a und f_t mit größer werdendem Reckgrad deutlich zu, während die Kristallitorientierung geringfügig ansteigt. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß die Kristallitorientierung während des Fällvorganges eingefroren wird, die Amorphorientierung sich jedoch noch erheblich durch die anschließende Reckung beeinflussen läßt.

Die in Abbildung 6.26 dargestellten Orientierungsfaktoren für die Probenreihen Tsp I und Tsp II lassen keine Aussage über den Einfluß der Fällbadtemperatur auf die Orientierungswerte erkennen.

Signifikant ist dagegen der Einfluß der Spinnengeschwindigkeit (V_{sp}) auf die Orientierungsfaktoren (CS109-1, CS109-2 und CS109-3). Läßt die Steigerung der Spinnengeschwindigkeit von 30 m/min auf 49 m/min eine leichte Zunahme der Total- und Amorphorientierung erkennen, so fallen bei weiterer Erhöhung auf 69 m/min Total- und Amorphorientierung stark ab. Während die Orientierung der kristallinen Bereiche schwach zunimmt, sinkt die Orientierung der amorphen Regionen so stark, daß für diese sogar ein negativer Orientierungsfaktor ermittelt wurde. Hieraus läßt sich folgern, daß mit zunehmender Spinnengeschwindigkeit zunächst alle Kettensegmente stark in Faserrichtung ausgerichtet werden. Wird jedoch durch weitere Steigerung der Spinnengeschwindigkeit die Belastung auf die Kettensegmente noch weiter erhöht, so geht die Orientierung in den amorphen Regionen verloren. Dies ließe sich durch Kettenrisse und Abgleitvorgänge der nichtkristallinen Kettensegmente erklären. Es kann angenommen werden, daß sich die niedrige Amorphorientierung durch geeignetes Anpassen von Düsenaustrittsparametern, wie Austrittsgeschwindigkeit und austretendem Volumenstrom, sowie durch Variation von Verzug und Reckgrad wieder erhöhen läßt.

Der Einfluß der Temperatur des Zersetzungsbades (T_{zer}) auf die Orientierungsfaktoren ist sehr gering. Tendenziell steigen mit zunehmender Temperatur des Zersetzungsbades (T_{zer}) die Orientierungswerte. Eine mögliche Erklärung wäre hier, daß durch die herausgewaschenen Carbamatgruppen den Kettensegmenten die Möglichkeit gegeben wird, sich stärker in Faserrichtung zu orientieren. Dies läßt den Schluß zu, daß die Kettensegmente auch noch im Zersetzungsbad in der Lage sind, dem zuvor durch Verzug oder Reckgrad auferlegtem Zwang, sich in Faserrichtung zu orientieren, nachzugeben. Auf jeden Fall zeigt diese Beobachtung, zusammen mit der zunehmenden Kristallinität und den größeren Kristallitdimensionen, die Möglichkeit auf, noch nach den eigentlichen Strukturbildungsstufen (Orientierung in der Düse, Fällvorgang einschließlich Reckung) auch noch im Zersetzungsbad die Struktur zu beeinflussen. Beim Vergleichen der Orientierungsfaktoren der unzersetzten und der zersetzten Faser (CS170-1, CS170-3) nimmt mit geringerem Carbamatgehalt die

Kristallitorientierung leicht zu, während Amorph- und Totalorientierung abnehmen. Unter Berücksichtigung der bisher beobachteten Gegebenheiten, daß Kristallinität und Kristallitdimensionen durch Zersetzen des Cellulosecarbamates steigen, läßt sich hier folgendes annehmen. Werden aus den unmittelbar an die kristallinen Bereiche angrenzenden amorphen Regionen Carbamatgruppen zersetzt und herausgewaschen, so können die Kristallite wachsen. Dieser Nachkristallisationsvorgang wird wahrscheinlich durch schon vororientierte amorphe Kettensegmente begünstigt. Folglich werden nach dem Nachkristallisieren nur noch besonders regellose amorphe Gebiete vorhanden sein und somit eine geringere Amorphorientierung hervorrufen. Eine weitere sicher nicht zu vernachlässigende Begründung für die sinkende Amorphorientierung ist, daß den Fasern CS170-1 und CS170-3 die Möglichkeit zum freien Schrumpfen gegeben wurde. Dies bedeutet, daß allen Kettensegmenten, die nicht an eine kristalline Ordnung gebunden sind, also vor allem den amorphen Gebieten, ermöglicht wurde, während des Trocknens zu relaxieren und so ihre Ausrichtung in Faserrichtung zu verringern.

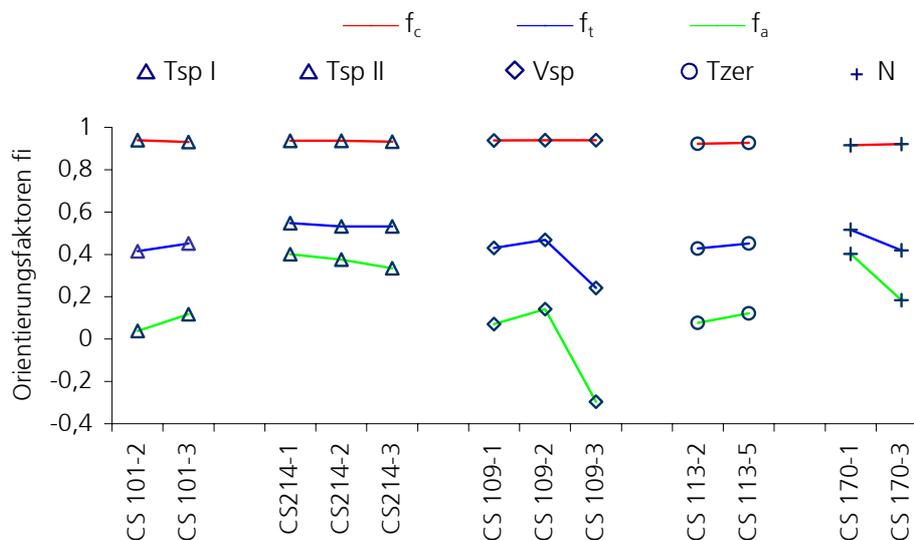
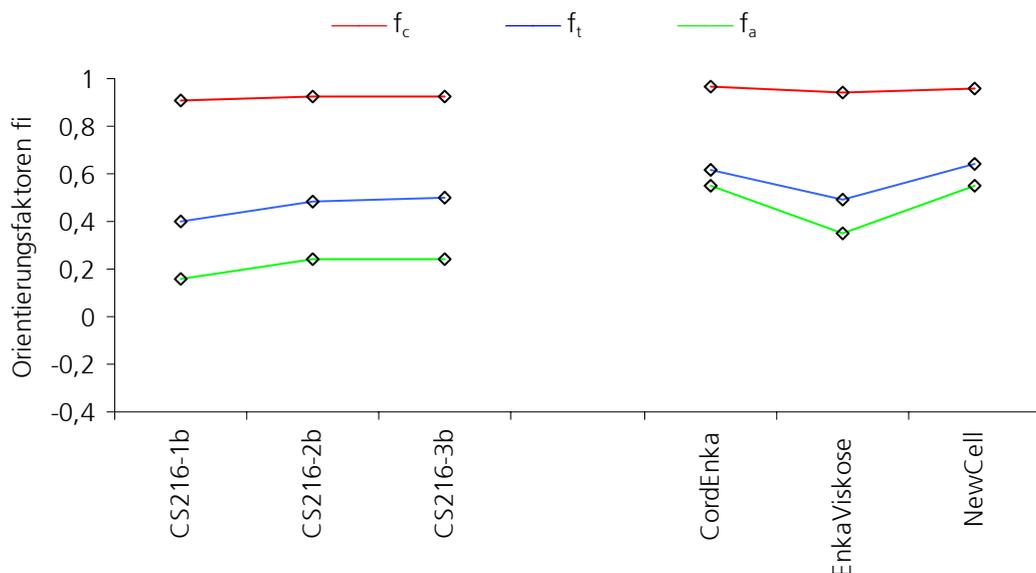


Abbildung 6.26:
Orientierungsfaktoren verschiedener Cellulosecarbamatfasern

Die in Abbildung 6.27 dargestellten Werte der ermittelten Orientierungsfaktoren bestätigen die Aussage aus Kapitel 6.1, daß mit zunehmendem Reckfaktor die Orientierung aller Kettensegmente in Faserrichtung steigt. Die erhaltenen Ergebnisse erlauben die folgende mögliche Interpretation über den Einfluß des Reckfaktors auf die Struktur. Mit steigendem Reckfaktor werden nicht nur die kristallinen Regionen in der Faser, sondern auch die regellosen Bereiche in

Faserrichtung ausgerichtet. Somit ist es möglich, daß sich vororientierte Kettensegmente aus den amorphen Regionen an die Kristallite anlagern. Dies wird vor allem entlang der (1-10)-Ebenen geschehen und führt somit zu einem Anstieg der Kristallinität. Es zeigt sich, daß die vergrößerten (1-10)-Ebenen zwar höher orientiert sind als die (110)-Ebenen, infolge der Reckung nimmt jedoch hauptsächlich die Orientierung der (110)-Ebenen zu, wodurch sich hier ein spezieller Blättcheneffekt ergibt.

Weiter sind in Abbildung 6.27 die ermittelten Orientierungsfaktoren für CordEnka, EnkaViskose und NewCell vergleichend dargestellt. CordEnka mit 0,963 und NewCell mit 0,961 weisen leicht höhere Kristallitorientierungen auf als EnkaViskose mit 0,943. Die Amorphorientierung und die Totalorientierung von EnkaViskose ist geringer als die von CordEnka und NewCell. Auffällig ist auch, daß bei CordEnka und NewCell die bestimmten Total- und Amorphorientierungen dicht beieinander liegen.



Abbildungung 6.27: Orientierungsfaktoren von unterschiedlich hoch gereckten Cellulosecarbamatfasern sowie von CordEnka, EnkaViskose und NewCell

Im Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten Cellulosecarbamatfasern liegen die ermittelten Orientierungsfaktoren von CordEnka und NewCell höher, während diejenigen von EnkaViskose im Wertebereich der Orientierungsfaktoren der Cellulosecarbamatfasern liegen.

6.3 Zusammenhänge zwischen Struktur und mechanischen Eigenschaften

In Abbildung 6.28 sind Kryobrüche von Celluloseregeneratfasern wiedergegeben, die mit unterschiedlichen Verfahren hergestellt wurden [10].

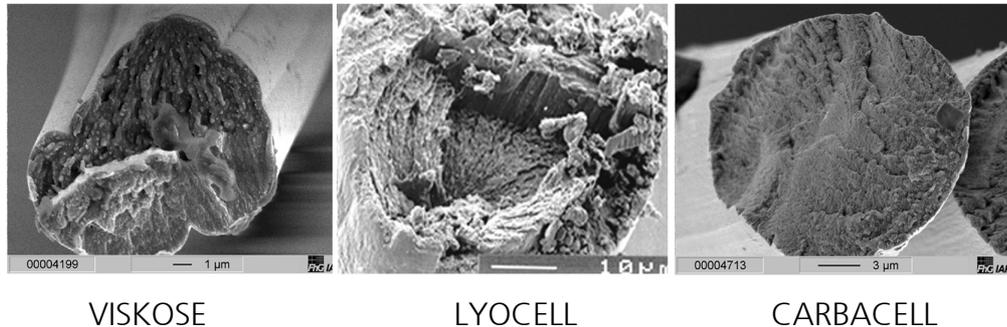


Abbildung 6.28:
REM-Aufnahmen von Kryobrüchen unterschiedlicher Celluloseregeneratfasern

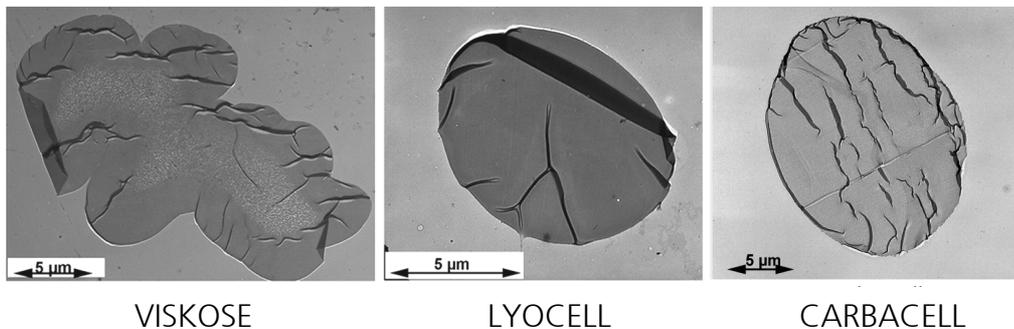


Abbildung 6.29: Elektronenmikroskopische
Ultradünnschnitte unterschiedlicher Celluloseregeneratfasern

Die Bruchfläche der mit dem VISKOSE-Prozeß hergestellten Faser weist morphologisch unterschiedliche Bereiche auf. Der untere Bereich zeigt wenig zerklüftete, Rastlinien gleichende Stufen, der obere Teil kleine gleichmäßige Grübchen. Wahrscheinlich ist hier der Bruch vom unteren Rand der Faser mit einer Ribbildung bis zur Fasermittte verlaufen, wobei der obere Teil der Faser die aufgebrachte Kraft nicht mehr aufnehmen konnte und schlagartig versagte. Die Lyocellfaser weist einen stark zerklüfteten, kraterartigen Bruch mit fransenförmigen Stengeln auf, was die Neigung von Lyocell zum Fibrillieren bestätigt. Das Bruchbild der Cellulosecarbamatfaser ist durch eine kompakte, an einen Spröbruch erinnernde Bruchfläche charakterisiert. Diese Bruchmorphologie läßt weder auf einen Anriß, noch auf eine Neigung zum Fibrillieren schließen.

Die in Abbildung 6.29 wiedergegebenen Ultradünnschnitte lassen die Unterschiede der Fasertypen gut erkennen. Die Viskosefaser besitzt einen länglich gelappten Querschnitt und eine Kern-Mantel-Struktur; im Faserinneren sind kleine Poren zu

erkennen. Lyocell- und Cellulosecarbamatfasern haben ovale, fast runde Querschnitte und lassen bei der gewählten Vergrößerung im Elektronenmikroskop über den gesamten Querschnitt eine homogene Morphologie erkennen.

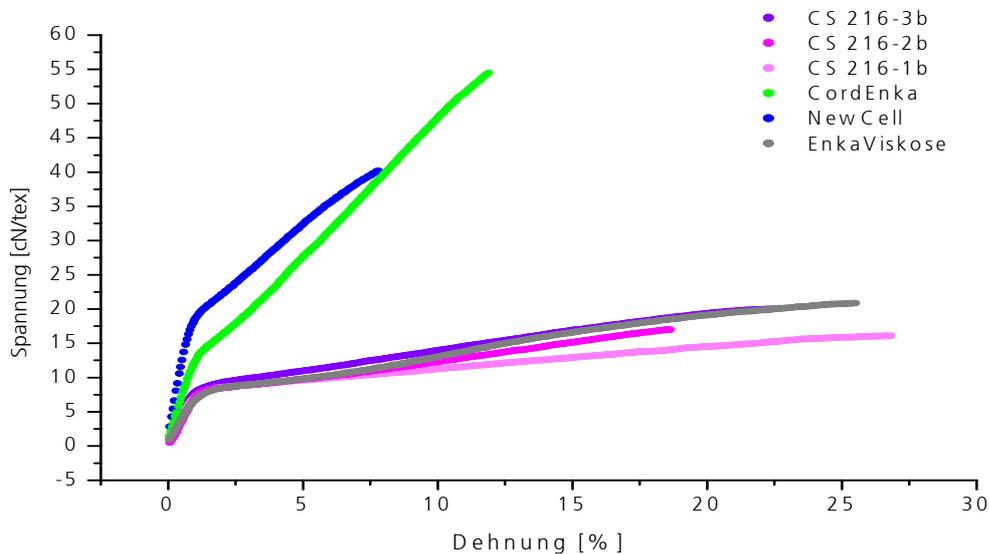


Abbildung 6.30:

Spannungs-Dehnungs-Diagramme verschiedener Cellulose regeneratfasern

Exemplarisch sind in Abbildung 6.30 die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der kommerziellen Viskosefasern, der NewCell-Faser sowie von drei unterschiedlich hoch gereckten Cellulosecarbamatfasern (CS216-1b, CS216-2b, CS216-3b) dargestellt. Die Regeneratfasern weisen im Dehnungsbereich zwischen 0% und 1% einen quasi-linearen Spannungsanstieg auf. Innerhalb dieses Bereiches läßt sich deshalb aus dem Quotienten der Spannungsänderung $\Delta\sigma$ und der Dehnungsänderung $\Delta\varepsilon$ der Elastizitätsmodul E (Anfangszugmodul) berechnen [74]. Für Cellulosefasern gilt ebenso wie für die meisten orientierten teilkristallinen Polymere dieser als Hooksches Gesetz bezeichnete Zusammenhang nur für sehr kleine Dehnungen, bei denen noch keine plastischen Verformungen auftreten. Ferner muß berücksichtigt werden, daß die Fasern mit einer kleinen Vorspannung geprüft wurden, die gewährleistet, daß es bei Prüfbeginn nicht zu einem Durchhängen der Faser kommt [75] (s. Kapitel 5.1.5).

Weiter geht aus Abbildung 6.30 hervor, daß CordEnka und NewCell vergleichsweise hohe Bruchspannungen (Festigkeiten) und vergleichsweise geringe Bruchdehnungen besitzen. Die hier untersuchten Cellulosecarbamatfasern und die EnkaViskose-Probe zeichnen sich durch geringere Bruchspannungen bei höheren

Bruchdehnungen aus. Die Verläufe der Spannungs-Dehnungs-Kurven von EnkaViskose und den untersuchten Cellulosecarbamatfasern sind sehr ähnlich, was auf ähnliche Orientierungs- und Ordnungszustände hindeutet.

Auch Lenz et. al. [76] interpretierten die Spannungs-Dehnungs-Kurven von Viskose-, Aminoxid- und Cellulosecarbamatfasern anhand der von ihnen bestimmten Orientierungsfaktoren. In Kapitel 6.2.3 wurde nachgewiesen, daß sich die in dieser Arbeit untersuchten Fasern besonders gut durch die Orientierung der amorphen Regionen charakterisieren lassen. Hiermit werden frühere Untersuchungen [77] bestätigt, welche die Bedeutung der Orientierung der Kettensegmente in den amorphen Bereichen (Amorphorientierung) für die mechanischen Eigenschaften von Regeneratfasern aufzeigen.

Unter der Annahme, daß die amorphen Regionen eine entscheidende Rolle bei der Kraftaufnahme in Faserrichtung haben, läßt sich das Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Celluloseregeneratfasern wie folgt interpretieren. Mit steigender Spannung setzt zunächst eine energieelastische Dehnung ein. Es ist vorstellbar, daß sich hier die Molekül- und Atomabstände der Ketten in den amorphen Bereichen vergrößern, da sie weniger H-Brückenbindungen besitzen als die dicht geordneten Kristallite. Diese „Kettenverlängerung“ wird sicher nicht nur durch das Aufbiegen von Bindungswinkeln, sondern auch durch ein Ausdrehen von Bindungswinkeln in den entsprechenden Kettensegmenten verursacht. Der bei ca. 2 % Dehnung zu beobachtende Fließpunkt kann darauf zurückgeführt werden, daß die H-Brücken in den amorphen Bereiche sich zu öffnen beginnen. Dies kann zur Folge haben, daß die Anzahl lasttragender Kettensegmente in den amorphen Bereichen geringer wird. Besitzt eine Faser wie z.B. CordEnka oder NewCell stark in Zugrichtung ausgerichtete nichtkristalline Bereiche, so werden sich diese nicht sehr stark dehnen lassen und somit viel Kraft aufnehmen können. Gering orientierte Kettensegmente in den nichtkristallinen Regionen von EnkaViskose oder von Cellulosecarbamatfasern werden sich bei Zugbelastung in Faserrichtung ausrichten und somit zu einer höheren Dehnung des Fasermaterials führen. Die geringeren Festigkeiten von EnkaViskose und der Cellulosecarbamatfasern ließen sich damit erklären, daß bei der Konformationsänderung der Kettensegmente verursacht durch die Dehn- und Ausrichtevorgänge in den amorphen Regionen die zwischenmolekularen Bindungen so stark reduziert werden, daß dies zu einem

Versagen der Faser führen kann. Bemerkenswert ist, daß sich kein Zusammenhang der mechanischen Charakteristika mit den ermittelten Kristallinitätswerten erkennen läßt [78]; die Ergebnisse sprechen dafür, daß die Dehnbarkeit der Fasern im wesentlichen von den nichtkristallinen Regionen bestimmt wird.

Abbildung 6.31 gestattet es, die ermittelten Bruchfestigkeitswerte, Bruchdehnungen und Anfangs-E-Moduli unterschiedlich hoch gereckter Cellulosecarbamatfasern zu vergleichen. Mit größer werdendem Reckfaktor nehmen Bruchfestigkeit und E-Modul zu, während die Bruchdehnung absinkt. Auch dies läßt sich analog der oben geschilderten Annahme erklären, daß höher gereckte und somit mehr in Faserrichtung liegende nichtkristalline Kettensegmente, aufgrund von mehr lasttragenden Ketten zu höheren Festigkeitswerten und niedrigeren Dehnungen führen. Da mit höherem Reckfaktor auch der E-Modul steigt, kann hieraus geschlossen werden, daß eine Erhöhung der Kettensegmentorientierung, die schon während des Herstellungsprozesses vorgenommen wird, auch zu höheren Moduli führt. Es sei angemerkt, daß die Erhöhung des Reckfaktors sicher nicht zu beliebig hohen Orientierungen führt, da auch im Herstellungsprozeß bei Überschreitung eines kritischen Reckgrades die Kettensegmente der nichtkristallinen Regionen abgleiten, abreißen und in Folge relaxieren können.

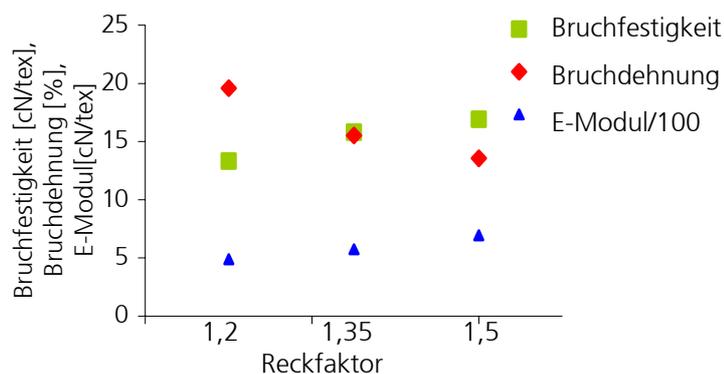


Abbildung 6.31: Bruchfestigkeit, Bruchdehnung und Elastizitätsmodul unterschiedlich hoch gereckter Cellulosecarbamatfasern

Abbildung 6.32 gibt die Orientierungsfaktoren unterschiedlich hoch gereckter Cellulosecarbamatfasern in Abhängigkeit von den ermittelten Bruchfestigkeitswerten wieder. Hier wird deutlich, daß stärker gereckte Proben mit höheren Orientierungsfaktoren auch höhere Bruchfestigkeiten haben.

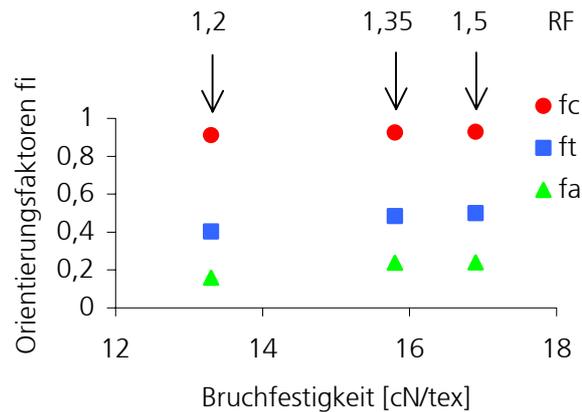


Abbildung 6.32: Orientierungsfaktoren unterschiedlich hoch gereckter Celluloseacetatfasern in Abhängigkeit von der ermittelten Bruchfestigkeit

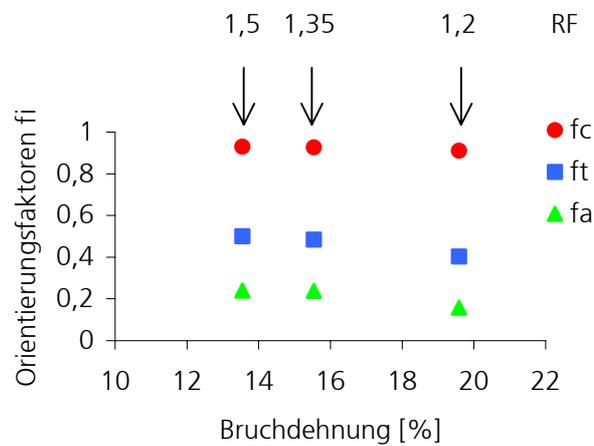


Abbildung 6.33: Orientierungsfaktoren unterschiedlich hoch gereckter Celluloseacetatfasern in Abhängigkeit von der ermittelten Bruchdehnung

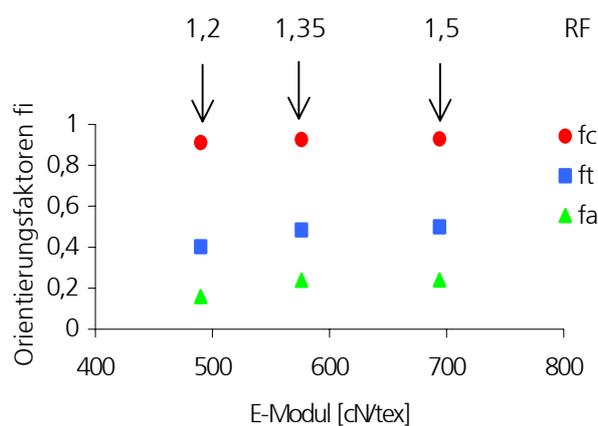


Abbildung 6.34: Orientierungsfaktoren unterschiedlich hoch gereckter Celluloseacetatfasern in Abhängigkeit von dem ermittelten E-Modul

Abbildung 6.33 erlaubt die Interpretation der Orientierungsfaktoren unterschiedlich hoch gereckter Celluloseacetatfasern in Abhängigkeit von den ermittelten

Bruchdehnungen. Die Faserprobe mit dem niedrigen Reckfaktor hat die höchste Dehnung, während die höher gereckten Proben geringere Dehnungen aufweisen. In Abbildung 6.34 sind die Orientierungsfaktoren von unterschiedlich hoch gereckten Cellulosecarbamatfasern in Abhängigkeit von dem ermittelten E-Modul aufgetragen worden. Es läßt sich erkennen, daß die Faserprobe mit dem höchstem Reckfaktor (1,5) bei hohen Orientierungsfaktoren auch den höchsten Modul besitzt.

6.4 Porencharakteristika

In den Abbildungen 6.35 bis 6.40 sind die REM-Aufnahmen der Kryobrüche einer unterschiedlich behandelten Cellulosecarbamatfaser (CS232-1) wiedergegeben.

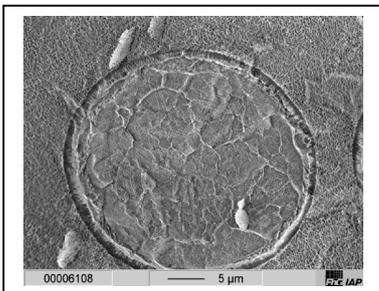


Abbildung 6.35:
Initialfeuchte
Cellulosecarbamatfaser
(niedrige Vergrößerung)

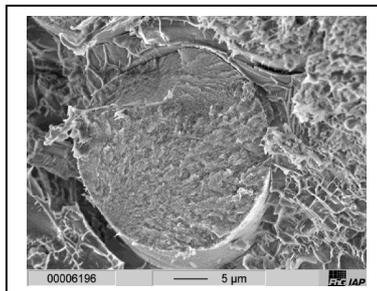


Abbildung 6.36:
An Luft getrocknete
Cellulosecarbamatfaser
(niedrige Vergrößerung)

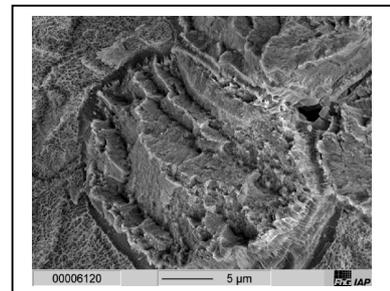


Abbildung 6.37:
Cellulosecarbamatfaser
nach
Lösemittelaustausch
(niedrige Vergrößerung)

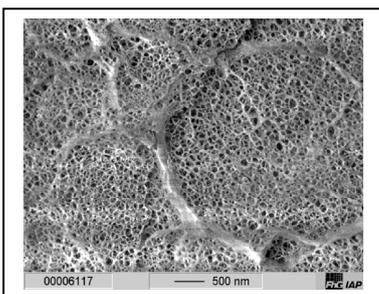


Abbildung 6.38:
Initialfeuchte
Cellulosecarbamatfaser
(hohe Vergrößerung)

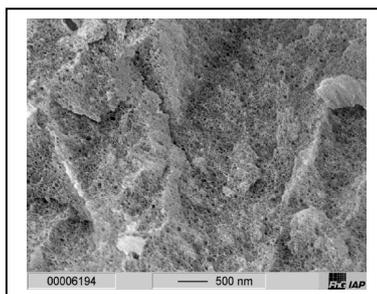


Abbildung 6.39:
An Luft getrocknete
Cellulosecarbamatfaser
(hohe Vergrößerung)

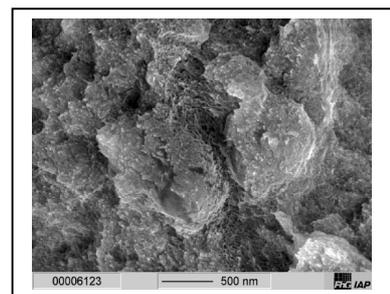


Abbildung 6.40:
Cellulosecarbamatfaser
nach
Lösemittelaustausch
(hohe Vergrößerung)

Die REM-Aufnahme der initialfeuchten Probe (Abbildung 6.38) läßt ein Porennetzwerk erkennen, dessen Poren einen mittleren Durchmesser von ca. 60 nm besitzen, während die an der Luft getrocknete Faserprobe (Abbildung 6.39) kleinere Poren aufweist, die einen Durchmesser von ca. 20 nm aufweisen [79]. Die

Aufnahme der durch einen Lösemittelaustausch getrockneten Cellulosecarbamatfaser gibt keinen Hinweis auf entsprechend große Poren (Abbildung 6.40). Hieraus kann geschlossen werden, daß das Porensystem von Cellulosecarbamatfasern stark von den Präparationsbedingungen beeinflusst werden kann. Weiterhin kann aus den EM-Aufnahmen der Abbildungen 6.38 und 6.39 auf eine inhomogene Verteilung der Porengröße geschlossen werden.

Mittlere Porenanteile w_v , mittlere Porendurchschußlängen l_v und spezifische Porenoberflächen O_{sp} , die mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelbeugung bestimmt wurden, sind in den Abbildungen 6.41 und 6.42 für eine Reihe von Cellulosecarbamatfasern (Cell/Alk) graphisch dargestellt. Für die im Materialprüflabor konditionierten Proben wird im Anhang C eine Fehlerbetrachtung durchgeführt.

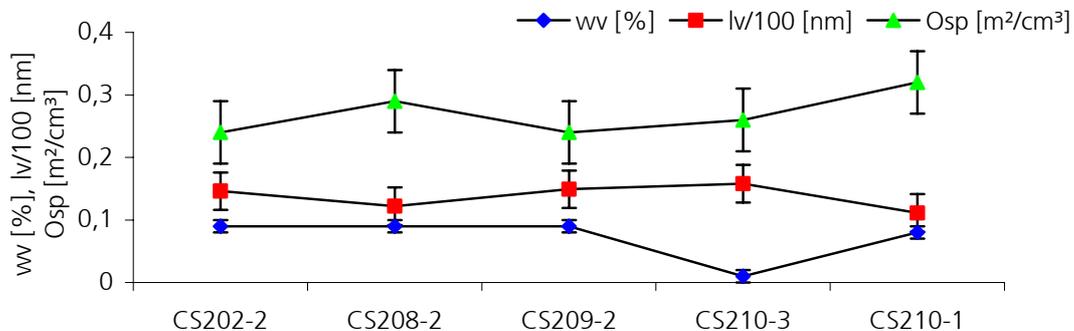


Abbildung 6.41:
Porencharakteristika ausgewählter Cellulosecarbamatfasern
nach drei Tagen Lagerung im Materialprüflabor

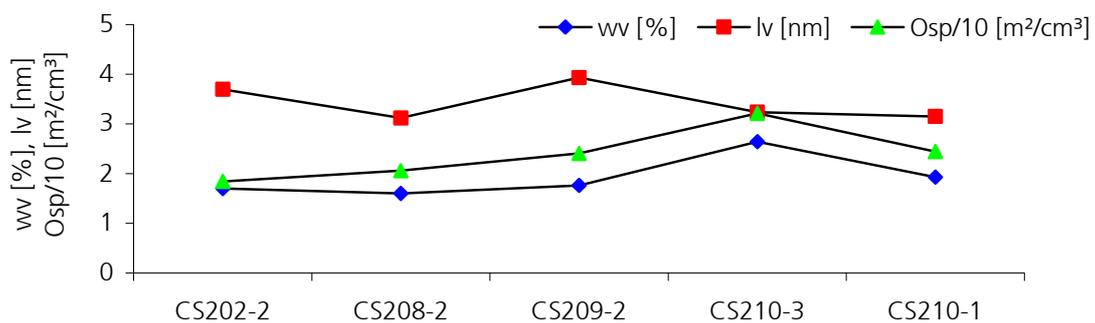


Abbildung 6.42:
Porencharakteristika ausgewählter Cellulosecarbamatfasern
nach einem Lösemittelaustausch

Abbildung 6.41 gibt die Porencharakteristika von Proben wieder, die vor der Untersuchung drei Tage lang unter Normalbedingungen im Materialprüflabor konditioniert wurden. Für die Proben wurden Porenanteile (w_v) zwischen 0,01 und 0,09% ermittelt. Diese lassen sich recht gut mit den von Schurz, Lenz und

Wrentschur ebenfalls mittels Röntgenkleinwinkelbeugung bestimmten Porenvolumenanteilen von Celluloseregeneratfasern in Einklang bringen (Werte zwischen 0,01 und 0,1%) [80]. Sehr niedrig ist der Porengehalt der Probe CS210-3, wofür keine Begründung gegeben werden kann. Die mittleren Porendurchschußlängen (l_v) der untersuchten Proben liegen zwischen 11,1 und 15,8 nm und die spezifischen Oberflächen (O_{sp}) zwischen 0,24 und 0,32 m²/cm³. Da die Werte nicht sehr stark variieren, sollen keine Rückschlüsse auf den Einfluß der Prozeßparameter auf die Porencharakteristika gezogen werden.

In Abbildung 6.42 sind die ermittelten Porencharakteristika von Cellulosecarbamatfasern dargestellt, die nach der Quellung in Wasser durch einen Lösemittelaustausch getrocknet wurden. Die Porenanteile liegen zwischen 1,6 und 2,6%. Die mittleren Porendurchschußlängen haben Werte zwischen 3,1 und 3,9 nm und die spezifischen Oberflächen zwischen 18,4 und 32,2 m²/cm³. Vergleicht man die ermittelten Porencharakteristika konditionierter Proben mit denen der in Wasser gequollenen und über einen Lösemittelaustausch getrockneten Faserproben, so zeichnet sich eine deutliche Änderung der Porenstruktur ab. Durch die Quellung der Fasern läßt sich der Porenanteil auf mehr als das 20fache erhöhen, während die mittleren Porendurchschußlängen auf ein Viertel absinken und die spezifischen Oberflächen mehr als den 70fachen Wert erreichen.

Abbildung 6.43 erlaubt einen Vergleich der Porencharakteristika von unterschiedlich hoch gereckten Cellulosecarbamatfasern, die nach dreitägiger Konditionierung unter Normalbedingungen untersucht wurden. Die ermittelten Porenanteile liegen zwischen 0,08 und 0,1%, die mittleren Porendurchschußlängen zwischen 7,1 und 9,2 nm und die spezifischen inneren Oberflächen zwischen 0,38 bis 0,59 m²/cm³. Es läßt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Reckfaktor und den Porencharakteristika herleiten.

In Abbildung 6.44 sind die ermittelten Porencharakteristika der unterschiedlich hoch gereckten Cellulosecarbamatfasern nach einem Lösemittelaustausch wiedergegeben. Die Porendurchschußlängen dieser Probenreihe liegen zwischen 3,16 und 4,99 nm, die Porenanteile zwischen 1,78 und 2,84% und die spezifischen inneren Oberflächen zwischen 22,52 und 34,69 m²/cm³. Während die Porendurchschußlängen keine Abhängigkeit vom Reckgrad aufweisen, werden mit zunehmendem Reckfaktor die Porenanteile und die spezifische innere Oberfläche kleiner.

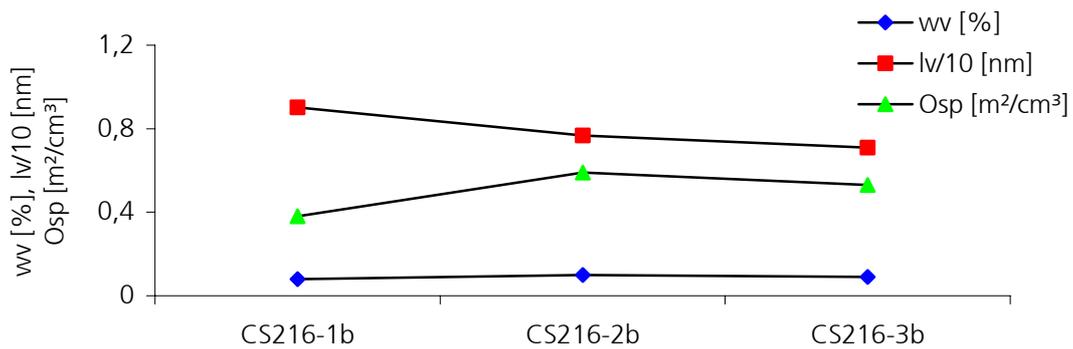


Abbildung 6.43: Porencharakteristika unterschiedlich hoch gereckter Cellulosecarbamatfasern nach Lagerung im Materialprüflabor

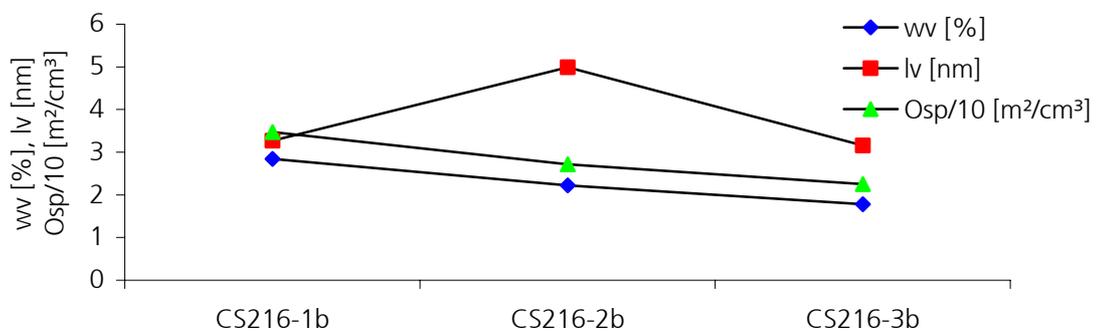


Abbildung 6.44: Porencharakteristika unterschiedlich hoch gereckter Cellulosecarbamatfasern nach Lösemittelaustausch

Anhand der Abbildungen 6.45 und 6.46 können die ermittelten Porencharakteristika der in dieser Arbeit untersuchten Faserproben verglichen werden. Alle dargestellten Ergebnisse basieren auf Messungen an Faserproben, die unter gleichen Bedingungen im Materialprüflabor konditioniert wurden. Es wurden Porenanteile zwischen 0,08 und 0,36%, mittlere Porendurchschußlängen von 4,8 bis 27,3 nm und spezifische Oberflächen von 0,12 bis 2,25 m²/cm³ ermittelt.

Aus Abbildung 6.45 gewinnt man den Eindruck, daß die mittlere Porendurchschußlänge und die spezifische innere Oberfläche in reziproker Beziehung zueinander stehen. Wird eine große Porendurchschußlänge bestimmt, so ergibt sich eine kleine spezifische Oberfläche und umgekehrt.

Mit großer Vorsicht sollen die folgenden Zusammenhänge genannt werden.

- Eine Erhöhung der Spinnengeschwindigkeit führt zu einer geringeren spezifischen Oberfläche (Proben CS109-1 und CS109-2).

- Eine Erhöhung der Temperatur des Zersetzungsbades ruft geringere mittlere Porendurchschußlängen hervor. Diese Aussage bestätigt die Schlußfolgerung der vorherigen Kapitel, daß auch das Zersetzungsbad noch einen signifikanten Einfluß auf den Strukturbildungsprozeß hat (CS113-2 und CS113-5).

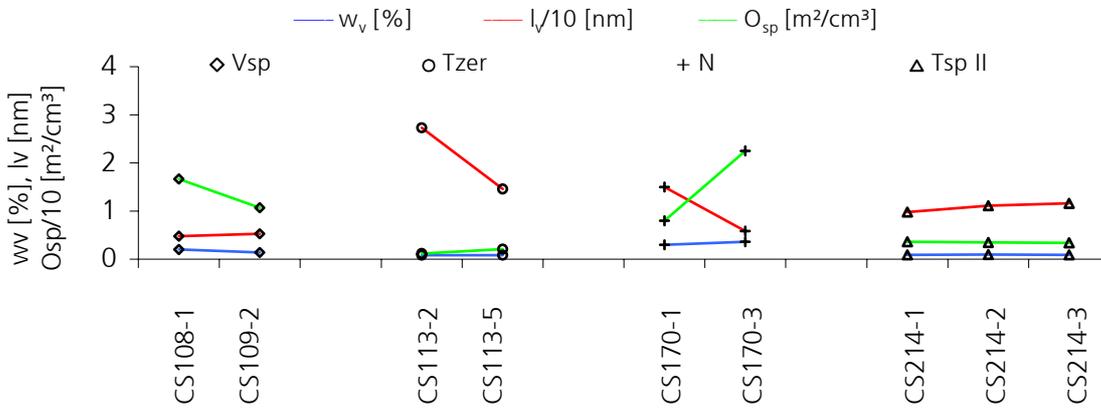


Abbildung 6.45: Porencharakteristika von untersuchten Cellulosecarbamatfasern

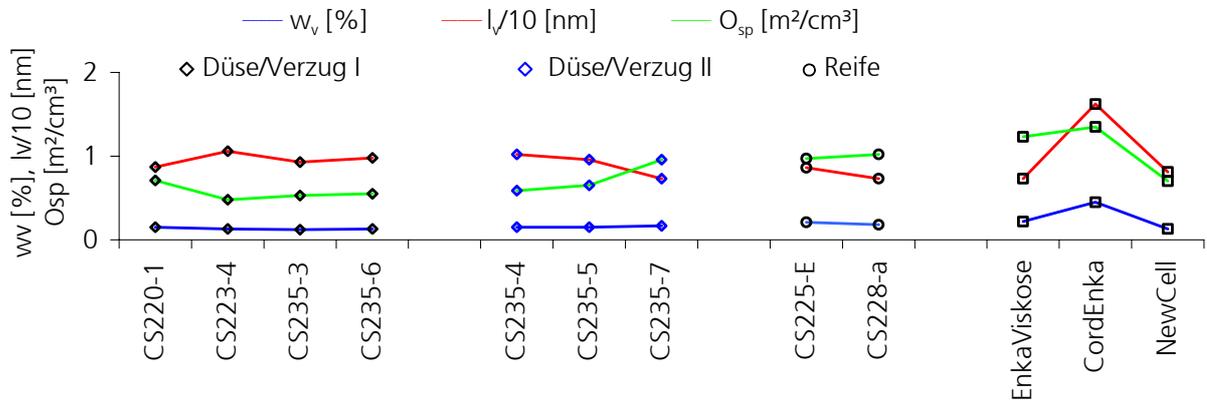


Abbildung 6.46: Porencharakteristika von untersuchten Celluloseregeneratfasern

- Ferner läßt sich darauf schließen, daß der Carbamatgehalt einen erheblichen Einfluß auf die Struktur des Porensystems hat. Im Vergleich zur nicht regenerierten Probe zeichnet sich bei der fast vollständig regenerierten Probe eine starke Abnahme der mittleren Porendurchschußlänge ab, wobei die spezifische Oberfläche deutlich zunimmt (Proben CS1703 und CS170-1). Dies ist sicher von großer Bedeutung im Hinblick auf das Färbeverhalten der Cellulosecarbamatfasern.

- Eine Änderung der Porenstruktur durch die Variation der Temperatur des Spinnbades kann nicht erkannt werden (Proben CS214-1, CS214-2 und CS214-3).

- Die Variation der Düsengeometrie sowie durch Änderung des Spinnverzuges beeinflusst kaum die Porencharakteristika (Proben CS220-1, CS223-4, CS253-3 und CS235-6).
- Ebenso hat die Reife der Spinnlösung und somit auch die Geschwindigkeit der Koagulation im Bereich der hier eingestellten Reifezahlen keine Auswirkung auf das Porensystem (CS225-E und CS228-a).

Die ermittelten Porencharakteristika von EnkaViskose und von NewCell liegen im Wertebereich der untersuchten Cellulosecarbamatfasern. Für CordEnka wird der größte Porenanteil sowie eine vergleichsweise große mittlere Porendurchschußlänge und eine große spezifische Oberfläche ermittelt.

6.5 Quellverhalten

In den Abbildungen 6.47 bis 6.50 sind die Punktfokusaufnahmen verschiedener orientierter, trockener Faserproben wiedergegeben. Die Beugungsbilder sind sehr diffus und weisen eine höhere Intensität auf dem Äquator als auf dem Meridian auf. Während die Intensitätsverteilungen von CordEnka und EnkaViskose elliptisch erscheinen, lassen sich bei den Aufnahmen von NewCell und Cellulosecarbamat einem Kleeblatt gleichende äquatoriale und meridionale Intensitätsverteilungen erkennen. Hieraus ist zu schließen, daß die streuenden Objekte in meridionaler Richtung ausgedehnter sind als in äquatorialer Richtung. Dies können beispielsweise in Faserrichtung liegende Hohlräume sein.

Anhand der Abbildungen 6.51 bis 6.54 können die Beugungsbilder der gequollenen und im Probenraum der Röntgenanlage getrockneten Faserproben diskutiert werden. Vor allem die Beugungsbilder von CordEnka (Abbildung 6.51) und von CS188-6 (Abbildung 6.54) zeigen nur schwache Beugungserscheinungen bei kleinen Winkeln. Somit liegen die streuenden Objekte zwar noch längs und quer zur Faserachse, zeigen jedoch nur noch geringe Unterschiede in ihren meridionalen und äquatorialen Dimensionen. Das Beugungsbild der mit Natronlauge behandelten EnkaViskose (Abbildung 6.52) weist im Vergleich zum Beugungsbild der unbehandelten Probe (Abbildung 6.48) besser lokalisierbare meridionale und äquatoriale Intensitätsverteilungen auf. Werden die in den Abbildungen 6.49 und 6.53 wiedergegebenen Beugungsbilder von NewCell verglichen, so läßt sich zwischen der unbehandelten und der mit Lauge behandelten Faser kein auffälliger Unterschied feststellen.

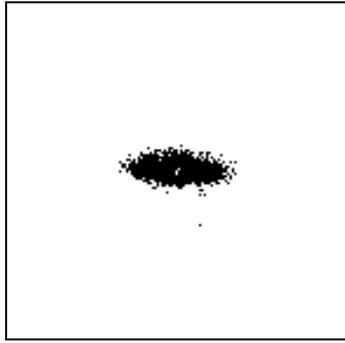


Abbildung 6.47:
CordEnka

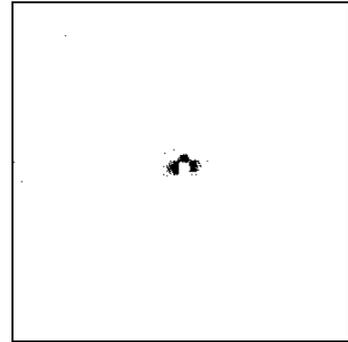


Abbildung 6.51:
CordEnka, 1h, 3% NaOH

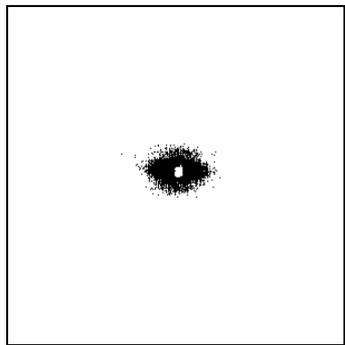


Abbildung 6.48:
EnkaViskose

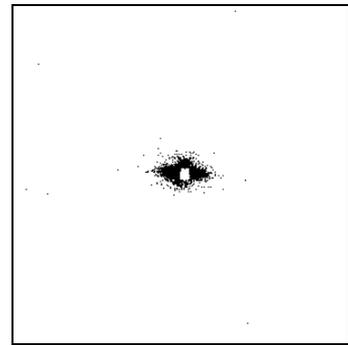


Abbildung 6.52:
EnkaViskose, 1h, 3% NaOH

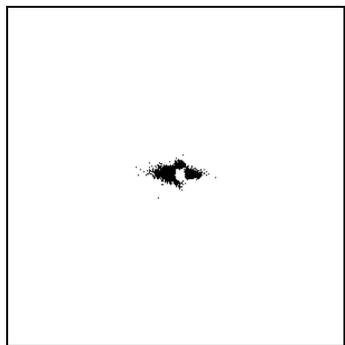


Abbildung 6.49:
NewCell

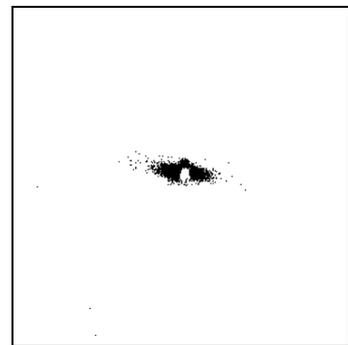


Abbildung 6.53:
NewCell, 1h, 3% NaOH

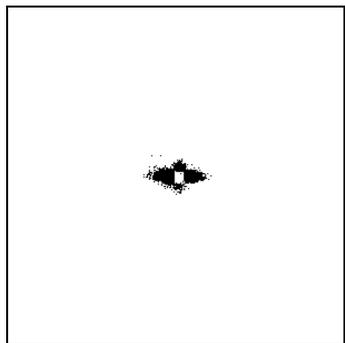


Abbildung 6.50:
CS188-6

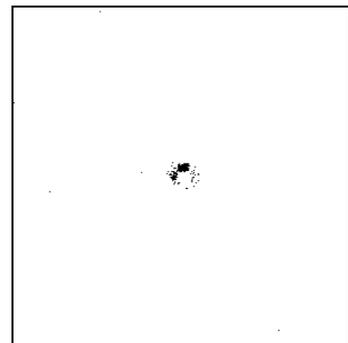


Abbildung 6.54:
CS188-6, 1h, 3% NaOH

Die bisher betrachteten Beugungsbilder sollen im weiteren nicht auf Elektronendichteschwankungen zwischen den amorphen und kristallinen Faserbereichen zurückgeführt werden; nach Porod [81] können diese auch als Folge des Elektronendichteunterschieds zwischen eingeschlossenen Poren und der Cellulosematrix diskutiert werden. Dies würde heißen, daß sich große Poren durch Streuintensität bei kleinen Winkeln und kleinere Poren durch Streuintensität bei größeren Winkeln charakterisieren lassen. Es kann somit angenommen werden, daß die betrachteten Beugungsbilder eine Superposition der Streubilder von unterschiedlich langen bzw. unterschiedlich breiten Poren darstellen. Die in Kapitel 5.2.6 geschilderte Beobachtung, daß gequollene Faserproben im nassen Zustand stark ausgedehnte äquatoriale Reflexe zeigen, könnte folglich auch durch das Aufquellen von kleinen Poren entlang der Faserachse erklärt werden. Diese Poren müßten vor der Quellung so klein gewesen sein, daß sie im Kleinwinkelbereich nicht sichtbar waren. Die beobachtete Abnahme der äquatorialen Intensitätsverteilung während der Trocknung im Probenraum läßt darauf schließen, daß diese Poren dabei kollabieren.

6.6 Strukturänderungen infolge von Mahl- und Wärmebehandlungen

Die in der Mühle gemahlene Proben ließen schon mit bloßem Auge sehr uneinheitliche Faserstücke mit Längen von weniger als 1 mm bis zu ca. 3 mm erkennen. Vor allem die Faserproben von CordEnka und EnkaViskose zeichneten sich nach dem Mahlvorgang durch bräunliche Verfärbungen aus. Nach dem Mahlvorgang von EnkaViskose war das Werkzeug der Mühle so warm, daß es nicht mit der Hand berührt werden konnte.

Insbesondere bei Fasern, die nach dem Aminoxid-Verfahren hergestellt werden, ist die Neigung zum Fibrillieren bekannt; daher werden zunächst die Bruchflächen von NewCell und der Cellulosecarbamatfaser CS109-2 mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes betrachtet (vgl. Abbildung 6.28). Werden die Bruchoberflächen der gemahlene und der kryogebrochene Cellulosecarbamatfaser miteinander verglichen, so zeigen sich bezüglich der Bruchmorphologie folgende Unterschiede (Abbildung 6.55 und 6.56). Während das Bruchbild der in der Mühle zerschlagenen Faser eine runde, stumpfe Oberfläche erkennen läßt, weist der Kryobruch eine stufenförmige, spröde Bruchoberfläche auf. Aus dieser Beobachtung kann

geschlossen werden, daß die Cellulosecarbamatfaser in der Mühle mehr gequetscht als zerrissen oder geschnitten wird.

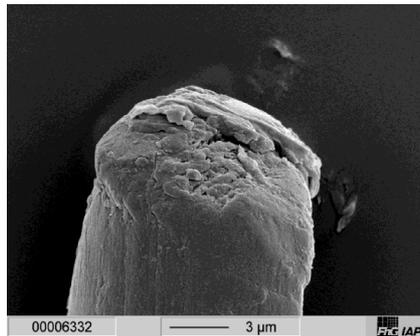


Abbildung 6.55:
REM-Aufnahme der Cellulose-
carbamatfaser CS109-2 nach
Mahlen in der Mühle (0,5 mm)

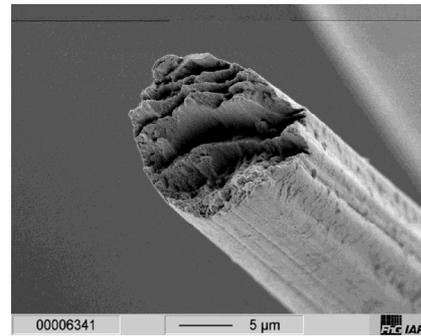


Abbildung 6.56:
REM-Aufnahme der Cellulose-
carbamatfaser CS109-2 nach
einem Kryobruch

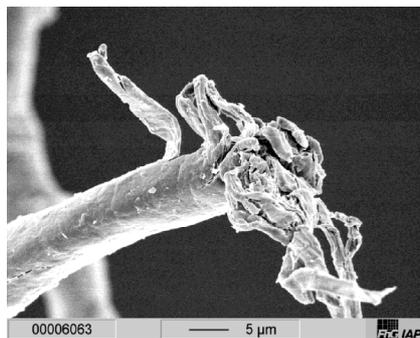


Abbildung 6.57:
REM-Aufnahme von NewCell
nach Mahlen in der Mühle
(0,5 mm)

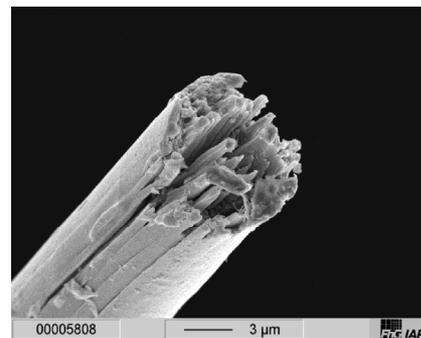


Abbildung 6.58:
REM-Aufnahme von NewCell
nach einem Kryobruch

Die in den Abbildungen 6.57 und 6.58 dargestellten Bruchbilder von gemahlenem bzw. kryogebrochenem NewCell lassen eine Fibrillierung erkennen, wobei bei den gemahlenen Fasern die Fibrillen zu längeren Fransen entartet sind.

In Abbildung 6.59 sind die mit dem Diffraktometer aufgenommenen $\Theta/2\Theta$ -Streukurven von unterschiedlichen Celluloseregeneratfasern wiedergegeben, die in der Mühle mit einer Siebgröße von 0,5 mm gemahlen wurden. Sowohl die Faser CS216-1b als auch die Faser CS193-2 weist das für Cellulose II charakteristische Beugungsbild auf. Bemerkenswert ist, daß das Beugungsbild von EnkaViskose, das bei ca. $2\Theta=12^\circ$ eine schwache (1-10)-Interferenz erkennen läßt, bei 2Θ ca. 15° ein zusätzliches Intensitätsmaximum besitzt. Ferner hat sich das Intensitätsverhältnis der (110)- und (002)-Interferenzen (2Θ ca. 20° bzw. 21°) verändert. Auch

CordEnka und NewCell haben bei 2Θ ca. 15° ansatzweise einen zusätzlichen Peak; ihre (110)- und (020)-Interferenzen besitzen annähernd gleiche Intensität.

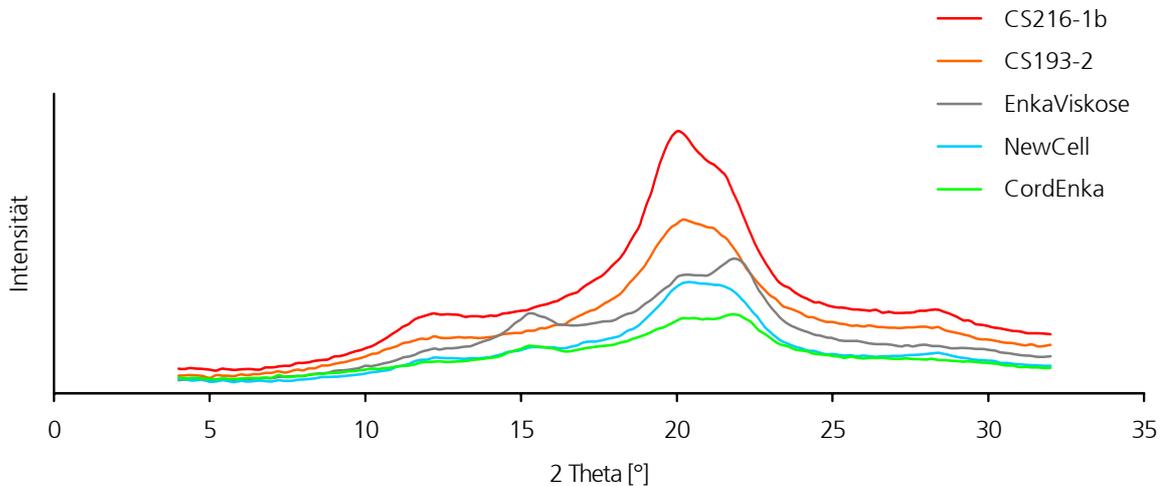


Abbildung 6.59:
Röntgenweitwinkel-Streukurven von in der Mühle gemahlene
Celluloseregeneratfasern, Lochgröße des Ringsiebs 0,5 mm

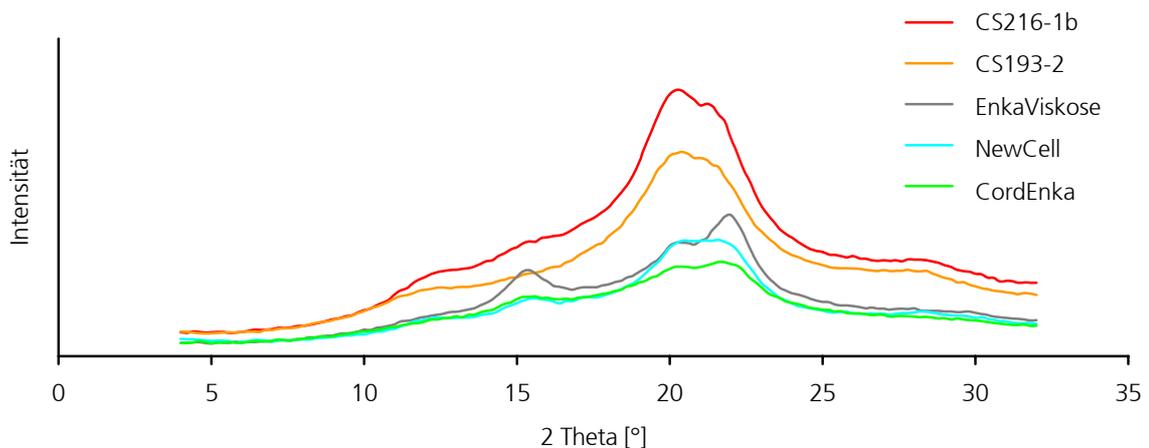


Abbildung 6.60:
Röntgenweitwinkel-Streukurven von in der Mühle gemahlene
Celluloseregeneratfasern, Lochgröße des Ringsiebs 0,08 mm

In Abbildung 6.60 sind die Streukurven von Regeneratfasern dargestellt, die in der Mühle mit einem Sieb der Lochgröße von 0,08 mm gemahlen wurden. Alle untersuchten gemahlene Cellulosecarbamatfasern mit Ausnahme von CS193-2 lassen bei 2Θ ca. 15° den für Cellulose II untypischen Peak erkennen. Die Intensität der (1-10)-Interferenz wird ebenso wie die des (110)-Peaks schwächer. EnkaViskose weist wieder bei 2Θ ca. 15° einen relativ intensiven Peak auf; weiterhin verschiebt sich das Intensitätsmaximum der (020)-Interferenz in Richtung höherer 2Θ -Winkellagen.

Die mitgeteilten Beobachtungen lassen vermuten, daß durch das Mahlen in der Mühle eine Strukturänderung der Fasern als Folge einer beträchtlichen Erwärmung durch das Mahlwerkzeug hervorgerufen wird. Kristallstrukturen, die zur Interpretation der Streukurven in Frage kommen, sind Cellulose I bzw. IV.

Cellulose IV kann durch Strukturmodifikation von Cellulose I oder Cellulose II entstehen, die durch Wärmebehandlung herbeigeführt wird [82,83]. Die Zuordnung eines Streubildes zur Cellulose IV lediglich anhand des Peaks bei 2θ ca. 15° ist allerdings insofern problematisch, als daß auch Cellulose I-Proben mit geringer Ordnung bei 15° einen breiten Peak aufweisen; dieser entsteht durch die Superposition zweier für Cellulose I charakteristischer Interferenzen. Da besonders in Planfilmaufnahmen das Beugungsbild von Cellulose IV sehr dem der Cellulose I ähnelt, führte dies anfangs zu der Annahme, es läge nach einer Wärmebehandlung eine ungeordnete Cellulose I-Modifikation vor [84]. Neben der starken Intensität der (020)-Interferenz und des schwachen (110)-Reflexes zeigt sich insbesondere bei Viskose [83] bei 2θ ca. $15,5^\circ$ der für Cellulose IV charakteristische Peak. Eine umfassende Strukturbeschreibung der Cellulose IV-Modifikation wurde von Zugenmaier vorgenommen [21].

Um die Annahme zu überprüfen, ob hier Cellulose IV vorliegt, und um thermisch induzierte Strukturunterschiede der untersuchten Regeneratfasern aufzuzeigen, wurden eine Reihe von Faserproben einer Wärmebehandlung unterzogen. Aus der Literatur ist bekannt, daß die Anleitungen, um Cellulose IV herzustellen, einen weiten Temperaturbereich (130°C bis 280°C) sowie unterschiedliche Vor- und Nachbehandlungen beschreiben [21,83,85].

In Abbildung 6.61 sind die Streukurven von Regeneratfasern, die in Glycerin auf ca. 180°C erwärmt wurden, wiedergegeben. Im 2θ -Winkelbereich von 12° bis 20° lassen sich mehrere sich überlagernde Interferenzmaxima vermuten. Bei der Cellulosecarbamatfaser und CordEnka scheinen die Intensitäten der (110)- und (020)-Interferenzen annähernd gleich stark zu sein; bei EnkaViskose und NewCell sind die (110)-Reflexe etwas intensiver ausgeprägt. Die erhaltenen Streukurven lassen nicht eindeutig auf das Vorhandensein der Cellulose IV-Modifikation schließen.

In Abbildung 6.62 sind die Streukurven der untersuchten Regeneratfasern dargestellt, die eine Stunde bei ca. 280°C in Glycerin wärmebehandelt wurden.

Alle Proben weisen bei $2\Theta = 12^\circ$ den von den (1-10)-Ebenen herrührenden Peak auf. Der hier diskutierte Peak bei ca. 15° ist bei allen untersuchten Faserproben zu erkennen, bei NewCell nur schwach ausgeprägt; hinzu kommt bei $2\Theta = 17^\circ$ eine weitere schwache Interferenz, die bei allen Proben erkennbar ist. Während sich bei Cellulosecarbamatfasern, CordEnka und EnkaViskose ein schwacher (110)- und ein stärkerer (020)-Peak erkennen läßt, liegen diese Interferenzen bei NewCell mit annähernd gleicher Intensität vor. Offenbar verändert sich die kristalline Struktur von NewCell durch die thermische Behandlung am wenigsten von allen untersuchten Celluloseregeneratfasern.

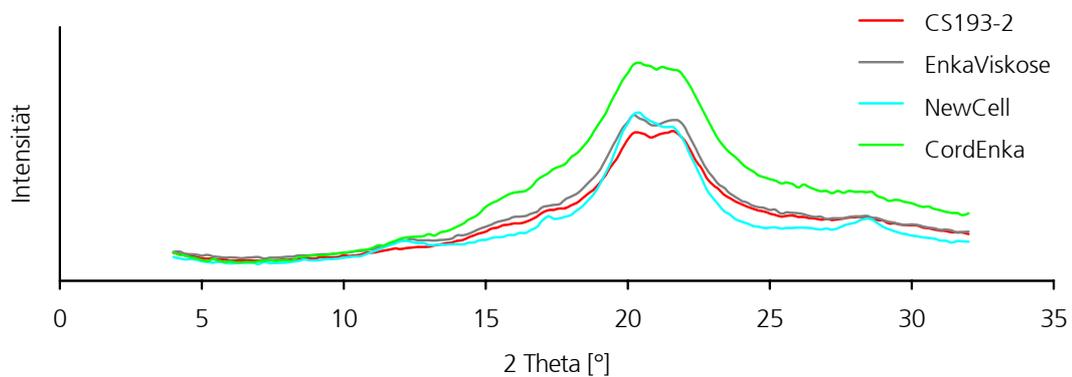


Abbildung 6.61: Röntgenweitwinkel-Streukurven wärmebehandelter Celluloseregeneratfasern, 5 min, 180°C

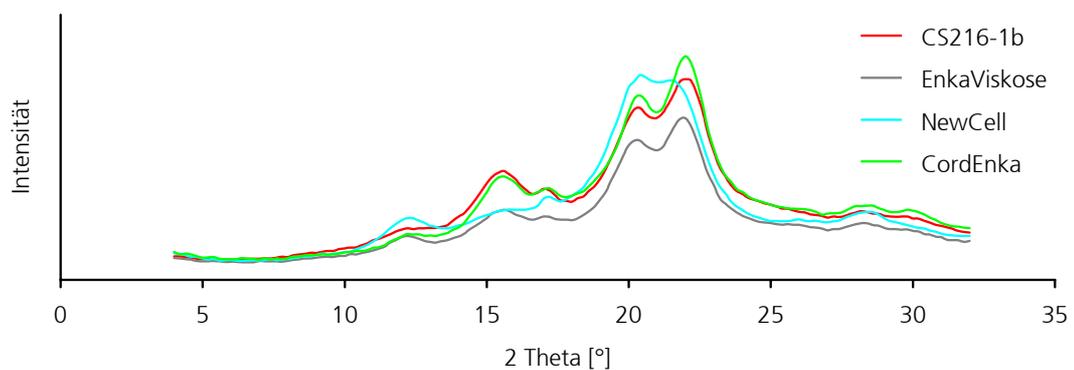


Abbildung 6.62: Röntgenweitwinkel-Streukurven wärmebehandelter Celluloseregeneratfasern, 1 h, 280°C

Auch bei den thermisch behandelten Proben läßt die Interferenz bei 2Θ ca. 15° das Vorliegen von Cellulose IV vermuten; dagegen spricht jedoch die Beobachtung der bei ca. 17° liegenden Interferenz, da diese in der vorliegenden Literatur noch nicht erwähnt wurde. In einer neueren Arbeit [86], die sich mit dem thermischen Abbau von Cellulose beschäftigt, wird bei Temperaturen ab 220°C die Abspaltung von Wasser diskutiert. Demnach soll durch die Eliminierung von H_2O an den C2- und

C3-Atomen des Glukoseringes (siehe Abbildung 2.1) eine Reaktion einsetzen, die sowohl im, als auch am Cellulose ring die Bildung von Doppelbindungen hervorruft (Die Aussagen stützen sich auf Ergebnisse der Kalorimetrie und der Infrarotspektroskopie, Röntgen-Strukturuntersuchungen beinhaltet die genannte Arbeit nicht). Auch wenn sich die π -Bindungen nur partiell bilden, ist anzunehmen, daß sie das Cellulose II-Gitter nicht nur verzerren, sondern auch zum Abbau des Polymerisationsgrades (DP) führen. Um zu untersuchen, ob die thermisch behandelten Proben noch aus Cellulose bestehen, wurden im IAP DP-Bestimmungen nach dem Cuoxamverfahren [87] durchgeführt. Für die thermisch unbehandelte Probe CS188-6 wurde ein DP von 242, für die fünf Minuten bei 180°C gehaltene Probe ein DP von 244 und für die eine Stunde bei 280°C thermisch behandelte Probe ein DP von 54 ermittelt. Dies hat zur Folge, daß die in Abbildung 6.62 wiedergegebenen Streukurven und der bei 2θ ca. 17° beobachtete Peak nicht mehr bindend als cellulosecharakteristisch diskutiert werden können.

Das im Anhang B kurz diskutierte NMR-Spektrum der thermisch behandelten Probe CS188-6 läßt nach einer einstündigen Behandlungsdauer der Probe bei 280°C zwar eine Strukturänderung (Zunahmen der Kristallinität) vermuten, weist jedoch immer noch für Cellulose II charakteristische Linien auf.

Im folgenden soll noch einmal auf die gemahlene Faserproben eingegangen werden (Abbildungen 6.59 und 6.60). Es fällt auf, daß die integralen Flächen unter den Beugungskurven bei den Cellulosecarbamatfasern größer sind als bei den anderen untersuchten Regeneratfasern, was auf eine höhere Kristallinität hinweist (siehe auch Kapitel 6.2.1) Es stellt sich die Frage, warum die kristalline Struktur der Cellulosecarbamatfasern beim Mahlprozeß weniger zerstört wird. Zur Beantwortung dieser Frage sollen die in Abbildung 6.63 dargestellten Streukurven der unterschiedlich behandelten Cellulosecarbamatfaser CS188-4 diskutiert werden.

Zunächst wird die Streukurve der mit der Hand mit Hilfe einer Schere klein geschnittenen Probe (blau) mit den Streukurven der in der Mühle isotropisierten Proben (beide grün) verglichen. Da die grünen Kurven flacher als die blaue Kurve sind, scheint der Mahlprozeß die Kristallinität zu verringern; weiter erscheinen die (110)- und der (002)-Interferenzen der in der Mühle zerkleinerten Proben mit annähernd gleicher Intensität. Ferner sinkt mit kleiner werdender Lochgröße des

Ringsiebs der Mühle auch die Kristallinität. In die Untersuchungen werden weitere Proben einbezogen, die jeweils 5 Minuten bei 180 bzw. 210°C getempert wurden (violett). Der Einfluß auf die Struktur scheint im gewählten Temperaturbereich minimal zu sein. Durch eine einstündige Wärmebehandlung bei nochmals erhöhter Temperatur (280°C) wird das der Cellulose IV ähnliche Beugungsbild hervorgerufen (rot). Da diese Beugungskurve den in Abbildung 6.60 wiedergegebenen Beugungskurven von CordEnka, EnkaViskose und NewCell ähnelt, könnte geschlossen werden, daß die Vergleichsproben beim Zerkleinern in der Mühle stärkerer thermischer Belastung ausgesetzt werden. Dies kann zunächst auf die vergleichsweise hohen Werte der Bruchfestigkeit und des E-Moduls von CordEnka und NewCell zurückgeführt werden (siehe auch Kapitel 6.3). Da sich jedoch auch die Struktur von EnkaViskose durch den Mahlprozeß merklich ändert, die mechanischen Kennwerte von EnkaViskose und Cellulosecarbamatfasern jedoch sehr ähnlich sind, wird die Hauptursache eher im spröden Bruchverhalten der Carbamatfasern liegen (vgl. Abbildung 6.28).

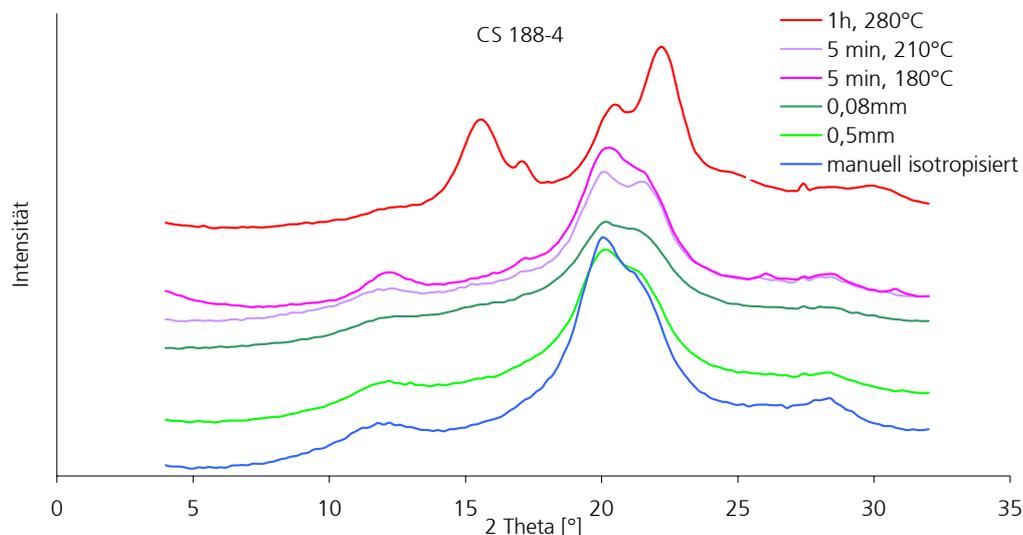


Abbildung 6.63: Streukurven von thermisch unterschiedlich behandelten Cellulosecarbamatfasern CS188-4

Abbildung 6.64 gestattet, einen Vergleich der ermittelten Kristallinität unterschiedlich behandelter Regeneratfasern vorzunehmen.

Die Kristallinitäten der Cellulosecarbamatfasern (CS193-2, CS188-4 und CS216-1b) sind auch nach dem Zerkleinern in der Mühle niedriger als die der kommerziellen Fasern. Die Kristallinitäten der Proben, die in der Mühle zerkleinert wurden, sind geringer als die der Proben, die mit der Hand manuell isotropisiert wurden; mit

kleiner werdender Lochgröße des Siebes, d.h. stärker werdender mechanischer Beanspruchung der Fasern, wird die Kristallinität noch weiter abgesenkt. Offenbar zerstört der Zerkleinerungsprozeß der Fasern in der verwendeten Mühle Teile der Kristallite, so daß von einer derartigen mechanischen Behandlung abgesehen werden sollte. Weiter läßt sich Abbildung 6.64 entnehmen, daß die Kristallinität durch eine Wärmebehandlung der Fasern von fünf Minuten bei 180°C (T) im Vergleich zu den thermisch und mechanisch unbehandelten Faserproben erhöht ist. Auch dies ließe sich, ähnlich wie in Kapitel 6.2.1 und 6.2.2 diskutiert, durch eine Nachkristallisation erklären.

Die eben geschilderten Änderungen der Kristallinität infolge unterschiedlicher Probenbehandlungen läßt sich auch an den im Anhang B betrachteten NMR-Spektren aufzeigen.

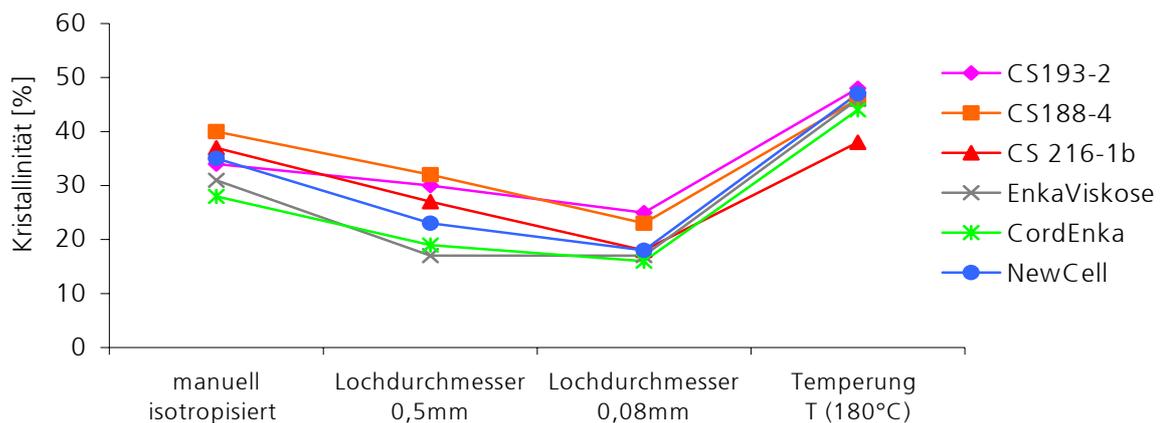


Abbildung 6.64: Kristallinitätsgrade unterschiedlich behandelte Celluloseregeneratfasern

Für die bei 180°C wärmebehandelten Proben CS188-4 und CordEnka wurde der Orientierungsfaktor der kristallinen Bereiche f_c ermittelt. Bei CS188-4 sank die Orientierung nach der Wärmebehandlung von 0,934 auf 0,832, bei CordEnka von 0,943 auf 0,873. Es kommt also zu einer Desorientierung der Kristallite, möglicherweise verbunden mit einer Schrumpfung der Fasern.

7. Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen Röntgen-Strukturuntersuchungen an Celluloseregeneratfasern. Hauptsächlich wurden Fasern untersucht, die mit dem umweltfreundlichen CarbaCell-Prozeß hergestellt wurden. Aufgabe war es, die Struktur dieser neuartigen Cellulosecarbamatfasern in Abhängigkeit von der Variation der Prozeßparameter zu charakterisieren sowie Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzuzeigen. Weiter wurden Quellversuche durchgeführt und Strukturänderungen infolge von Mahl- und Wärmebehandlungen untersucht.

Zu Vergleichszwecken wurden Proben der Regeneratfasern CordEnka, EnkaViskose und NewCell mit in die Untersuchungen eingebunden.

Neben Röntgenweitwinkel- und Röntgenkleinwinkelmessungen wurden ergänzende Untersuchungen mittels Zugversuch, Licht- und Elektronenmikroskopie sowie ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Deutung der Meßergebnisse herangezogen.

Auf den Planfilmaufnahmen konnten die charakteristischen intensitätsstarken Röntgenweitwinkelreflexe indiziert werden. Die Winkellagen der gefundenen Reflexe zeigen an, daß alle untersuchten unbehandelten Faserproben der Cellulosemodifikation des Typs II zuzuordnen sind. Auch der aus der Literatur bekannte Blättcheneffekt konnte bei den Cellulosecarbamatfäden nachgewiesen werden.

Über Röntgenweitwinkeluntersuchungen wurden die Kristallinität und die Kristallitdimensionen der Proben ermittelt. Die Kristallinität der Cellulosecarbamatfasern kann in Abhängigkeit von den variierten Prozeßparametern zwischen 34% und 45% eingestellt werden. Vor allem die Reife der Spinnlösung und der Cellulosecarbamatgehalt in den Fasern haben einen großen Einfluß auf die Kristallinität. Für die Vergleichsfasern CordEnka wurde eine geringere Kristallinität von 28%, für EnkaViskose von 31% und für NewCell von 35% bestimmt.

Die mittlere Kristallitgröße senkrecht zur (1-10)-Ebene ist bei den Cellulosecarbamatfasern etwas kleiner als bei den Vergleichsproben; die Kristallitgröße senkrecht zur (110)-Ebene fällt in der Regel etwas größer aus. Die Kristallitdimensionen in Faserrichtung der Cellulosecarbamatfasern sind, verglichen mit denen der Viskosefasern, etwas größer. NewCell hingegen weist deutlich größere Kristallitdimensionen in Faserrichtung als alle anderen untersuchten Fasern auf.

Die Orientierung der kristallinen Bereiche wird verhältnismäßig geringfügig durch die Variation der Prozeßparameter beeinflusst. Dagegen reagiert die Orientierung der Kettensegmente in den amorphen Regionen sehr sensibel auf Änderungen im Herstellungsprozeß. Die Orientierung der amorphen Bereiche ist bei den CordEnka- und NewCellfasern signifikant höher als bei EnkaViskose und den in dieser Arbeit untersuchten Cellulosecarbamatfasern.

An Faserproben, die unterschiedlich stark gereckt wurden, wurde mit steigendem Reckfaktor eine Zunahme der Kristallinität und des Kristallitwachstum sowie ein Anstieg der Orientierung ermittelt.

Weiter wurden Zusammenhänge zwischen den röntgenographisch ermittelten Strukturcharakteristika und den mechanischen Kennwerten der Cellulose-regeneratfasern aufgezeigt. Die gefundenen Ergebnisse sprechen dafür, daß die mechanischen Eigenschaften im wesentlichen von den Kettensegmenten in den nichtkristallinen Regionen beeinflusst werden. Die mechanischen Kennwerte der betrachteten Cellulosecarbamatfasern gleichen denen von EnkaViskose.

Bei der Charakterisierung der Porenstruktur mittels Röntgenkleinwinkelbeugung wurde festgestellt, daß die Luftfeuchtigkeit während der Lagerung der Proben einen großen Einfluß auf die Ergebnisse hat. Daher wurden die Porenstrukturen ausgewählter Proben nach Lagerung unter konstanten klimatischen Bedingungen, sowie nach einem Lösemittelaustausch ermittelt. Ergänzende Untersuchungen wurden am Rasterelektronenmikroskop durchgeführt.

Nachträgliche Quellung der Fasern führt zu Punktfokusaufnahmen mit weiten meridionalen Intensitätsverteilungen, die beim Trocknen wieder schmaler werden. Die Aufnahmen wurden hinsichtlich einer Änderung der Porenstruktur interpretiert. Mahlbehandlungen der Fasern ergaben, daß durch den Mahlprozeß die Kristallinität der Proben abnimmt. Wärmebehandlungen führten zu veränderten Röntgenbeugungsbildern und zu veränderten NMR-Spektren, wobei auch ein molekularer Abbau zu berücksichtigen ist.

8. Literaturverzeichnis

- [1] Götze, K.: Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, Springer-Verlag Berlin/ Göttingen/ Heidelberg (1951)
- [2] Rogowin, Z.: Chemiefasern, Georg Thieme Verlag Stuttgart/ New York (1982) 79
- [3] Schwister, K.: Taschenbuch der Chemie, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag München/ Wien (1996) 748
- [4] Bartsch, D., Purz, H.-J., Gensrich, J., Hicke, H.-G., Faserforschung und Textiltechnik **25** (1974) 148-190
- [5] Wolschner, B., Zikeli, S., Eichinger, D., Firgo, H., Jurkovic, R.: (Chemiefaser Lenzing AG) Patent EP0356419 (1990)
- [6] Schleicher, H., Fink, H.-P., International Man-made Fibres Congress, Dornbin/Austria (1993)
- [7] Weigel, P., Fink, H.-P., Walenta, E., Ganster, J., Remde, H., Cellulose Chem. Technol., **31**, (1997) 321-333
- [8] Fink, H.-P., Weigel, P., Purz, H.-J., Ganster, J., Prog. Polym. Sci. **26** (2001) 1473-1524
- [9] Keunecke, G.: (Zimmer AG) Patent DE4417140 (1995)
- [10] Fink, H.-P., Gensrich, J., Rihm, R., 6th Asian Textile Conference, Hong Kong, 22.-24. 8. 2001
Fink, H.-P., Gensrich, J., Rihm, R., Hanemann, O., International Conference on Advanced Fiber Materials, Shanghai, 13.-15.9.2002
Fink, H.-P., Rihm, R., Gensrich, J., 5. Internationales Symposium Alternative Cellulose, Rudolstadt, 4.-5.9.2002
Fink, H.-P., Gensrich, J., Rihm, R., Hanemann, O., 1st International Cellulose Conference of the Cellulose Society of Japan, Kyoto, 6.-8.11.2002
- [11] Rihm, R., Fink, H.-P., Gensrich, J., Pinnow, M., Abstract Polydays, Berlin, 30.09.-2.10.2002
- [12] Haase, J., Hosemann, R., Renwanz, B., Kolloid-Z u. Z. Polymere **251** (1973) 871-875
- [13] Römpp Lexikon Chemie: Netzwerkversion 2.0, Georg Thieme Verlag Stuttgart / New York (2000)
- [14] Blackwell, J., Kurz, D., Mao-Yao, S., Lee, D. M., The Structures of Cellulose American Chemical Society, Washington, DC, Symposium Series **340** (1987), Chapter 12
- [15] Fink, H.-P., Fanter, D., Loth, F., Acta Polymerica **33** (1982) 241-245

- [16] Fink, H.-P., Fanter, D., Philipp, B., *Acta Polymerica* **36** (1985) 1-8
- [17] Fink, H.-P., Habilitationsschrift (1990)
- [18] Krässig, H. A.: *Cellulose, Structure, Accessibility and Reactivity*, Gordon and Breach Science Publishers S.A., Yverdon, Switzerland, (1992) 102-103
- [19] Young, A. A., Rowell, R. M.: *Cellulose; Structure, Modifikation, and Hydrolysis*, John Wiley & Sons Verlag New York, Chichester, Toronto, Singapore (1986) 51-66
- [20] Kolpak, F.J., Blackwell, J., *Macromolecules* **9** (1976) 273-278
- [21] Zugenmaier, P., *Prog. Polym. Sci.* **26** (2001) 1341-1417
- [22] Krässig, H., *Lenzinger Berichte* **43** (1977) 141-151
- [23] Krässig, H., *Das Papier* **12** (1984) 571-582
- [24] Lenz, J., Schurz, J., Wrentschur, E., *Angewandte Makromolekulare Chemie* **138** (1986) 1-19
- [25] Lenz, J., Schurz, J., *Cellulose Chemistry and Technology* **24** (1990) 3-21
- [26] Lenz, J., Wrentschur, E., *Journal of Applied Polymer Science* **35** (1988) 1987-2000
- [27] Kratky O., *Lenzinger Berichte* **33** (1972) 1-14
- [28] Porod, G., Mitteilung vom IV. Internationalen Kongreß für Biochemie Wien, 1.– 6. September 1958
- [29] Baule, B., Kratky, O., Treer, R., *Zeitung für physikalische Chemie*, **50** (1941) Heft 5/6, 255 – 297
- [30] Lenz, J., Schurz, J., *Chemicke Vlakna XLII* (1992) 129 - 133
- [31] Schurz, J., John, K., *Cellulose Chemistry and Technologie* **9** (1975) 493 - 501
- [32] Schurz, J., Janosi, A., Krässig, H., *Cellulose Chemistry and Technology* **13** (1979) 403 - 416
- [33] Lenz, J., Schurz, J., *International Dissolving Pulps Conference* (1987) 185 - 187
- [34] Vickers, M. E., Griggs, N. P., Ibbett, R. N., Payne, J. J., Smith, S. B., *Polymer* **42** (2001) 8241-8248
- [35] Crawshaw, J., Cameron, R. E., *Polymer* **41** (2001) 4691-4698
- [36] Jahresbericht 2000, Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung 49
- [37] Ekman, K., Eklund, V., Fors, J., Huttunen, J., Selin, J.-F., Turunen, O.: *Cellulose; Structure, Modification, and Hydrolysis*, John Wiley & Sons Verlag New York, Chichester, Toronto, Singapore (1986) 131-148
- [38] Griesser, H., Jurkowitsch, R., Weinrotter, K., Jeszenszky T.: (Chemiefaser Lenzing AG) Patent EP0178292 (1986)

- [39] Centola, G., Melliand Textilberichte **6** (1963) 551-556
- [40] Weigel, P., Ganster, J., Fink, H.-P., Kunststoffe **5** (2002) 95-97
- [41] Neff, H.: Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse, R. Oldenburg, Graphische Betriebe GmbH, München (1959)
- [42] Roe, R.-J.: Methods of X-ray and neutron scattering in polymer science, Oxford University Press, New York, Oxford (2000)
- [43] von Laue, M.: Röntgenstrahlinterferenzen, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig (1948)
- [44] Kast, W., Prietzsch, A., Kolloid-Zeitschrift **114** (1949) 23-35
- [45] Paakkari, T., Sermaa, R., Fink, H.-P., Acta Polymerica **40** (1989) 731-734
- [46] Ruland, W., Acta Crystallographica **14** (1961) 1180-1185
- [47] Vonk, C.G., Journal of Applied Crystallography **6** (1973) 148-152
- [48] Baltá-Calleja, F. J., Vonk, C.G.: X-ray scattering of Synthetic Polymers, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1989) 185
- [49] Klug, H. P., Alexander, L. E.: X-ray Diffraction Procedures, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1974)
- [50] Fink, H.-P., Hofmann, D., Philipp, B., Cellulose **2** (1995) 51-70
- [51] Fink, H.-P., Walenta, E., Das Papier **12** (1994) 739-748
- [52] Bedienungsanleitung Topas P Profile Fitting Program, BRUKER AXS GmbH (1998) Karlsruhe
- [53] Hermans, P. H., Weidinger, A., Textil Research Journal **31** (1961) 558-571
- [54] Radhakrishnan, T., Patil, N. B., Dweltz, N. E., Textil Research Journal (1969) 1003-1014
- [55] Immergut, E. H., Grulke, E. A.: 4th Edition of Polymer Handbook, J. Wiley & Sons, New York (1999) Sect.V, 135-157
- [56] Allen, G., Bevington, J. C., Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Vol. 2 (1989)
- [57] Ruscher, C., Walenta, E., Faserforschung und Textiltechnik **18** (1967) 78-83
- [58] Atkins, P.: Physikalische Chemie, VCH Verlag, Weinheim/NewYork/Cambridge/Tokyo (1996)
- [59] Porod, G., Kolloid-Zeitschrift **124** (1951) 83-114
Kolloid-Zeitschrift **125** (1952) 51-122
Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung **2** (1961) 363-400
- [60] Schurz, J., Janosi, A., Holzforschung **36** (1982) 307-310
- [61] Schurz, J., Janosi, A., Das Papier **36** (1982) 584-589
- [62] Hoffmann, M., Krömer, H., Kuhn, R.: Polymeranalytik II, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1977)

- [63] Mittelbach, P., Porod, G., Kolloid-Zeitschrift **202/1** (1965) 40-49
- [64] Glatter, O., Kratky, O.: Small Angle X-Ray Scattering, Academic Press, New York (1982) 62-69
- [65] Kratky, O., Pilz, I., Schmitz, P. J., Journal of Colloid and Interface Science **21** (1966) 24-34
- [66] Huang, T. C., Torayo, H., Blanton, T. N., Wu, Y., Journal Applied Crystallography **26** (1993) 180-184
- [67] Blanton, T. N., Powder Diffraction **10** (1995) 91-95
- [68] Betriebsanleitung Hochauflösende Kleinwinkel (Punktfokus) Anlage, Anton Paar (1994) Graz/Austria
- [69] Schimmel, G.: Elektronenmikroskopische Methodik, Springer-Verlag Berlin/ Heidelberg/ New York (1969)
- [70] Reimer, L., Pfefferkorn, G.: Rasterelektronenmikroskopie, Springer-Verlag Berlin/ Heidelberg/ New York (1977)
- [71] Herzog, W.-D., Messerschmidt, M.: NMR-Spektroskopie für Anwender, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo (1995)
- [72] Kratky, O., Miholic, G., Journal of Polymer Science **2** (1963) 449-476
- [73] Bedienungsanleitung BRUKER-Auswerteprogramm TOPAS, Profile Fitting Program, BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, 1999
- [74] Gummert, P., Reckling, K.-A.: Mechanik, Friedrich Vieweg Verlagsgesellschaft, Braunschweig (1987) 266-289
- [75] Bauer, A., Schulze, R.-D., Bodor, G., Acta Polymerica **35** (1985) 231-236
- [76] Lenz, J., Schurz, J., Wrentschur, E., Das Papier **12** (1988) 683-689
- [77] Voges, M., Brück, M., Fink, H.-P., Gensrich, J., Akzo Nobel Viskoseseminar, Stenungsund, 13.-15.6.2000
- [78] Ganster, J., Fink, H.-P., Nywlt, M., Acta Polymerica **45** (1994) 312-318
- [79] Pinnow, M., Fink, H.-P., Schlawne, M., Abstracts „Dreiländertagung für Elektronenmikroskopie“, Innsbruck, 9.-14. September 2001, 143
- [80] Schurz, J., Lenz, J., Wrentschur, E., Die Angewandte Makromolekulare Chemie **229** (1995) 175-184
- [81] Porod, G., Die Makromolekulare Chemie **25** (1960) 1-25
- [82] O'Connor, R. T.: Instrumental Analysis of Cotton, Cellulose and Modified Cotton Cellulose, Marcel Dekker, New York (1972), Chapter 6
- [83] Chidambareswaran, P. K., Sreenivasan, S., Patil, N. B., Journal of Applied Polymer Science **27** (1982) 709-730
- [84] Houtermans, F. G., Die Naturwissenschaften **36** (1940) 577-578

- [85] Atalla, R. H., Ellis, J. D., International Dissolving and Specialty Pulps (1983) 163-169
- [86] Scheirs, J., Camino, G., Tumiatti, W., European Polymer Journal **37** (2001) 933-942
- [87] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W.: Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2001) 234-235
- [88] International Tables for X-ray Crystallography, Birmingham: The Kynoch Press **3** (1959) 162
- [89] Bronstein, I. N., Semendjajew, K. A., Grosche, G. (Hrsg.), Ziegler, V. (Hrsg.), Ziegler, D. (Hrsg.): Taschenbuch der Mathematik, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt (Main) (1987) 666

9. Anhang

Anhang A: Elektronendichte und Absorptionskoeffizient

Die Elektronendichte ρ_{el} berechnet sich nach der Formel [88]

$$\rho_{el} = \frac{\sum_i Z_i}{\sum_i M_i} \cdot N_L \cdot \rho_m = \left[\frac{el}{nm^3} \right].$$

i = Nummer des betrachteten Elementes im Periodensystem

Z_i = Ordnungszahl

M_i = Molmasse des betrachteten Elementes

ρ_m = Massendichte von Cellulose II = 1,52 g/cm³ [55]

N_L = 6,022 · 10²³ el/mol

Cellulose hat die Summenformel C₆H₁₀O₅, folglich ist die Summe der Ordnungszahlen

$$\sum Z_i = 6 \cdot Z_C + 10 \cdot Z_H + 5 \cdot Z_O.$$

Mit den Ordnungszahlen aus dem Periodensystem $Z_C=6$, $Z_H=1$, $Z_O=8$ ergibt sich

$$\sum Z_i = 6 \cdot 6 + 10 \cdot 1 + 5 \cdot 8 = 86$$

Die Summe der Molmassen ergibt sich ebenfalls aus der Anzahl der beteiligten Elemente und deren Molmassen aus dem Periodensystem.

$M_C=12$ g/mol, $M_H=1$ g/mol, $M_O=16$ g/mol

$$\sum M_i = 6 \cdot M_C + 10 \cdot M_H + 5 \cdot M_O = \sum M_i = 6 \cdot 12 + 10 \cdot 1 + 5 \cdot 16 = 162 \text{ g/mol}$$

Demnach ist die Elektronendichte von Cellulose II

$$\rho_{el} = \frac{86}{162 \text{ g/mol}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ el/mol} \cdot 1,52 \text{ g/cm}^3 = 4,86 \cdot 10^{23} \text{ el/cm}^3 = 486 \text{ el/nm}^3$$

Der Absorptionskoeffizient μ berechnet sich nach der Formel [88]

$$\frac{\mu}{\rho_m} = \sum_i g_i \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i.$$

$$g_i = \text{Massenfraktion des betreffenden Elementes} = \frac{M_i}{M_{(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)}}$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i = \text{Massenabsorptionskoeffizienten des betrachteten Elementes}$$

$$g_C = \frac{6 \cdot 12 \text{ g/mol}}{162 \text{ g/mol}} = 0,444$$

$$g_H = \frac{10 \cdot 1 \text{ g/mol}}{162 \text{ g/mol}} = 0,062$$

$$g_O = \frac{5 \cdot 16 \text{ g/mol}}{162 \text{ g/mol}} = 0,494$$

Die Massenabsorptionskoeffizienten aller Elemente sind in Tabellenwerken aufgelistet [88].

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_C = 4,6 \text{ cm}^2/\text{g},$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_H = 0,435 \text{ cm}^2/\text{g},$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_O = 11,5 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

Hieraus folgt für μ/ρ :

$$\frac{\mu}{\rho_m} = (0,444 \cdot 4,6 + 0,062 \cdot 0,435 + 0,494 \cdot 11,5) \text{ cm}^2/\text{g} = 7,75 \text{ cm}^2/\text{g}.$$

Der Absorptionskoeffizient ist demnach

$$\mu = 7,75 \text{ cm}^2/\text{g} \cdot 1,52 \text{ g/cm}^3 = 11,78 \text{ cm}^{-1}.$$

Anhang B: ¹³C-NMR-Spektren

Abbildung B1 zeigt das typische NMR-Spektrum einer gut geordneten Cellulose II. Jede Linie läßt sich einem Kohlenstoffatom des Glukoseringes zuordnen. Da bei einer kristallinen Probe vor allem die β -glukosidische Bindung eine andere Konformation als bei einer amorphen Probe aufweist, können aus den Linien der C1- und C4-Atome Aussagen über die Kristallinität gewonnen werden. So lassen schmale Linien bei ca. 106 bis 108 ppm (C1-Atom) sowie bei 86 bis 89 ppm (C4-Atom) auf gut geordnete Bereiche schließen; eine breite Linie bei ca. 84 ppm dagegen ist für ungeordnete Bereiche charakteristisch. Darüber hinaus kann auch die Halbwertsbreite aller Linien als ein Maß für die Kristallinität herangezogen werden. Je schmaler die Linien sind, desto höher kristallin ist die untersuchte Probe. Abbildung B2 zeigt die NMR-Spektren einiger ausgewählter Cellulosecarbamatfasern. Am Beispiel der Spektren der Proben CS170-1 und CS170-3 läßt sich gut erkennen, daß bei Probe CS170-1 die Intensitäten der Linien bei 108 ppm sowie bei 88 ppm nicht mehr zu erkennen sind. Die Linie bei ca. 84 ppm erscheint jedoch stärker ausgeprägt. Das läßt darauf schließen, daß die Probe CS170-1 eine geringe Kristallinität als die Probe CS170-3 besitzt und stützt die Ergebnisse der Röntgen-Strukturuntersuchungen.

In Abbildung B3 sind die NMR-Spektren unterschiedlich behandelte Cellulosecarbamatfasern dargestellt. Werden die Spektren der in der Mühle gemahlene Probe CS188-4 mit dem Spektrum der unbehandelten Probe (Abbildung B2) verglichen, so wird deutlich, daß der Mahlprozeß mit kleiner werdender Siebgröße die Kristallinität der Fasern herabsetzt, ein Ergebnis, daß schon anhand der Röntgenbeugungsuntersuchungen erzielt wurde. Das Spektrum der bei 180°C in Glycerin wärmebehandelten Probe CS188-6 läßt im Vergleich mit dem Spektrum der unbehandelten Probe (Abbildung B2) eine schwache Zunahme der Kristallinität erkennen.

Im Spektrum der Probe CS188-6, die eine Stunde bei 280°C in Glycerin getempert wurde, fällt auf, daß die Linie des C1-Atoms sehr viel schmaler ist als die entsprechende Linie im Spektrum der unbehandelten Probe. Zusätzlich lassen sich bei ca. 82 bzw. 84 ppm zwei neue Linien erkennen, und die ansonsten unstrukturierte

Linie bei ca. 75 ppm weist drei einzelne Linien auf. Hier kann ebenso wie schon aufgrund der Röntgenbeugungsuntersuchungen eine Strukturänderung vermutet werden. Da das Spektrum jedoch sehr dem der Cellulosefasern gleicht, kann hier nicht von einer Öffnung des Glukoseringes ausgegangen werden. Es wird vermutet, daß das vorliegende Spektrum charakteristische Linien der Cellulosemodifikation IV enthält.

Die NMR-Spektren der Vergleichsproben in Abbildung B4 bestätigen die Aussagen der Röntgenbeugungsuntersuchungen, daß in dieser Probenreihe NewCell die höchste und CordEnka die geringste Kristallinität besitzt.

Werden die Spektren dieser Fasern mit denen der Cellulosecarbamatfasern verglichen, so wird bei ca. 159 ppm ein charakteristischer Unterschied beobachtet. Im Spektrum der Cellulosecarbamatfaser tritt eine Linie auf, die in den Spektren der Vergleichsproben fehlt. Da diese Linie bei der nicht regenerierten Probe CS170-1 am ausgeprägtesten erscheint und die Linienlage für Carboxylgruppen charakteristisch ist, kann angenommen werden, daß die Intensität dieser Linie ein charakteristisches Maß für die in den Fasern enthaltenen Cellulosecarbamatgruppen darstellt.

Die bei ca. 132 ppm auftretende Linie (ssb) ist experimentell bedingt und repräsentiert kein Strukturcharakteristikum.

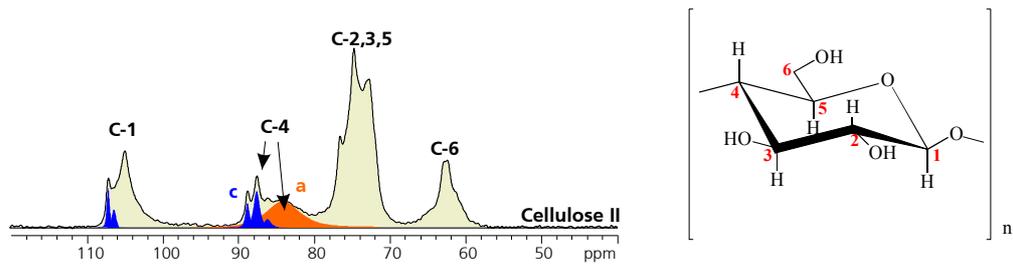


Abbildung B1: NMR-Spektrum von Cellulose II (links); Cellulosemolekül (rechts)

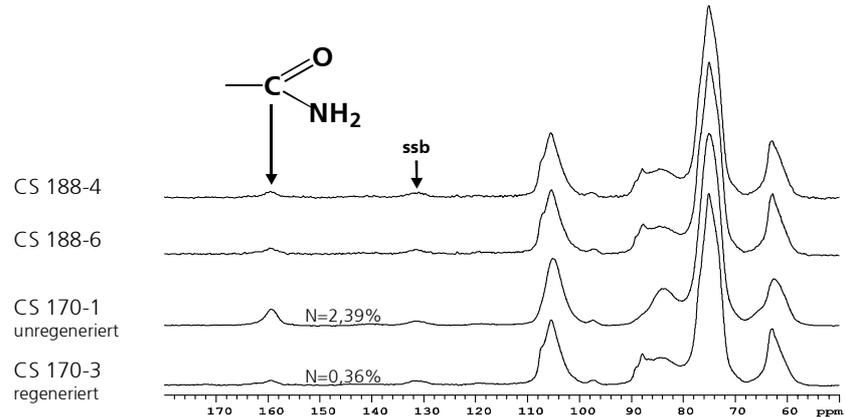


Abbildung B2: NMR-Spektren verschiedener Cellulosecarbamatfasern

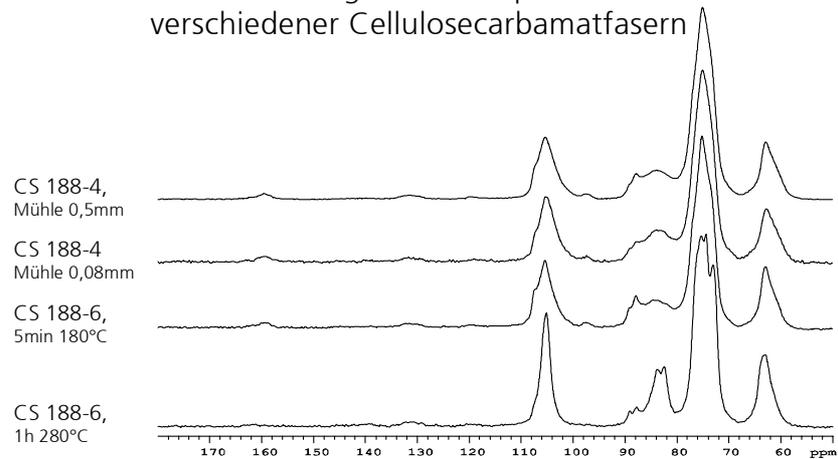


Abbildung B3: NMR-Spektren unterschiedlich behandelter Cellulosecarbamatfasern

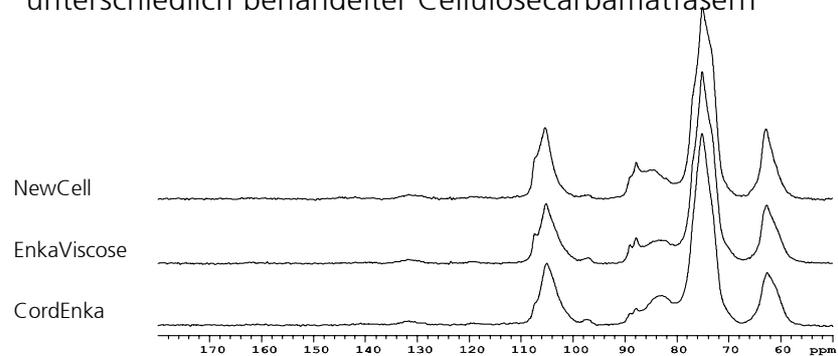


Abbildung B4: NMR-Spektren von NewCell, EnkaViscose und CordEnka

Anhang C: Tabellarische Auflistung der Ergebnisse

Ergebnisse der Untersuchungen mit Röntgenweitwinkelbeugung:

Probe	x_c [%]	D_{1-10} [nm]	D_{110} [nm]	D_{020} [nm]	D_{004} [nm]	f_t	f_c	f_a	RF	Variierter Prozeßparameter
CS188-4	40	3,8	4,3	3,6	11,8	0,516	0,934	0,292	1,2	-
CS188-6	39	3,8	4,1	3,6	11,0	0,597	0,941	0,443	1,5	-
CS 101-2	44	3,6	4,9	4,2	12,6	0,415	0,939	0,039	1,4	T SpB
CS 101-3	45	3,7	5,3	4,0	12,5	0,452	0,931	0,117	1,4	T SpB=44°C
CS 109-1	41	3,3	4,6	3,8	12,4	0,431	0,938	0,071	1,4	30m/min
CS 109-2	39	3,5	4,7	3,3	12,3	0,468	0,939	0,142	1,4	49m/min
CS 109-3	39	3,2	4,6	3,4	13,0	0,242	0,940	-0,296	1,3	69m/min
CS 113-2	39	3,4	4,7	3,8	11,9	0,427	0,923	0,077	1,5	Zerstz-T 75°C
CS 113-5	40	3,7	5,2	4,1	12,1	0,452	0,926	0,122	1,5	Zerstz-T 95°C
CS 170-1	36	2,8	4,7	1,9	7,2	0,516	0,916	0,402	1,4	N=2,39
CS 170-3	41	3,8	4,6	3,6	11,2	0,419	0,921	0,184	1,4	N=0,36
CS202-2	39	3,9	4,0	3,8	11,6	0,500	0,932	0,289	1,35	Cell/Alk=8,4/7,3
CS208-2	37	3,9	4,1	3,7	11,6	0,532	0,940	0,362	1,35	Cell/Alk=8,4/6,3
CS209-2	35	3,8	4,0	3,8	11,7	0,565	0,940	0,427	1,35	Cell/Alk=10/6,3
CS210-3	37	4,0	4,1	3,8	9,7	0,532	0,937	0,364	1,35	Cell/Alk=10/5,8
CS210-1	37	3,5	4,3	4,0	11,4	0,484	0,930	0,274	1,2	Cell/Alk=10/5,8
CS214-1	36	3,9	3,8	3,8	11,3	0,548	0,937	0,401	1,35	T SpB=15°C
CS214-2	36	3,9	4,3	3,8	11,6	0,532	0,936	0,375	1,35	T SpB=30°C
CS214-3	40	4,0	4,3	3,7	11,7	0,532	0,932	0,334	1,35	T SpB=45°C
CS216-1b	37	3,8	4,2	3,9	10,0	0,403	0,911	0,159	1,2	freier Schrumpf 70m/min
CS216-2b	41	4,1	4,9	4,3	11,6	0,484	0,926	0,239	1,35	freier Schrumpf 70m/min
CS216-3b	43	3,8	5,2	4,0	11,7	0,500	0,929	0,240	1,5	freier Schrumpf 70m/min
CS220-1	40	3,9	4,6	3,8	12,4	0,516	0,944	0,283	1,5	Düse 40/70 Verzug 1,04
CS223-4	36	4,0	4,4	3,8	12,3	0,516	0,941	0,345	1,5	Düse 40/50 Verzug 0,53
CS235-3	37	3,7	4,1	3,6	12,2	0,532	0,944	0,360	1,5	Düse 40/70 Verzug 1,17
CS235-6	39	4,0	4,4	3,7	12,2	0,516	0,944	0,298	1,5	Düse 40/50 Verzug 0,60
CS225-E	34	4,0	4,3	3,9	11,2	0,484	0,926	0,310	1,5	Reife 17°H
CS228-a	39	3,9	4,9	4,1	12,1	0,419	0,940	0,128	1,4	Reife 11°H
CS235-4	38	3,9	4,6	3,6	11,5	0,436	0,933	0,175	1,2	Düse 40/50 Verzug 0,74
CS235-5	38	3,6	4,3	4,0	11,9	0,468	0,936	0,230	1,35	Düse 40/50 Verzug 0,66
CS235-7	37	3,6	4,3	3,7	12,2	0,548	0,943	0,367	1,6	Düse 40/50 Verzug 0,56
CordEnka	28	6,6	3,9	3,6	9,7	0,613	0,963	0,550	-	-
EnkaViskose	31	5,1	4,5	4,2	9,8	0,495	0,943	0,351	-	-
NewCell	35	4,4	3,3	3,9	17,5	0,645	0,961	0,550	-	-

Tabelle C1: Ermittelte Kristallinitätswerte x_c ,
Kristallitdimensionen D_{hkl} und Orientierungsfaktoren f_i

Probe	σ [cN/tex]	ε [%]	E [cN/tex]	RF
CS216-1b	13,3	19,58	490	1,2
CS216-2b	15,8	15,54	576	1,35
CS216-3b	16,9	13,55	694	1,5

Tabelle C2: Mechanische Kennwerte von Carbatmatfasern unterschiedlicher Reckfaktoren RF, σ =Zugfestigkeit, ε =Dehnung, E=Elastizitätsmodul

Probe	x_c [%]	f_c	Präparation / Behandlung
CS188-4	32		Mühle, 0,5 mm Sieb
CS188-4	23		Mühle, 0,08 mm Sieb
CS188-4	46	0,832	5 min in 180°C Glycerin
CS193-2	30		Mühle, 0,5 mm Sieb
CS193-2	25		Mühle, 0,08 mm Sieb
CS193-2	46		5 min in 180°C Glycerin
CS216-1b	27		Mühle, 0,5 mm Sieb
CS216-1b	18		Mühle, 0,08 mm Sieb
CS216-1b	38		5 min in 180°C Glycerin
EnkaViskose	17		Mühle, 0,5 mm Sieb
EnkaViskose	17		Mühle, 0,08 mm Sieb
EnkaViskose	46		5 min in 180°C Glycerin
CordEnka	19		Mühle, 0,5 mm Sieb
CordEnka	16		Mühle, 0,08 mm Sieb
CordEnka	44	0,876	5 min in 180°C Glycerin
NewCell	23		Mühle, 0,5 mm Sieb
NewCell	18		Mühle, 0,08 mm Sieb
NewCell	47		5 min in 180°C Glycerin

Tabelle C3: Kristallinitätswerte x_c und bestimmbare Orientierungsfaktoren der kristallinen Regionen f_c nach Mahl- und Wärmebehandlungen

Ergebnisse der Untersuchungen mit Röntgenkleinwinkelbeugung:

Probe	w_v [%]	l_v [nm]	O_{sp} [m ² /cm ³]	Bemerkungen
CS202-2	1,70	3,7	18,44	Nach Lösemittelaustausch
CS208-2	1,60	3,12	20,57	Nach Lösemittelaustausch
CS209-2	1,76	3,93	24,04	Nach Lösemittelaustausch
CS210-3	2,64	3,24	32,16	Nach Lösemittelaustausch
CS210-1	1,93	3,15	24,46	Nach Lösemittelaustausch
CS216-1b	2,84	3,27	34,69	Nach Lösemittelaustausch
CS216-2b	2,22	4,99	27,14	Nach Lösemittelaustausch
CS216-3b	1,78	3,16	22,52	Nach Lösemittelaustausch

Tabelle C4: Auflistung der ermittelten Porencharakteristika w_v = mittlerer Porenanteil, l_v = mittlere Porendurchschußlänge, O_{sp} = spezifische innere Oberfläche

Probe	w _v [%]	l _v [nm]	O _{sp} [m ² /cm ³]	Variierter Prozeßparameter
CS188-4	0,18	7,70	0,92	-
CS193-2	0,17	9,14	0,73	-
CS 109-1	0,20	4,84	1,67	30m/min
CS 109-2	0,14	5,25	1,07	49m/min
CS 109-3	-	-	-	69m/min
CS 113-2	0,08	27,3	0,12	Zerstz-T 75°C
CS 113-5	0,08	14,57	0,21	Zerstz-T 95°C
CS 170-1	0,30	14,98	0,80	N=2,39
CS 170-3	0,36	5,79	2,25	N=0,36
CS202-2	0,09 ⁽¹⁾	14,6 ⁽¹⁾	0,24 ⁽¹⁾	Cell/Alk=8,4/7,3
CS208-2	0,09 ⁽¹⁾	12,2 ⁽¹⁾	0,29 ⁽¹⁾	Cell/Alk=8,4/6,3
CS209-2	0,09 ⁽¹⁾	14,9 ⁽¹⁾	0,24 ⁽¹⁾	Cell/Alk=10/6,3
CS210-3	0,01 ⁽¹⁾	15,8 ⁽¹⁾	0,26 ⁽¹⁾	Cell/Alk=10/5,8
CS210-1	0,08 ⁽¹⁾	11,1 ⁽¹⁾	0,32 ⁽¹⁾	Cell/Alk=10/5,8
CS214-1	0,09	9,84	0,36	T SpB=15°C
CS214-2	0,10	11,09	0,35	T SpB=30°C
CS214-3	0,09	11,55	0,34	T SpB=45°C
CS216-1b	0,08	9,02	0,38	freier Schrumpf 70m/min
CS216-2b	0,10	7,68	0,59	freier Schrumpf 70m/min
CS216-3b	0,09	7,10	0,53	freier Schrumpf 70m/min
CS220-1	0,15	8,72	0,71	Düse 40/70 Verzug 1,04
CS223-4	0,13	10,57	0,48	Düse 40/50 Verzug 0,53
CS235-3	0,12	9,32	0,53	Düse 40/70 Verzug 1,17
CS235-6	0,13	9,76	0,55	Düse 40/50 Verzug 0,60
CS225-E	0,21	8,64	0,97	Reife 17°H
CS228-a	0,18	7,25	1,02	Reife 11°H
CS235-4	0,15	10,18	0,59	Düse 40/50 Verzug 0,74
CS235-5	0,15	9,56	0,65	Düse 40/50 Verzug 0,66
CS235-7	0,17	7,25	0,96	Düse 40/50 Verzug 0,56
EnkaViskose	0,22	7,29	1,23	-
CordEnka	0,45	16,2	1,35	-
NewCell	0,13	8,06	0,70	-

Tabelle C5: Auflistung der ermittelten Porencharakteristika
w_v= mittlerer Porenanteil, l_v= mittlere Porendurchschußlänge,
O_{sp}= spezifische innere Oberfläche, ⁽¹⁾=Mittelwert aus 4 Messungen

Fehlerbetrachtung

Die Fehlerbetrachtung der ermittelten Porencharakteristika geschieht am Beispiel von fünf unbehandelten Cellulosecarbamatfaserproben. In Tabelle C6 sind die Meßwerte der aus vier Messungen ermittelten Porencharakteristika aufgelistet. Die Faserproben lagerten unter Standard-Klima-Bedingungen drei Tage lang im Materialprüflabor.

Probe	w_v [%]				l_v [nm]				O_{sp} [m ² /cm ³]			
CS202-2	0,07	0,10	0,07	0,10	14,65	16,10	12,43	15,01	0,19	0,25	0,23	0,27
CS208-2	0,10	0,09	0,08	0,08	11,78	10,48	10,38	16,18	0,33	0,33	0,31	0,20
CS209-2	0,09	0,07	0,09	0,10	12,39	15,43	17,97	13,69	0,29	0,19	0,21	0,28
CS210-3	0,07	0,09	0,11	0,11	10,73	24,85	14,08	13,47	0,25	0,15	0,31	0,34
CS210-1	0,08	0,08	0,08	0,09	13,41	14,46	7,61	8,87	0,22	0,23	0,41	0,40

Tabelle C6: Ermittelte Porencharakteristika
ausgewählter konditionierter Cellulosecarbamatfasern

Aus den Meßwerten wurde der Mittelwert MW, die Standardabweichung STABW sowie der statistische Fehler des Mittelwertes Δ bestimmt [89]. Am Beispiel des Porenvolumens der Probe CS210-3 soll dies hier exemplarisch beschrieben werden.

$$MW = \frac{1}{n} \cdot \sum_1^n x_i$$

$$STABW = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_1^n (x_i - MW)^2}$$
$$= \sqrt{\frac{1}{3} \cdot [(0,07 - 0,09)^2 + (0,09 - 0,09)^2 + 2 \cdot (0,11 - 0,09)^2]} = 0,02\%$$

$$\Delta w_v = \frac{STABW}{\sqrt{n}} = \frac{0,02\%}{2} = 0,01\%$$

MW=Mittelwert

n=Anzahl der Meßwerte=4;

x_i =Meßwert;

Δ =kennzeichnet den statistischen Fehler des Mittelwertes

Probe	w_v [%]	w_v [%]	w_v [%]	l_v [nm]	l_v [nm]	l_v [nm]	O_{sp} [m ² /cm ³]	O_{sp} [m ² /cm ³]	O_{sp} [m ² /cm ³]
	MW	STABW	Δ	MW	STABW	Δ	MW	STABW	Δ
CS202-2	0,09	0,02	0,01	14,6	1,54	0,77	0,24	0,03	0,02
CS208-2	0,09	0,01	0	12,2	2,73	1,36	0,29	0,06	0,03
CS209-2	0,09	0,01	0,01	14,9	2,41	1,21	0,24	0,05	0,02
CS210-3	0,01	0,02	0,01	15,8	6,22	3,11	0,26	0,08	0,04
CS210-1	0,08	0,01	0	11,1	3,36	1,68	0,32	0,10	0,05

Tabelle C7: Errechnete Mittelwerte MW, Standardabweichungen STABW und statistische Fehler der ermittelten Porencharakteristika

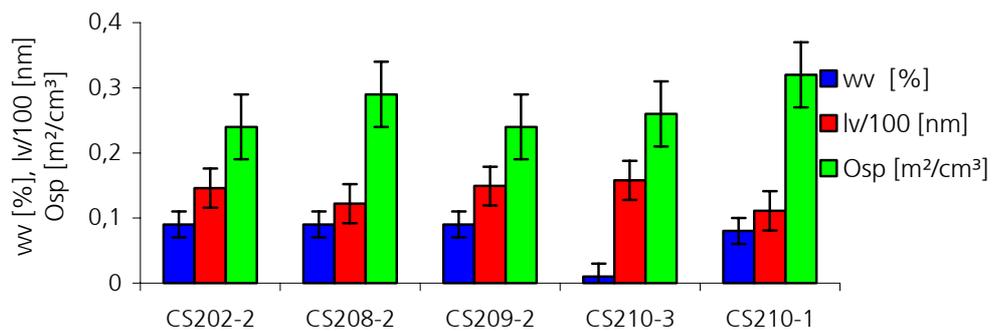


Abbildung C1: Graphische Darstellung der ermittelten Porencharakteristika ausgewählter Cellulosecarbamatfasern unter Berücksichtigung des statistischen Fehlers des Mittelwerts

10. Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. G. Hinrichsen herzlich für das entgegengebrachte Interesse und die wissenschaftliche Betreuung bedanken.

Bei Herrn Dr. habil. H.-P. Fink möchte ich mich für die interessante Aufgabenstellung, seine engagierte Betreuung sowie für viele fruchtbare, oft wegweisende Diskussionen und Ratschläge bedanken. Während unserer Gespräche habe ich viel gelernt.

Meinen Kollegen Dr. A. Bohn, Dr. J. Ganster, Dr. J. Kunze und Dr. M. Pinnow sowie Dr. E. Walenta danke ich herzlich für die gute Zusammenarbeit und die stets erhaltene Unterstützung. Herrn Dr. J. Gensrich danke ich für die Herstellung der Cellulosecarbamatfasern. Auch danke ich Herrn Dr. H. Springer von der TU-Berlin.

Bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Forschungsbereichs Native Polymere möchte ich mich für ihre Hilfsbereitschaft und das nette Arbeitsklima bedanken.

Abstract Röntgen-Strukturuntersuchungen an Cellulose regeneratfasern

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen Röntgen-Strukturuntersuchungen an Cellulose-regeneratfasern. Hauptsächlich wurden Fasern untersucht, die mit dem umweltfreundlichen CARBACELL-Prozeß hergestellt wurden. Aufgabe war es, die Struktur dieser neuartigen Cellulose-carbamatfasern in Abhängigkeit von der Variation der Prozeßparameter zu charakterisieren sowie Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzuzeigen.

Anhand von Planfilmaufnahmen konnten charakteristische intensitätsstarke Röntgenweitwinkelreflexe indiziert werden. Die Winkellagen der gefundenen Reflexe erlauben es, die untersuchten Faserproben der Cellulosemodifikation des Typs II zuzuordnen. Über Röntgenweitwinkeluntersuchungen wurden die Kristallinität und die Kristallitdimensionen der Proben ermittelt. Die Kristallinität der Cellulose-carbamatfasern kann in Abhängigkeit von den variierten Prozeßparametern in einem weiten Bereich eingestellt werden. Vor allem die Reife der Spinnlösung und der Cellulosecarbamatgehalt in den Fasern haben einen signifikanten Einfluß auf die Kristallinität. Ein Vergleich der ermittelten Kristallitdimensionen ergibt, daß die mittlere Kristallitgröße senkrecht zur (1-10)-Ebene bei den Cellulosecarbamatfasern etwas kleiner ist als bei Viskose- und Lyocellproben; die Kristallitgröße senkrecht zur (110)-Ebene fällt in der Regel etwas größer aus. Die Kristallitdimensionen in Faserrichtung der Cellulosecarbamatfasern sind mit denen der Viskosefasern vergleichbar; NewCell weist deutlich größere Kristallitdimensionen in Faserrichtung auf.

Die ermittelten Orientierungsfaktoren bestätigten, daß vor allem die Orientierung der Kettensegmente in den amorphen Regionen sehr sensibel auf Änderungen im Herstellungsprozeß reagiert.

An Faserproben, die unterschiedlich stark gereckt wurden, wurde mit steigendem Reckfaktor eine Zunahme der Kristallinität und des Kristallitwachstum sowie ein Anstieg der Orientierung ermittelt. Weiter wurden Zusammenhänge zwischen den röntgenographisch ermittelten Strukturcharakteristika und den mechanischen Kennwerten der Cellulose regeneratfasern aufgezeigt. Die gefundenen Ergebnisse sprechen dafür, daß die mechanischen Eigenschaften im wesentlichen von den Kettensegmenten in den nichtkristallinen Regionen beeinflußt werden. Die mechanischen Kennwerte der betrachteten Cellulosecarbamatfasern gleichen denen von EnkaViskose.

Bei der Charakterisierung der Porenstruktur mittels Röntgenkleinwinkelbeugung wurde festgestellt, daß die Luftfeuchtigkeit während der Lagerung der Proben einen großen Einfluß auf die Ergebnisse hat. Punktfokusaufnahmen an gequollenen Faserproben wurden hinsichtlich einer Änderung der Porenstruktur diskutiert.

Strukturänderungen infolge von Mahl- und Wärmebehandlungen ergaben, daß durch den Mahlprozeß die Kristallinität der Proben abnimmt; Wärmebehandlungen führen zu veränderten Röntgenbeugungsbildern und zu veränderten NMR-Spektren.