



# Deformatie en oriëntering van nitrocellulosegelen

<https://hdl.handle.net/1874/359243>

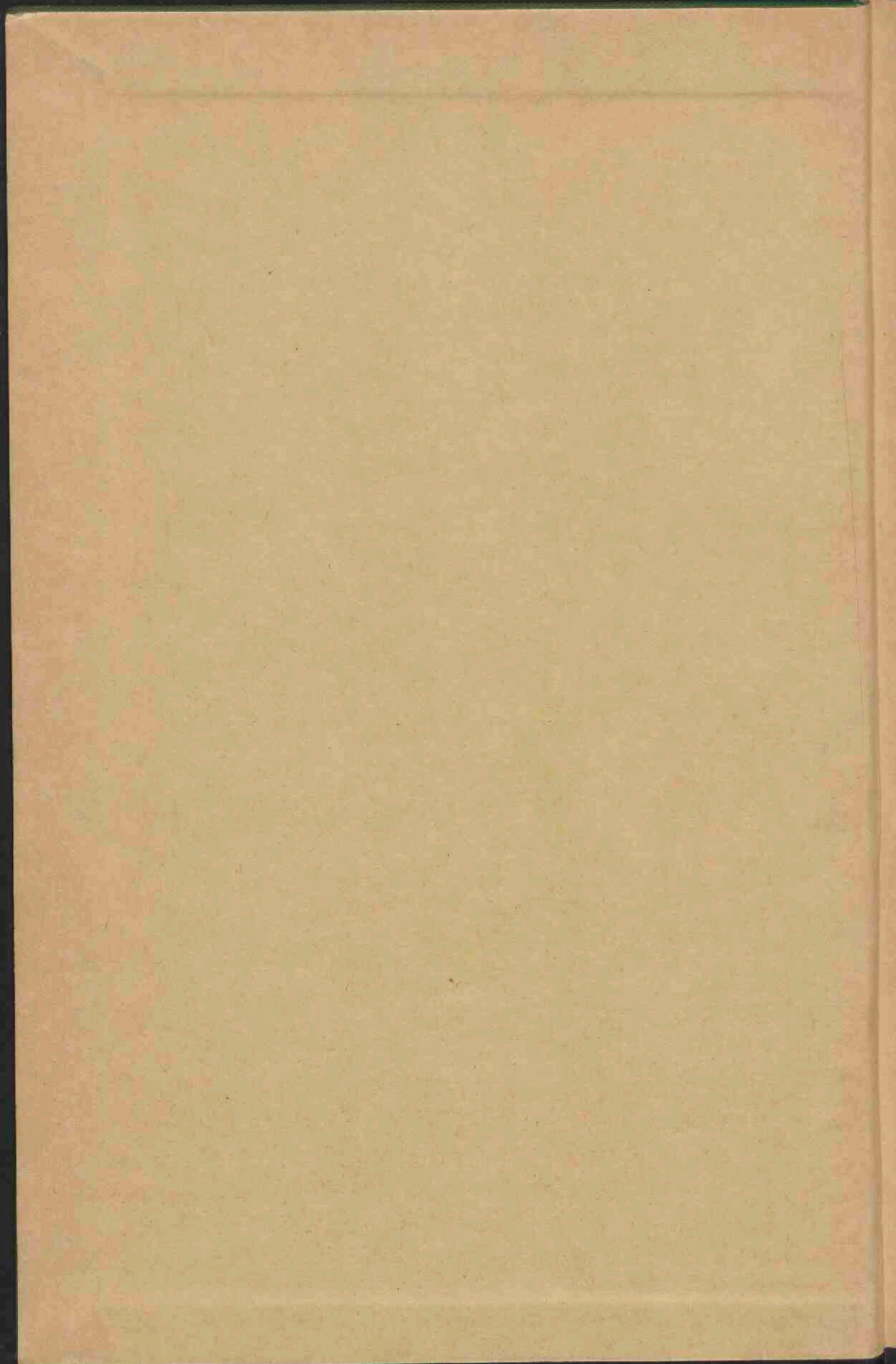
A. g. m. 192, 1941

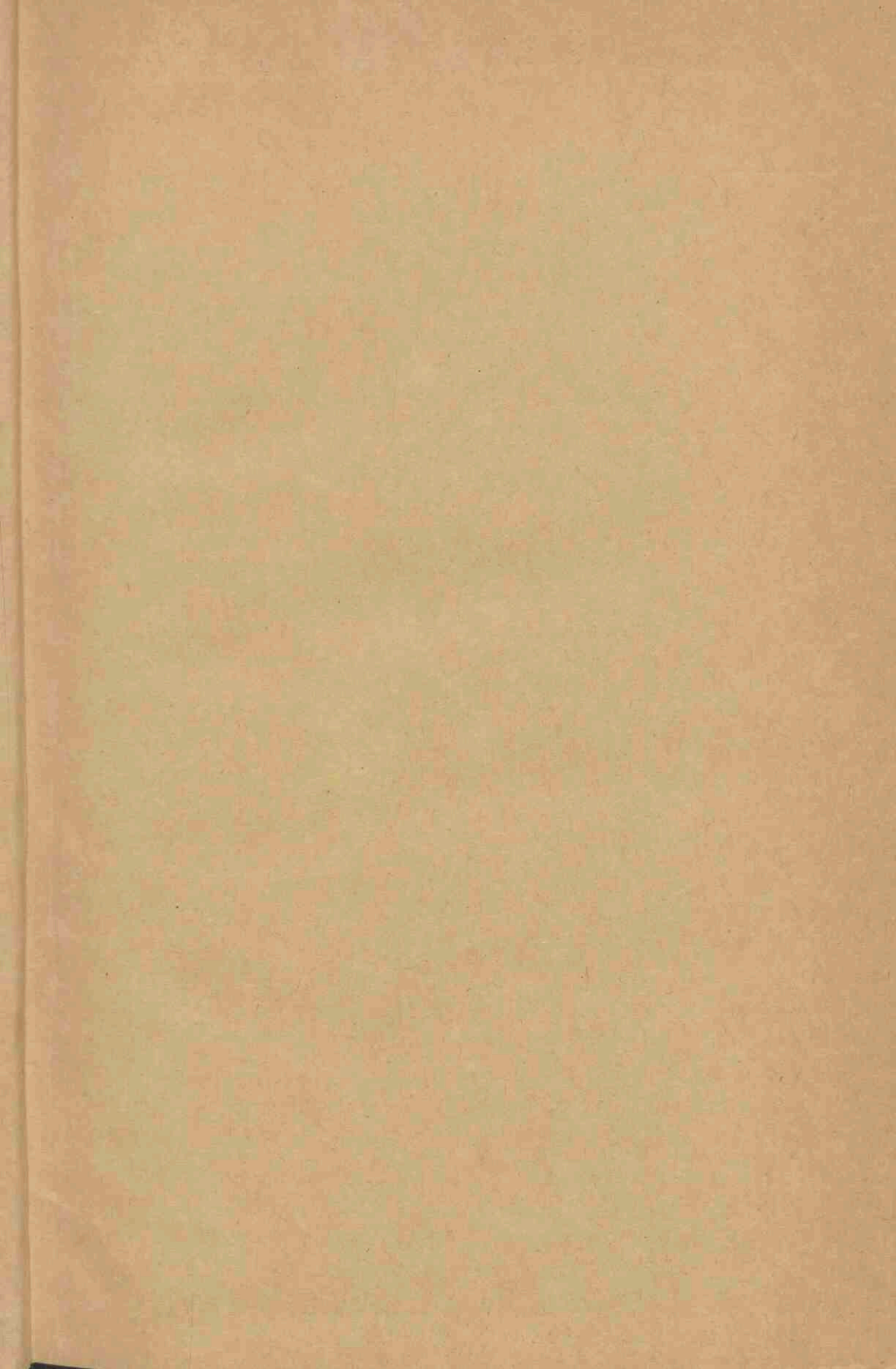
DEFORMATIE EN ORIËTERING  
VAN NITROCELLULOSEGELEN

---

D. VERMAAS

ht









DEFORMATIE EN ORIËTERING VAN  
NITROCELLULOSEGELEN

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2492 204 3

*Diss. Utrecht 1941*

# DEFORMATIE EN ORIËNTERING VAN NITROCELLULOSEGELEN

## PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR  
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-  
UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN  
RECTOR MAGNIFICUS DR. H. R. KRUYT, HOOG-  
LERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-  
KUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DE SENAAT DER  
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE  
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VER-  
DEDIGEN OP VRIJDAG 11 JULI 1941, DES NAMIDDAGS  
TE 3 UUR

DOOR

DIRK VERMAAS

GEBOREN TE UTRECHT

1941

DRUKKERIJ Fa. SCHOTANUS & JENS — UTRECHT





*Aan mijn Ouders.*  
*Aan Cor.*



Der gewoonte getrouw, wil ik op deze plaats dank brengen aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen. Deze dank geldt in de eerste plaats U, Hoogleraren, oud-Hoogleraren en Lectoren van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde.

Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte Promotor, Uw boeiende colleges waren het, die mij er toe brachten de *Physische Chemie*, en de *Kolloidchemie* in het bijzonder, als bijvak voor het *Doctoraal-examen* te nemen, en daarna als *exploratieterrein* te kiezen voor een onderzoek, waaruit dit *Proefschrift* tenslotte is ontstaan. Voor de grote mate van zelfstandigheid, die Gij mij steeds gelaten hebt, maar tevens voor Uw voortdurende aanmoedigende belangstelling ben ik U zeer veel dank verschuldigd. Het mobilisatiejaar, gedurende hetwelk ik Uw assistent mocht zijn, zal steeds als een der aangenaamste perioden van mijn studietijd in mijn herinnering blijven voortleven.

Zeergeleerde HERMANS, Uw steun in woord en daad is het geweest, die mij op het moeilijke pad der *cellulosederivaten* overeind gehouden heeft. De vele gesprekken en de uitgebreide correspondentie, die wij hebben gevoerd, hebben steeds meer mijn bewondering gewekt voor de zekerheid, waarmede Gij Uw weg vindt door de doolhof der *hoog-polymeren*. Ten zeerste dank ik U ook voor de vriendelijke wijze, waarop Gij mij steeds in alles ter wille zijt geweest, ondanks Uw buitengewoon drukke werkzaamheden. Uw energie en doorzettingsvermogen zullen mij altijd een voorbeeld blijven.

Aan de Directie der *Hollandsche Kunstzijde Industrie* te Breda breng ik mijn dank voor de gastvrijheid, die ik gedurende een aantal weken in het *Chemisch Laboratorium* van dit bedrijf heb mogen genieten en voor de welwillendheid, waarmede zij steeds materiaal voor de bereiding van *cellulosedraden* te mijner beschikking heeft gesteld.

Tenslotte dank ik het personeel van het van 't Hoff-laboratorium voor de steeds welwillend verleende hulp en voor de accuratesse, betoond bij de constructie van het rekapparaat.



## HOOFDSTUK I.

### INLEIDING.

In het jaar 1937 verscheen de eerste van een reeks verhandelingen door P. H. Hermans en zijn medewerkers over het onderwerp: „Deformatiemechanisme en submicroscopische structuur van hydraat-cellulosegelen” <sup>1)</sup>. Het doel van de hierin beschreven experimentele en theoretische onderzoeken was een dieper inzicht in de bouw van dergelijke systemen te verkrijgen door stelselmatig de veranderingen der fysische en fysisch-chemische eigenschappen te bestuderen, die optreden, wanneer de gelen onderworpen worden aan een eenzijdig deformerende kracht. Het was reeds lang bekend, dat b.v. de sterkte en de dubbele breking van een kunstzijden draad onder meer afhangen van de mate waarin de geldraad tijdens het fabricageproces gerekt wordt. Ook kende men de anisotropie van diverse eigenschappen van cellophaanfilms, zoals het verschil in sterkte en rekbaarheid tussen de „machinerichting” en de richting loodrecht daarop. De twee genoemde objecten, kunstzijden draad en film, zijn echter niet geschikt voor een systematisch wetenschappelijk onderzoek naar het verband tussen deformatiegraad en fysische eigenschappen. De kunstzijden draad is niet slechts anisotroop, maar bezit een anisotropie, die in de buitenste lagen veel sterker is dan in de kern van de draad; een film, ook onder de grootst mogelijke voorzorgen geprepareerd, blijft een verschil in eigenschappen vertonen tussen de richting van de normaal op het filmvlak en alle richtingen loodrecht op deze normaal.

Het grote belang van de onderzoeken van Hermans c.s. is gelegen in het feit, dat zij beschikten over een isotroop uitgangsmateriaal. Wanneer men technische viscose onder zeer geringe druk door een glazen capillair laat uitvloeien in een  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -oplossing van geschikte concentratie, ontstaat een isotrope sterk



gezwollen geldraad van cellulose-xanthogenaat<sup>1, 2)</sup>. Verwarmt men dit gel in het spinbad, dan wordt het xanthogenaat ontleed en men verkrijgt een, eveneens nog vrij sterk gezwollen, geldraad van hydraatcellulose. Deze kan men tenslotte drogen. Wordt de droging uitgevoerd bij 65 0/0 relatieve vochtigheid, dan is het eindproduct een isotrope hydraatcellulosedraad, die nog ongeveer 10 0/0 water bevat. In water gelegd zwelt de draad weer op, maar bereikt lang niet de zwelgraad \*) van het verse, nog nooit gedroogde hydraatcellulosegel.

Met deze objecten voerden Hermans c.s. hun proeven uit. Xanthogenaat- en hydraatcellulosedraden werden op een Schopper-dynamometer gerekte en de zo voorgerekte draden bestudeerd met betrekking tot:

1. De zwellingsanisotropie, dat is de verhouding tussen relatieve breedte- en relatieve lengtezwellung<sup>1, 2, 3, 4, 8, 9, 10)</sup>;
2. het volume van het gel<sup>1, 2, 3, 4)</sup>;
3. het rek-spanningsdiagram<sup>5, 6, 11, 12, 14, 15)</sup>;
4. het röntgenogram<sup>7)</sup>;
5. de dubbele breking<sup>9, 10, 16, 17, 34)</sup>.

Om de gevonden verschijnsels te kunnen verklaren moest men een beeld van de submicroscopische bouw van het gel ontwerpen en voor dit beeld een deformatietheorie geven. Aanvankelijk dacht men zich het gel opgebouwd uit staafvormige kristallijne deeltjes, micellen, die in een isotroop gel alle mogelijke ruimtelijke richtingen zouden hebben. Aannemende, dat deze micellen ieder voor zich slechts in de breedte zouden kunnen zwellen, was het mogelijk onder bepaalde vereenvoudigende onderstellingen de zwellingsanisotropie  $Q$  te berekenen als functie van de oriënteringsgraad der micellen. Deze oriënteringsgraad is zelf weer een functie, die de verdeling der ruimtelijke richtingen van de micel-assen beschrijft. Om nu het verband tussen  $Q$  en de rekgraad  $v$  — de verhouding van de lengte in gerekte toestand tot de oorspronkelijke lengte van het draadvormige gelstukje — te berekenen was nog één schakel nodig. Deze was de theorie, die aan moest geven hoe de oriënteringsgraad der micellen afhangt van de rek. Een dergelijke

---

\*) Onder de zwelgraad wordt verstaan de verhouding tussen het volume van het gezwollen gel en dat in droge toestand.

theorie nu was reeds enkele jaren tevoren opgesteld door Kratky ter verklaring van röntgenogrammen, opgenomen aan gedeformeerde films van cellulose-esters <sup>19, 28</sup>). Kratky berekende namelijk de wijze, waarop de oriënteringsgraad en de rek samenhangen voor het geval, dat het gel zou bestaan uit langgerekte micellen, die in een viskeuze vloeistof gesuspendeerd zijn en zich volkomen onafhankelijk van elkaar kunnen bewegen (*1e grensgeval*).

Gebruik makend van deze theorie berekende Hermans het verband tussen  $Q$  en  $v$ . Het bleek, dat zijn hydraatcellulosedraden zich zelfs niet bij benadering gedroegen op de wijze, die door de theorie voorspeld werd. De zwellingsanisotropie nam veel sneller toe bij sterker wordende deformatie dan voor het theoretische gel van Kratky het geval zou moeten zijn. Het gedrag van het hydraatcellulosegel was beter te begrijpen, wanneer men aannam, dat de micellen niet volkomen vrij van elkaar zouden zijn, maar plaatselijk zouden samenhangen.

Ter verklaring van het feit, dat een isotrope en een sterk voor-gerekte draad in droge toestand dezelfde dichtheid hebben, moest men tevens aannemen, dat ook in het isotrope gel naburige micellen min of meer parallel zouden liggen <sup>4</sup>). Ook Kratky had reeds tot een dergelijke „Ordnung in kleinsten Bereichen” geconcludeerd voor zijn cellulose-esterfilms <sup>20</sup>).

Verder moest het ontworpen beeld de zwellingsverschijnsels kunnen verklaren. Bij de zwelling in water verandert het röntgenogram van hydraatcellulose niet; de zwelling is dus volgens Katz <sup>29, 30</sup>) intermicellair. Hermans nam aan, dat de kristallijne micellen niet regelmatig begrensd zouden zijn, maar dat, vooral aan de uiteinden, losse einden van draadmoleculen als franjes zouden uitsteken <sup>\*</sup>). Het zouden dan in hoofdzaak deze franjes zijn, die de samenhang der micellen in het gel zouden bewerkstelligen, terwijl zij tevens de zetel van de zwellingsverschijnsels zouden vormen. In het droge gel liggen de franjes dicht tegen elkaar aan, zonder evenwel een in drie dimensies geordend kristalrooster te vormen, zoals dat in de kern der micellen het geval is. In het algemeen zal iedere kristallijne kern in dit beeld aan alle zijden omringd zijn door niet

<sup>\*</sup>) Een dergelijke structuur was vroeger al voorgesteld door Gerngross, Herrmann en Lindemann voor gelatinegelen <sup>31</sup>).



exact geordend liggende ketenmoleculen, dus door „amorf materiaal”. Bij opzwellen kan het water tussen deze ketenmoleculen in de amorfe gebieden doordringen en de onderlinge afstand tussen de moleculen vergroten. Men moet zich echter voorstellen dat in het kristallijne gedeelte van het gel de roosterkrachten te groot zijn dan dat de watermoleculen tussen de celluloseketens zouden kunnen doordringen. Men bemerkt hiervan althans in de röntgenogrammen niets.

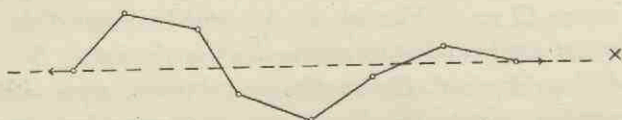


Fig. 1.

Geschematiseerde micellenketen volgens Kratky.

Voor structuren, veel gelijkende op de hier geschetste, heeft Kratky eveneens een deformatietheorie opgesteld<sup>24)</sup>. Hij beschouwt een systeem van lange ketenmoleculen, die een „Ordnung in kleinsten Bereichen” vertonen. Op sommige plaatsen zijn deze ketens tot kristalroosters gebundeld, op andere plaatsen is de ordening weer minder volmaakt en gelijkt ze meer op die, welke men b.v. in de nematisch vloeibaar kristallijne toestand aanwezig denkt. Kratky stelt zich hierbij voor dat eenzelfde ketenmolecul deel kan uitmaken van meer dan één kristallijn gebiedje, met andere woorden: de micellen \*) zijn hier verbonden door hoofdvalentieketens. Een dergelijke structuur neemt o.a. Frey-Wyssling ook aan voor natieve cellulose<sup>32, 33)</sup>. Om nu de deformatie van dit *tweede grensgeval* te beschrijven, beschouwt Kratky een doorlopende reeks micellen, alle verbonden door hoofdvalentieketens; hij vraagt zich af hoe deze micellenketen, geschematiseerd door een groot aantal met scharnieren aan elkaar verbonden starre staafjes (zie figuur 1), zich zal gedragen als de keten uitgerekt wordt. Vóór het rekproces is iedere ruimtelijke stand der staafjes in de keten gelijkelijk vertegenwoordigd; na maximale rekking

\*) We blijven voor de kristallijne gebiedjes de naam „micellen” gebruiken. In dit beeld hebben deze micellen echter hun individualiteit verloren; ze hebben ook geen scherpe begrenzing.

liggen alle staafjes in elkaars verlengde. Bij zijn berekening maakt Kratky echter een zeer belangrijke restrictie. Beschouwen we hiervoor de verbindingslijn der uiteinden van de keten als  $x$ -as, dan neemt Kratky aan, dat, wanneer men een punt zich langs de staafjes laat verplaatsen van het linker naar het rechter uiteinde van de keten, de projectie van dit punt op de  $x$ -as steeds in positieve richting loopt. Met deze veronderstelling is gemakkelijk uit te rekenen dat de maximale rekbaarheid van de keten 100 % is, dus overeenkomend met een rek  $\nu = 2$ . Volgens Kratky zou nu het gel ongeveer dezelfde maximale rekbaarheid moeten vertonen als een enkele micellenketen, mits er tussen de ketens onderling niet te veel dwarsverbindingen zijn.

Oppervlakkig beschouwd leek er enige overeenkomst te bestaan tussen de experimentele en de door deze theorie voorspelde resultaten. Zo hadden de verse xanthogenaat- en hydraatcellulosegelen een maximale rekbaarheid van 100—150 %<sup>5)</sup>. Er waren echter reeds dadelijk moeilijkheden, voornamelijk bij de interpretatie van de zwellingsanisotropiekrommen. Het bleek namelijk, dat de zwellingsanisotropie des te sneller steeg met de rekgraad, naarmate de zwelgraad tijdens het deformatieproces hoger was geweest. Men kon dus voor iedere zwelgraad een bijbehorende  $Q$ - $\nu$ -lijn tekenen.

In feite was de oorzaak van dit verschijnsel gelegen in de moeilijkheid van het kiezen van een juiste definitie voor het begrip „rekgraad”. Zoals reeds vermeld, verstaat men onder de rekgraad de verhouding tussen de lengte van de gerekte geldraad en de lengte van de oorspronkelijke isotrope draad; beide lengtes zijn dan gemeten in de zwellingsstoestand waarbij de deformatie plaats had. Uit een eenvoudig proefje is nu in te zien, dat een zekere rek  $\nu$  voor een sterk gezwollen gel een veel grotere deformatie betekent dan dezelfde rekking voor een luchtdroge draad. Het volgende voorbeeld (zie figuur 2) is ontleend aan een der publicaties van Hermans<sup>18)</sup>. Een isotrope gezwollen geldraad heeft een lengte van 224 mm en een zwelgraad  $q = 11,1$ . Na drogen is de lengte dan 100 mm. Rekt men echter de gezwollen draad uit tot  $\nu = 2,07$  zodat de lengte dus 464 mm wordt, en laat men nu de gerekte draad vrij drogen, dan krimpt deze bij het drogen relatief veel minder dan de isotrope draad. De nieuwe lengte wordt 390 mm. Betrokken op de droge toestand is de rekgraad dus 3,9.



Werd de zwellingsanisotropie nu uitgezet als functie van deze „karakteristieke rekgraad”  $v_t$ , dan vielen alle punten op éénzelfde  $Q-v_t$ -kromme, onafhankelijk van de zwelgraad tijdens de deformatie.

De ontdekking van deze „ $v_t$ -betrekking” bracht het onderzoek een eind vooruit, te meer, toen bleek, dat ook met andere onderzoekingsmethoden de gevonden oriëntering in eerste benadering alleen door  $v_t$  bepaald werd. Met name gold dit voor de rekspanningsdiagrammen<sup>12, 14)</sup> en de dubbele breking van gezwollen draden<sup>17, 34)</sup>.

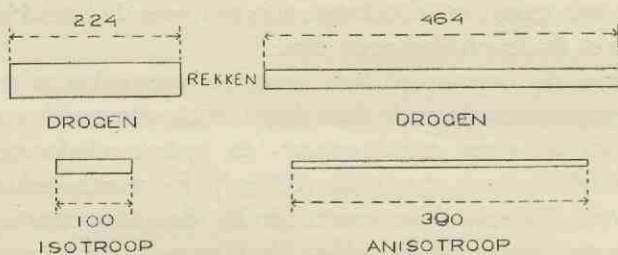


Fig. 2.

Uit deze resultaten kunnen we in de eerste plaats de gevolgtrekking maken, dat de potentiële rekbaarheid van een droge isotrope hydraatcellulosedraad veel groter is dan de op de dynamometer bepaalde breukrek. Hermans vindt waarden tot 600%:  $v_t = 7$ <sup>18)</sup>. Het beeld van het tweede grensgeval van Kratky kan een dergelijke hoge rekbaarheid nooit verklaren, tenzij men aanneemt, dat er bij de deformatie een aanzienlijke glijding van ketenmoleculen langs elkaar optreedt. Hiervan heeft men experimenteel evenwel niets kunnen bemerken. Integendeel, het deformatieproces bleek onder bepaalde omstandigheden omkeerbaar te zijn: de zogenaamde opzwellingsretractie, die optreedt als een gedeformeerde draad te zwellen wordt gelegd in een milieu, waarin hij een hogere zwelgraad bereikt dan die waarbij hij gerekt werd. De zwellingsanisotropie van deze geretraheerde draden voldoet aan dezelfde  $Q-v_t$ -betrekking als die van de draden die zich op de heenweg van het deformatieproces bevinden. Dit zou wel heel moeilijk te begripen zijn indien er een belangrijke glijding zou optreden bij het rekken.



Ter verklaring van de hoge potentiële rekbaarheid moeten we teruggrijpen naar de door Kratky gestelde voorwaarde bij zijn tweede grensgeval. Laten we namelijk de veronderstelling vallen, dat in isotrope toestand alle schakels van de keten een *positieve* bijdrage leveren tot de langs een rechte lijn gemeten afstand tussen begin- en eindpunt, dan zijn er geen principiële bezwaren meer tegen een grote rekbaarheid. De ketens moeten dus ten dele „teruglopend” ondersteld worden (zie figuur 3).

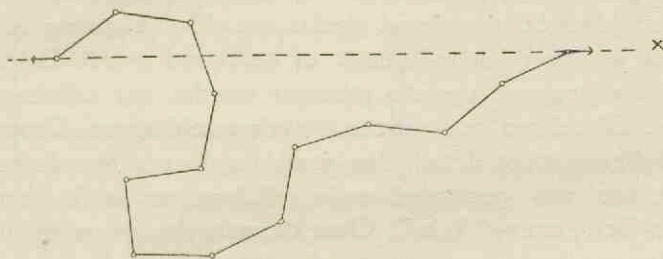


Fig. 3.

Micellenketen ten dele teruglopend.

In de tweede plaats het feit, dat de oriënteringsgraad, gemeten als zwellingsanisotropie of optische anisotropie niet of slechts weinig afhangt van de omstandigheden tijdens het deformatieproces. Dit betekent slechts, dat de gemiddelde oriëntering van de delen van het gel, die voor deze verschijnsels verantwoordelijk te stellen zijn, dezelfde is, ongeacht de wijze waarop de deformatie tot stand gekomen is. We mogen evenwel niet concluderen, dat onafhankelijk van de gevolgde weg bij de deformatie de toestand van het gel alleen door de karakteristieke rekgraad  $v_t$  bepaald zou zijn. Zeer duidelijk komt dit tot uiting in de breuksterkte van gerekte draden <sup>5)</sup>. Een draad, die in xanthogenaattoestand voorgerekte is, vertoont na omzetting en drogen een breuksterkte, die groter is dan die van de isotrope droge draad; is de draad echter in droge toestand voorgerekte, dan is de breuksterkte dezelfde als die van de isotrope droge draad. In weder gezwollen toestand is de breuksterkte van de droog voorgerekte draad zelfs kleiner dan die van de isotrope draad, terwijl dan de breuksterkte van als xanthogenaat voorgerekte draden gelijk is aan, bij hogere voorrek groter is dan de sterkte van de isotrope draad.

Hieruit is te zien, dat er voor de breuksterkte geen  $v_t$ -betrekking bestaan kan. Dit neemt evenwel de betekenis niet weg van het feit, dat die grootheden, die in een eenvoudiger verband staan met de gemiddelde oriënteringstoestand van het gel, in eerste benadering alleen van  $v_t$  afhangen.

In de loop van het onderzoek kwam nog het volgende feit te voorschijn. Röntgenogrammen, opgenomen aan draden van diverse zwellingstoestand en deformatiegraad gaven te zien, dat het deel van het gel, dat uit gekristalliseerde materie bestaat, in een verse isotrope hydraatcellulosedraad slechts betrekkelijk gering is, maar toeneemt wanneer het gel gerekt of gedroogd wordt. Beide processen gaan gepaard met een scherper worden der cellulose-interferenties. Bij rekken ontstaat een typisch vezeldiagram. Droogt men de gezwollen isotrope draad, dan verschijnen eveneens de bekende interferenties van gemercenterde cellulose, nu in de vorm van Debije-Scherrer-cirkels <sup>7)</sup>. Over de mate der toeneming van het kristallijne ten koste van het amorf materiaal lopen de meningen der verschillende auteurs nog uiteen.

Toch mogen we wel concluderen, dat bij de sol-gelovergang individuele ketenmoleculen een belangrijke rol spelen. Men moet zich voorstellen, dat bij de coagulatie een soort driedimensionale netstructuur ontstaat, gevormd door ketenmoleculen, die tevens nog een „Ordnung in kleinsten Bereichen” vertonen. Het gevormde gel is sterk gezwollen. De mazen van het net worden door watermoleculen opgevuld. Daar bij de deformatie niets van glijding te bemerken is, moet men aannemen, dat de knooppunten van het net bij het rekken blijven bestaan. In die knooppunten oefenen de moleculen plaatselijk een grote kracht op elkaar uit. Over de aard van deze binding is nog niets met zekerheid bekend. Het is niet onwaarschijnlijk, dat de krachten, die de ketens plaatselijk sterk aan elkaar binden, van der Waalse krachten zijn, dus van dezelfde aard zijn als die, welke de samenhang in het kristalrooster bewerkstelligen. De knooppunten zouden dan op te vatten zijn als kristallijne kernen, die bij het oriënteren der ketenmoleculen tijdens het deformatieproces uitgroeien tot röntgenografisch aantoonbare kristallijne gebiedjes. Iets dergelijks gebeurt bij het drogen van een isotroop of gedeformeerd gel.

Het vers gecoaguleerde moleculaire netwerk heeft een experi-



mentele rekbaarheid van 100—200 % en vertoont na deze rek een zeer goede oriëntatie. De potentiële rekbaarheid van het gedroogde isotrope gel is veel groter. Men moet dus wel aannemen, dat bij het drogen de ketenmoleculen op een of andere wijze opgevouwen worden en daarbij voor een groter gedeelte „teruglopend” worden. Een dergelijk gedrag had men reeds vroeger aangenomen voor het agar-agargel<sup>85</sup>).

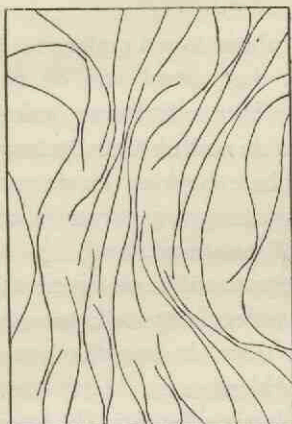


Fig. 4.

Schematische voorstelling van een vers gecoaguleerd gel.



Fig. 5.

Schematische voorstelling van een gedroogd isotroop gel.

Laat men een gedroogde draad weer opzwellen in water, dan kunnen de watermoleculen slechts doordringen in die delen van het gel, waar de ordening der ketenmoleculen onvolmaakt is; het röntgendiagram verandert hierbij niet: intermicellaire zwelling volgens Katz<sup>29, 30</sup>).

De figuren 4 en 5 geven een schematisch beeld van een gedeelte uit een vers gecoaguleerd en uit een gedroogd isotroop gel. De lijnen in deze figuren stellen ketenmoleculen voor.

Het tot nu toe door Hermans en zijn medewerkers ontwikkelde beeld van het isotrope hydraatcellulosegel vertoont veel overeenkomst met de gangbare opvatting omtrent de submicroscopische bouw van zwak ge vulcaniseerde rubber<sup>18</sup>). In experimenteel opzicht is er opvallende gelijkenis, wat betreft de volgende eigenschappen:

1. De hoge (potentiële) rekbaarheid.
2. De kristallisatieverschijnsels tijdens het rekken.
3. De principiële omkeerbaarheid van de deformatie.
4. De experimenteel bepaalde rek-spanningsdiagrammen.

Hierbij moet men in het oog houden, dat de rol, die het zwel-middel bij de cellulose speelt, in het geval van de rubber door de temperatuur wordt vervuld. Bij het onderzoek aan cellulose (en derivaten) bevat het systeem dus in de regel een component meer dan het systeem „rubber”.

De oriëntering bij het rekken van rubber is een moleculair proces. Hetzelfde moeten we aannemen in het geval van de cellulose, vooral in sterk gezwollen toestand\*). Het micellaire gedrag van de cellulose, waarop men steeds zo sterk de nadruk legde, geïmponeerd door het verschijnsel der staafjes-dubbele breking en de resultaten der röntgenografie, is nu althans voor de geregenereerde cellulose gereduceerd tot een complicerende bij-omstandigheid.

Het verschil in gedrag tussen cellulose en rubber is op energetische gronden wellicht te verklaren. Het moleculaire oriënteringsproces in rubber wordt mogelijk gemaakt door de tamelijk grote mate van vrije draaibaarheid om de C-C-valenties en de geringe weder-zijdse beïnvloeding der ketenmoleculen onderling. Bij kamertemperatuur spelen entropieveranderingen daar de hoofdrol, terwijl de inwendige energie slechts weinig verandert tijdens de deformatie. De vrije energie van rubber neemt bij rekking toe; laat men de uitgerekte rubberdraad los, dan veert hij weer terug tot zijn oorspronkelijke lengte, zoekt weer de toestand van minimale vrije energie op. Een gerekte cellulosedraad vertoont slechts een geringe elasticiteit, veert maar weinig terug, wanneer men hem loslaat. Waarschijnlijk is in dit geval behalve de entropie ook de inwendige energie in belangrijke mate veranderd tijdens het rekken, zodat de vrije energie niet veel groter geworden is. Slechts door de verhouding tussen de volumina van de droge cellulose en van het zwel-middel in sterke mate te veranderen ten gunste van het laatstgenoemde kan een gedeeltelijke spontane omkering van de deformatie tot stand komen: de opzwellingsretractie.

\*) Het zou kunnen, dat bij weder gezwollen draden tijdens het deformereren naast moleculaire ook micellaire processen een rol spelen.



## HOOFDSTUK II.

### BEREIDING EN EIGENSCHAPPEN VAN DE NITROCELLULOSEDRAAD.

#### 1. *Inleiding.*

Het was wenselijk de in het vorige hoofdstuk beschreven onderzoekingen uit te breiden tot andere gelsystemen. De mogelijkheid bestond immers dat men daarbij op andere deformatiemechanismen zou stuiten en dat eigenschappen gevonden zouden worden, die de gedeformeerde hydraatcellulosedraden van Hermans niet vertoonden. Zo was bijvoorbeeld de vraag gerezen, waarom het niet mogelijk was uit de geregenereerde isotrope cellulose door deformatie draden te verkrijgen, die in sterkte vergelijkbaar zouden zijn met de Lilienfeld-kunstzijde. Het vermoeden bestond, dat voor het bereiken van een dergelijk effect de deformatie in een andere zwellingstoestand zou moeten geschieden, die niet gemakkelijk te verwezenlijken zou zijn in het geval van de hydraatcellulose, maar wellicht beter bij andere hoog polymere verbindingen<sup>5)</sup>.

We besloten daarom het werk van Hermans uit te breiden tot het geval van een cellulose-ester. Hiervoor kwamen in de eerste plaats in aanmerking het nitraat en het acetaat.

Voor de bereiding van een isotrope draad stonden in beginsel twee wegen open, het verspinnen van een oplossing van de cellulose-ester in een geschikt spinbad of het veresteren van een volgens Hermans bereide isotrope cellulosedraad. Aanvankelijk trachtten we de eerste weg te volgen. De pogingen om uit acetylcellulose (Cellit L 900 van de I. G. Farbenindustrie), opgelost in aceton of dioxaan, een isotrope draad te spinnen in aethylalcohol, water of mengsels van deze vloeistoffen, hadden echter niet het gewenste resultaat. De draad, die ontstond, had steeds een sponsachtige structuur; soms waren met het microscoop vacuolen zichtbaar, een enkele maal was de draad van binnen zelfs geheel hol.



Betere resultaten verkregen we door het veresteren van een isotrope hydraatcellulosedraad onder behoud van de vezelvorm. Langs deze weg was het mogelijk zowel isotrope nitrocellulose- als acetylcellulosedraden te verkrijgen, die in geschikte zwelmiddelen behoorlijk rekbaar waren en in sterkte niet onderdeden voor het uitgangsmateriaal. De beste acetylcellulosedraden hadden een wat grotere rekbaarheid dan de nitrocellulose. Daar het evenwel moeilijker bleek acetylcellulosedraden met goed reproduceerbare eigenschappen te bereiden dan zulks voor de nitrocellulosedraden het geval was, hebben we tenslotte de nitrocellulose als object van het onderzoek gekozen.

## 2. Bereiding der nitrocellulosedraden.

Over de verestering van cellulose bestaat een uitgebreide literatuur, waarin de opvattingen der verschillende auteurs wat betreft het reactiemechanisme nogal uiteenlopen. Een goed overzicht over dit gebied is onlangs gegeven door Sisson<sup>36)</sup>.

Veelal neemt men een micellair heterogene reactie aan<sup>37)</sup>; het zuur zou dan eerst het oppervlak der micellen omzetten tot de tri-ester en vervolgens steeds dieper in de micellen doordringen. Tijdens het reactieproces zouden dan altijd in het micel te onderscheiden zijn een geheel veresterde buitenste zone, daarbinnen een gebied waar de reactie nog aan de gang is en tenslotte een kern van nog niet omgezette cellulose.

Daartegenover neemt Miles<sup>38)</sup> aan, dat er in de eerste phase van het proces inderdaad sprake is van een heterogene reactie, waarbij het oppervlak der micellen veresterd zou worden, maar dat daarna een permutoïde reactie plaats heeft; in dat geval is er geen sprake meer van een scherpe scheiding tussen niet en wel veresterde cellulose, maar zijn op ieder tijdstip de veresterde OH-groepen over de ketenmoleculen verdeeld, hetzij statistisch, hetzij volgens een of andere wetmatigheid, doch in ieder geval zó, dat er weinig kans is dat één molecuul geheel veresterd is voordat de andere moleculen dit zijn.

Deze theorieën zijn opgesteld voor de verestering van natieve cellulose. In het geval van de geregenereerde cellulosedraden moeten we aannemen, dat het zuur het eerst zal doordringen in de amorfe gebieden van het gel en dat de veresteringsreactie van daar uit

steeds verder zal voortschrijden in de tot een kristalrooster gerangschikte gedeelten. We kunnen daarbij in het midden laten of het reactietype micellair heteroëen dan wel permutoid is. Het is wel duidelijk, dat het van belang zal zijn het gel door voorafgaande zwelling in water goed toegankelijk te maken voor het zuur.

Het eindproduct van de „nitrering” is in hoge mate afhankelijk van de omstandigheden tijdens de reactie. In de eerste plaats is de samenstelling van het „nitreerzuur” van groot belang, daar deze het stikstofgehalte van de gevormde nitrocellulose beïnvloedt. Meestal worden mengsels van geconcentreerd zwavelzuur en salpeterzuur gebruikt. Er ontstaan dan echter ook zwavelzure en nitrosyl-zwavelzure esters, die een nadelige invloed hebben op de stabiliteit van de nitrocellulose; ze moeten daarom gehydrolyseerd worden door behandeling van het product met zwakke zuren, de zgn. stabilisatie van de nitrocellulose. In plaats van zwavelzuur kan ook fosforzuur als wateronttrekkend middel bij de verestering gebruikt worden; het voordeel hiervan is, dat de nitrocellulose dan veel gemakkelijker is te stabiliseren: een korte behandeling met kokend water is al voldoende <sup>89)</sup>.

De gebruikte zuren kunnen bovendien nog hydrolyserend werken op de O-bruggen der nitrocelluloseketens zelf. Het gevolg is, dat de viscositeit van de nitrocellulose in oplossing verlaagd wordt, gepaard gaande met een vermindering in sterkte van uit de nitrocellulose vervaardigde draden of films. Deze hydrolyse kan zoveel mogelijk worden vermeden door de verestering bij lage temperatuur te laten verlopen.

Rekening houdend met deze omstandigheden kwamen we na enige voorproeven tenslotte tot de volgende werkwijze om isotrope nitrocellulosedraden te bereiden. Een volgens *Hermans* uit 8-procentige viscose bereide droge isotrope cellulosedraad \*) lieten we weder opzwellen in water. Een der uiteinden van de draad werd nu bevestigd op een glazen spoel, die met behulp van een synchroonmotor en een tussengeschakelde sterke vertraging in een regelmatige langzaam draaiende beweging werd gebracht. Op deze wijze werd de draad geleidelijk uit het waterbad, waarin hij lag, door een ca.

\*) De cellulosedraden waren in het laboratorium der Hollandsche Kunstzijde Industrie te Breda bereid door Dr. P. Platzek. Wij danken hem ook op deze plaats voor de door hem daarbij steeds betoonde hulpvaardigheid.



70 cm lange, tweemaal flauw omgebogen buis gevuld met nitreerzuur getrokken. Figuur 6 stelt het nitreeringsapparaat schematisch voor. Als reservoir voor de te veresteren draad diende een bekersglas A, dat in schuine stand was gezet. Uit het toevoerbuysje B stroomde voortdurend water. Het over de rand van het bekersglas vloeiende water werd tezamen met de draad geleid door een trechter C, waarvan de tuit zo dicht mogelijk bij de opening van de met nitreerzuur gevulde buis D uitmondde. De draad verdween in deze buis, terwijl het uit C stromende water zijwaarts afgeleid werd. Na de verestering kwam de draad in buis E terecht, waardoor weer water stroomde, toegevoerd uit F. Tenslotte werd hij op de reeds genoemde spoel G gewonden, die ook voortdurend met water bevochtigd werd. Voor continue verversing van het nitreerzuur kon zorg gedragen worden door dit langzaam te laten toevloeien uit de druppeltrechter H. In het linker been van buis D bevond zich een afvoeropening J voor verbruikt zuur. De voortdurende inten-

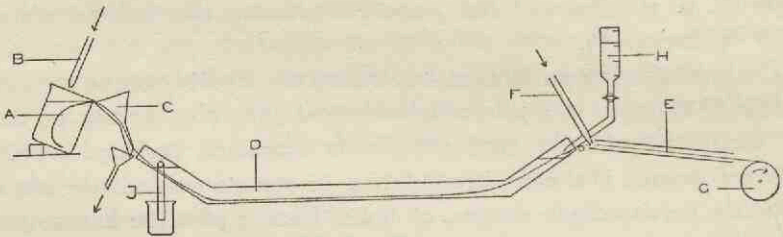


Fig. 6.

Schematische voorstelling van de bereiding der nitrocellulosedraden.

sieve spoeling met water had een tweeledig doel: de draad moest zo goed mogelijk gezwollen blijven en onder zo gering mogelijke spanning door het apparaat getrokken worden. Met een controleproef, waarbij D met water gevuld was, kon aangetoond worden, dat de draad bij het doortrekken geen blijvende verlenging onderging.

De samenstelling van het nitreerzuur was ontleend aan een publicatie van Bouchonnet, Trombe en Petitpas<sup>40</sup>): 400 cc rokend  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,53$ ), 12 cc water en 160 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ . De temperatuur tijdens de reactie werd op  $-13^\circ - -15^\circ$  gehouden. Daartoe bevond buis D zich in een mengsel van ijs en keukenzout. De snelheid, waarmede spoel G draaide was zodanig, dat een draad-

elementje gedurende 45 minuten in het zuur verbleef. Nadat de draad geheel op de spoel gewonden was, werd hij gedurende 1 nacht in leidingwater van kamertemperatuur geplaatst. Daarna behandelden we hem drie maal een half uur met telkens ververst kokend gedestilleerd water. Na afkoelen werd de draad aan de lucht bij kamertemperatuur gedroogd. Een op deze wijze geprepareerde draad kon gedurende enige maanden in een exsiccator boven natronkalk bewaard worden zonder merkbaar in eigenschappen te veranderen.

### 3. Algemene eigenschappen van de nitrocellulosedraad.

Onze draad had een melkachtige tint en een glanzend oppervlak. Hij voelde veel stugger aan dan een droge cellulosedraad.

Het stikstofgehalte, bepaald volgens Staud en Gray <sup>41)</sup>, bedroeg 13,07 0/0. Cellulosetrinitraat moet 14,16 0/0 stikstof bevatten, het dinitraat 11,13 0/0. Genoemd stikstofgehalte was al na een half uur veresteren bereikt, zoals een afzonderlijke proef leerde. We mogen dus wel aannemen, dat een reactieduur van  $\frac{3}{4}$  uur voldoende lang was om tot een evenwichtstoestand te geraken.

De draad was oplosbaar in aceton. We bepaalden de relatieve viscositeit van een dergelijke oplossing bij 25°; 0,1535 g nitrocellulose, opgelost in aceton tot een volume van 101,5 cc, had een relatieve viscositeit  $\eta_r = 1,405$ . Ingevuld in de viscositeitsformule van Bredée en de Booy <sup>42)</sup>,

$$\eta_r = \left( 1 + \frac{2,5 \cdot V_0 \cdot c_v}{6} \right)^6$$

levert dit een „voluminositeit bij oneindige verdunning” \*)  $V_0 = 138$ .

Met de bekende formule van Staudinger,

$$\eta_r - 1 = K_m \cdot c \cdot M$$

waarin  $M$  = het moleculairgewicht en  $c$  de concentratie in molen per l is, berekend voor het „grondmolecuul”, vindt men, voor  $K_m$

\*) De voluminositeit bij oneindige verdunning  $V_0$  is de verhouding tussen  $\varphi$ , het volume van de gedispergeerde stof per cc oplossing, berekend met de formule van Einstein  $\eta_r = 1 + 2,5 \varphi$ , en het volume droge stof per cc oplossing  $c_v$ , beide bij grote verdunning.



de waarde  $13 \cdot 10^{-4}$  nemend,  $M = 57680$ ; bij een stikstofgehalte van  $13,07\%$  betekent dit een polymerisatiegraad  $P = 206$ . Zonder een absolute betekenis toe te kennen aan dit getal kunnen we het toch gebruiken om onze nitrocellulose te karakteriseren.

#### 4. Zwellingsverschijnsels.

In aethylalcohol zwol onze nitrocellulose tot een *zwellgraad*  $q = 1,3$ . Dat wil dus zeggen, dat de verhouding tussen het volume van het gezwollen systeem en dat van de droge nitrocellulose de waarde 1,3 had. In mengsels van aethylalcohol en aceton werd een hogere *zwellgraad* bereikt, afhankelijk van de acetonconcentratie. Figuur 7 laat het verband zien tussen  $q$  en de samenstelling van het *zwellmiddel*. De maximaal bereikbare *zwellgraad* was ongeveer 2,9; het *zwellmiddel* bevatte dan ca. 30 volumeprocenten aceton.

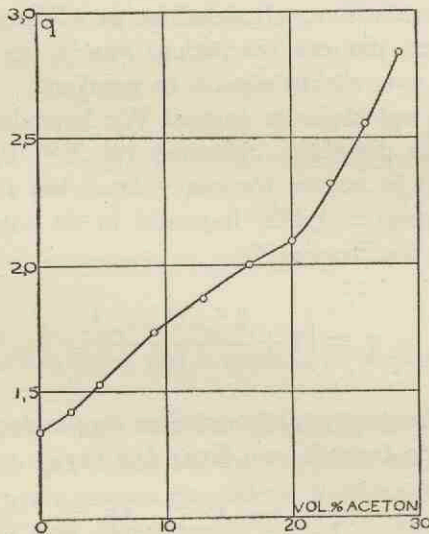


Fig. 7.

Zwellgraad  $q$  als functie van de samenstelling van het *zwellmiddel*.

Bij hogere acetonconcentraties viel de draad uiteen en loste tenslotte op. Het is merkwaardig dat, hoewel aceton een oplosmiddel voor de nitrocellulose is, het niet mogelijk was met alcohol-acetonmengsels *zwellgraden* te verwezenlijken, die vergelijkbaar zouden zijn met

die van verse xanthogenaat- of hydraatcellulosedraden ( $q \sim 11$  resp. 6). Onze draden waren in dit opzicht veel meer te vergelijken met de weder gezwollen cellulosedraden, waaruit ze bereid waren en die in water een zwelgraad 2,1 à 2,3 bereiken.

Verder valt in figuur 7 op dat de kromme uit twee stukken schijnt te bestaan. Bij ongeveer 20 volumeprocenten aceton gaat de lijn plotseling sneller stijgen. Dit verschijnsel is volkomen reproduceerbaar\*). Een dergelijk gedrag bij zwelling van acetylcellulosefilms in dioxaan-watermengsels was opgemerkt door Breuer, Kratky en Saito<sup>23)</sup>. Deze auteurs vonden zelfs een minimum op de grens tussen de twee stukken der kromme. Zij schreven het eerste stuk toe aan inter-, het tweede stuk aan intramacellulaire zwelling. De in de volgende hoofdstukken te beschrijven deformatieproeven hebben we uitgevoerd in alcohol-acetone mengsels, behorend bij de verschillende delen van de kromme uit figuur 7.

Er is een typisch verschil tussen de zwelling van isotrope hydraatcellulose in water en van onze nitrocellulose in alcohol of mengsels hiervan met aceton. De cellulosedraad heeft bij zwelling in water niet slechts een zwellingsanisotropie  $Q = 1$ , maar ook op ieder ogenblik van het zwellingsproces zijn relatieve lengte- en relatieve breedtezweelling aan elkaar gelijk. Bij het zwellen van een isotrope nitrocellulosedraad daarentegen ziet men eerst de breedte van de draad toenemen. Het zwelmiddel dringt duidelijk zichtbaar van buiten af in het gel door, zodat tijdens de zwelling zich twee scherp gescheiden coaxiale cilindrische zones aftekenen: de buitenste zone bestaat uit gezwollen nitrocellulose; daarbinnen bevindt zich nog de droge kern van de draad. Pas op het moment, dat deze kern verdwijnt, dus wanneer de draad geheel met het zwelmiddel doortrokken is, neemt de lengte van de draad snel toe. Het kan niet anders of bij dit zwellingsproces moeten spanningen in de draad optreden, die het gel min of meer anisotroop maken. Inderdaad vindt men voor een isotrope draad, die in aethylalcohol te zwellen gelegd wordt, een zwellingsanisotropie  $Q = 1,7$ . Bij kamertemperatuur duurt dit proces in alcohol 1 à 2-maal 24 uur. In kokende alcohol

---

\*) De absolute waarden van de zwelgraad in afhankelijkheid van de acetoneconcentratie liepen soms iets uiteen voor producten afkomstig van verschillende nitreringen.

gaat de zwelling sneller en heeft slechts ca. 1 uur nodig. De anisotropie is dan echter ook groter, nl.  $Q=2,8$ . Laat men de isotrope draad niet zwellen in alcohol, maar in een mengsel hiervan met aceton, dan worden ook hogere waarden voor  $Q$  gevonden. In het algemeen kunnen we zeggen: hoe sneller en sterker we het zwellingsproces willen laten verlopen, des te meer wijkt de zwellingsanisotropie van een isotrope draad van de waarde 1 af.

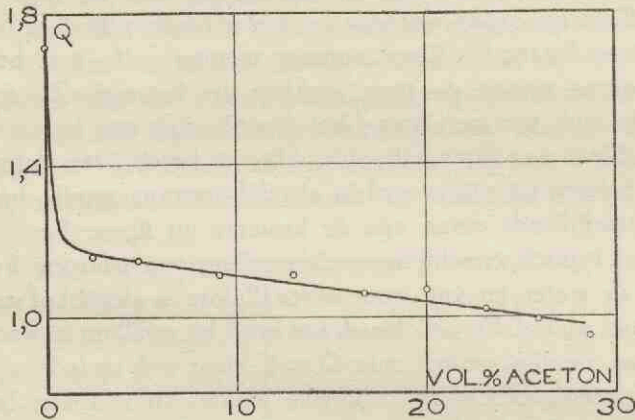


Fig. 8.

Zwellingsanisotropie van een isotrope draad in afhankelijkheid van de acetonconcentratie in het zwelmiddel.

Het was evenwel mogelijk om bij de zwelling in alcohol-acetonmengsels het effect der bij de zwelling optredende spanningen te niet te doen. Wanneer we bijvoorbeeld een draad wilden laten zwellen in een mengsel van 80 % alcohol en 20 % aceton, dan legden we hem eerst in 100 % alcohol. Was de draad hierin gewollen, dan voegden we een weinig aceton toe en wachtten we tot het nieuwe zwellingsevenwicht bereikt was. Dit proces herhaalden we zo lang tot het zwelmiddel de gewenste acetonconcentratie had. Wanneer we dan tegelijkertijd voor iedere acetonconcentratie de zwellingsanisotropie  $Q$  bepaalden, vonden we een verband als weergegeven is in figuur 8.  $Q$  werd hier berekend als

$$\frac{b-b_0}{l-l_0} \cdot \frac{l_0}{b_0}$$



waarin  $b$  en  $l$  breedte en lengte van de gezwollen draad zijn,  $b_0$  en  $l_0$  de afmetingen van de oorspronkelijke droge draad.

De zwellingsanisotropie van de isotrope draad zakt dus bij toevoegen van aceton aan het zwelmiddel al spoedig tot de normale waarde 1, een verschijnsel, dat geheel te vergelijken is met de later te bespreken opzwellingsretractie.

Moesten we het zwellingsproces van onze draden trapsgewijze laten verlopen, voor het drogen van de gezwollen draden was dat niet nodig en ook niet goed mogelijk. Brengt men namelijk een gezwollen draad in een zwelmiddel van een geringere acetonconcentratie, waarin hij volgens figuur 7 dus een lagere zwelgraad zou moeten krijgen, dan vermindert de zwelgraad slechts weinig of niets. Met andere woorden: de kromme uit figuur 7 wordt alleen maar in de richting van toenemende acetonconcentratie doorlopen. We lieten daarom, wanneer het nodig was gezwollen draadjes te drogen, dit steeds eenvoudig direct aan de lucht bij kamertemperatuur gebeuren. Bij het droogproces had voor een isotrope draad  $Q$  steeds nagenoeg de waarde 1.

Het gedroogde gel hield hardnekkig enige procenten zwelmiddel vast, dat zelfs door enige uren in vacuo bij ca.  $80^\circ$  te drogen niet te verwijderen was. Het bleek, dat dergelijke kleine hoeveelheden zwelmiddel de dubbele breking van gerekte draden niet merkbaar beïnvloedden. Het was echter te verwachten, dat de vorm der rekspanningskrommen er wel een merkbare invloed van zou kunnen ondergaan. Daarom werden de draden, die voor het bepalen van deze diagrammen moesten dienen, na het drogen nog gedurende 14 uur op waterbad in gedestilleerd water verwarmd om de laatste resten zwelmiddel zo goed mogelijk te verwijderen. Daarna werden ze in vacuo boven  $P_2O_5$  gedroogd. Een zodanige behandeling was voor de voor optisch onderzoek bestemde draden minder wenselijk, daar zelfs een geringe hydrolyse van het cellulosenitrat de dubbele breking sterk beïnvloedt.

##### 5. *Het rekapparaat.*

Alvorens we overgaan tot het beschouwen van het gedrag der draden bij deformatie is een korte beschrijving van het rekapparaat op haar plaats. Het is in hoofdzaak gelijk aan het vroeger reeds



door Ambronn<sup>43)</sup> gebruikte. De figuren 9 en 10 geven het apparaat respectievelijk in bovenaanzicht en in overlangse doorsnede weer. De dubbelwandige messingen bak A bevat het zwelmiddel. Door de gehele lengte van de bak lopen twee van schroef-

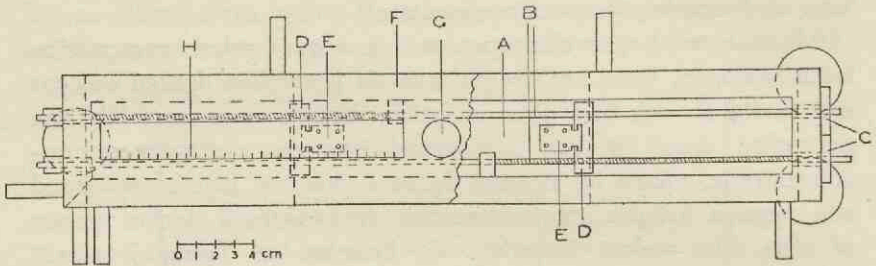


Fig. 9.

Het rekapparaat (bovenaanzicht).

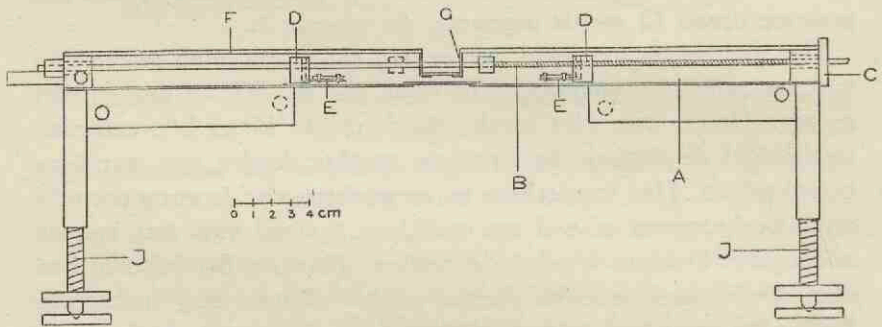


Fig. 10.

Het rekapparaat (overlangse doorsnede).

draad voorziene assen B, die met tandwielen C aan elkaar gekoppeld zijn. Een synchronomotor brengt via een vertragende transmissie deze assen in draaiing. Daardoor bewegen zich de twee eveneens van een schroefdraad voorziene messingen klemhouders D van elkander. In de verwisselbare klemmen E is de uit te rekken draad ingeklemd. Bij het rekken blijft het midden van de draad steeds op zijn plaats en kan met een microscoop geobserveerd worden. Hiertoe bevindt zich in de onderwand van

A een glazen ruitje. De bak is van boven afgesloten met een deksel F, ook van messing; in het midden daarvan bevindt zich een kleine tubus G, die van onderen met een ruitje afgesloten is en gelegenheid laat de draad met een niet te sterk vergrotend objectief dicht genoeg te naderen om hem scherp af te beelden. Terzijde van de tubus G bevinden zich in het deksel twee langwerpige ruitjes, op een waarvan een schaalverdeling H is aangebracht. Met behulp van een merkstreep op de klemmenhouder D is het aldus mogelijk op ieder ogenblik de lengte van de ingeklemde draad af te lezen. Met de schroeven J kan de hoogte van het apparaat gevariëerd worden, waardoor men het in combinatie met elk gewenst microscoop kan gebruiken.

Figuur 11 geeft de vorm van de gebruikte klemmen. Zij bestaan uit een rechthoekig omgebogen messingplaatje, waarvan het verticale stuk juist in de klemmenhouder D past (fig. 9 en 10). De draad wordt nu ingeklemd tussen het horizontale deel en een vlak messingplaatje, dat er met vier schroefjes op bevestigd kan worden. Het is gewenst het draadeinde

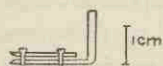


Fig. 11.

De gebruikte  
klemmen.

in een stukje omgevouwen dik papier (b.v. tekenpapier) in te klemmen. Er moet verder zorg voor gedragen worden, dat de vier schroefjes gelijkmatig en niet al te vast aangedraaid worden.

Alle rekkingen voerden we uit bij een temperatuur van  $20^{\circ}$ , die gehandhaafd werd door water uit een thermostaat door de dubbele wand van het apparaat te pompen. De inspanlengte der draadstukjes was steeds ongeveer 6 cm; de reksnelheid bedroeg dan ca.  $4\%$  van de beginlengte per minuut.

### 6. Verschillende rekgraden.

Onder de *rekgraad* verstaan we in het algemeen de verhouding tussen de lengte van de gedeformeerde draad en die van de oorspronkelijke isotrope draad. Wanneer we een geldraad in het rekapparaat tot een zekere rekgraad uitrekken en daarna loslaten, veert hij weer voor een bepaald bedrag terug. De rek bestaat dus uit een blijvend (plastisch) en een tijdelijk (elastisch) deel. De verhouding tussen elastische en plastische rek is van veel factoren afhankelijk, zoals de zwellingstoestand tijdens de deformatie, de mate van uitrekking, de snelheid waarmee deze geschiedt, de tijd



gedurende welke de draad in uitgerekte toestand in het rekapparaat ingespannen blijft e.a. Willen we de invloed van een der diverse factoren op de genoemde verhouding bestuderen, dan is het dus noodzakelijk de overige omstandigheden zo goed mogelijk vast te leggen. Dit geldt trouwens ook voor de bestudering van allerlei andere eigenschappen van deze gelen.

Behalve aan de reeds in de vorige paragraaf vastgestelde reknelheid en temperatuur, waarbij we werkten, hebben we ons nog steeds aan het volgende gehouden: na het rekken bleven de draden gedurende één minuut onder spanning in het apparaat, daarna werden ze ontspannen. We lieten hen vervolgens gedurende drie uren vrij in het zwelmiddel liggen, waarbij dus de elastische rek opgeheven werd. Daarna werden de draden voor verdere experimenten gebruikt.

De rekgraad, die de gezwollen draden in het rekapparaat ingespannen hebben, duiden we in 't vervolg aan door  $v_s$  (rekgraad onder spanning). Drie uren na ontspannen hebben ze de *experimentele rekgraad*  $v$ , ook dus in gezwollen toestand gemeten. Na daaropvolgende droging wordt de rekgraad van de draden, betrokken op de lengte van de oorspronkelijke droge isotrope draad, de *karacteristieke rekgraad*  $v_t$  genoemd.

Het verband tussen de experimentele rekgraad  $v$  en de rekgraad onder spanning  $v_s$  leert ons iets omtrent de verhouding tussen het tijdelijk en het blijvend deel van de rek. Figuur 12 geeft dit verband bij deformatie in verschillende zwellingsmilieu's. De ++ gelden voor rek in 100% aethylalcohol; voor de ○○ bestond het zwelmiddel uit 83,3 volumepercenten aethylalcohol + 16,7 volumepercenten aceton (5 vol. alcohol + 1 vol. aceton), voor de ×× was de samenstelling 69% alcohol + 31% aceton. De stippellijn geeft het verloop der  $v-v_s$ -kromme weer voor het geval dat de rek voor 100% blijvend zou zijn.

Uit de figuur kunnen we aflezen, dat in de gebruikte alcohol-aceton-mengsels de rekking bij lage rekgraden vrijwel geheel tijdelijk is. Pas van  $v_s = 1,5$  af begint het blijvend deel van de rek aanzienlijk groter te worden, om bij hogere rekgraden de belangrijkste plaats te gaan innemen. Op overeenkomstige wijze gedragen zich ook in water gezwollen hydraatcellulosedraden<sup>3)</sup>.

Geheel anders is het beeld dat de nitrocellulosedraden bij rekking in 100% alcohol vertonen. Hier schijnt bij kleine rekgraden de

deformatie bijna geheel blijvend te zijn; bij hogere  $v_s$ -waarden neemt het percentage blijvende rek af, maar is toch nog steeds groter dan voor even ver in alcohol-acetonmengsels gerekte draden.

In de volgende hoofdstukken zullen we zien, dat de deformatie in alcohol slechts schijnbaar geheel van blijvende aard is. Laat men deze draden namelijk drogen, dan krimpen ze overmatig in de lengterichting, terwijl daarbij een gedeeltelijke desoriëntering van de bouwstenen van het gel optreedt, die bij de in alcohol-aceton-

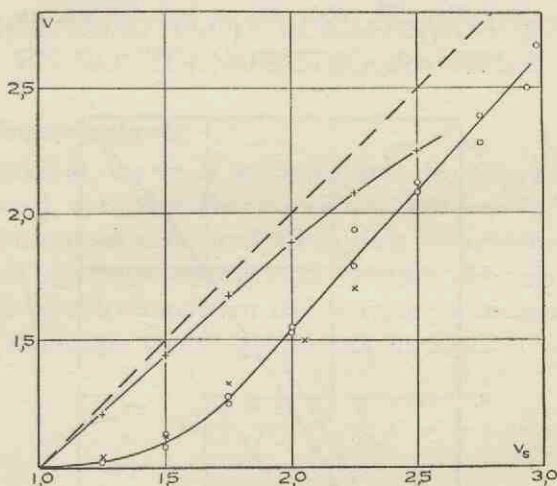


Fig. 12.

Verband tussen de rekgraden  $v$  en  $v_s$ .

++: rek in 100 % alcohol; OO: in 83,3 % alcohol + 16,7 % aceton; XX: in 69 % alcohol + 31 % aceton.

mengsels gedeformeerde draden reeds tijdens het elastisch terugveren tot stand komt.

Uit figuur 12 is ook nog af te lezen, hoe de maximale rekbaarheid afhangt van het gebruikte zwelmiddel. Een optimum wordt bereikt in een mengsel van 5 vol. alcohol + 1 vol. aceton (rekbaarheid tot  $v_s = 3$ ). Bij lagere en hogere acetonconcentraties is de rekbaarheid geringer. Opgemerkt moet nog worden dat een droge isotrope nitrocellulosedraad rekbaar is tot een  $v_s$  van ca. 1,4, en dat bij dergelijke draden het percentage blijvende rek bij toenemende  $v_s$  groter wordt.



Tenslotte geeft figuur 13 het verband tussen experimentele en karakteristieke rekgraad bij deformatie in de reeds genoemde zwelmiddelen. Men kan gemakkelijk bewijzen dat  $v$  en  $v_t$  moeten voldoen aan de betrekking:

$$v_t = \frac{l}{l_0} \cdot v \cdot \sqrt[3]{q}$$

waarin  $l$  en  $l_0$  de lengte van de ontspannen gedeformeerde draad voorstellen respectievelijk vóór en na het drogen, en  $q$  de zwelgraad is <sup>8)</sup>.

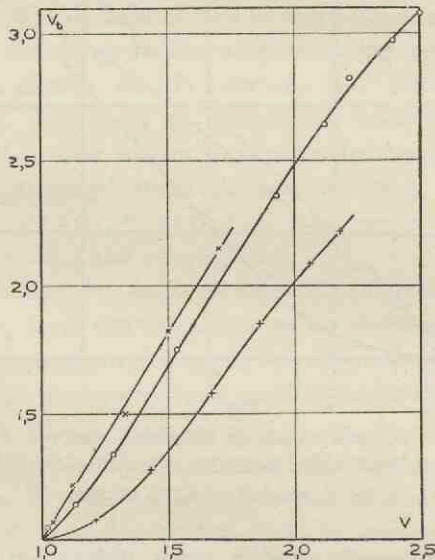


Fig. 13.

Verband tussen de rekgraden  $v$  en  $v_t$ .

++ : rek in 100 % alcohol; O O : in 83,3 % alcohol + 16,7 % acetone; X X : in 69 % alcohol + 31 % acetone.

### HOOFDSTUK III.

## ZWELLINGSANISOTROPIE, REK-SPANNINGSKROMMEN EN RÖNTGENSPECTROGRAMMEN.

### 1. *Zwellingsanisotropie.*

Deze grootheid, die reeds enige malen in de vorige hoofdstukken genoemd werd, gebruikte Hermans het eerst om de oriëntering in zijn cellulosedraden te beschrijven. We vermeldden reeds, dat we onder de *zwellingsanisotropie*  $Q$  verstaan de verhouding van de relatieve breedteverandering tot de relatieve lengteverandering tijdens het zwellings- of droogproces; in formule:

$$Q = \frac{b - b_0}{l - l_0} \cdot \frac{l_0}{b_0},$$

waarin  $b$  en  $l$  diameter en lengte van de gezwollen draad,  $b_0$  en  $l_0$  deze grootheden bij de droge draad voorstellen.

Voor het geval van isotropie is  $Q = 1$ . Is de draad te voren gerekt geweest, dan is de relatieve zwellings in de rekricting in het algemeen kleiner dan in de richting loodrecht daarop. Daar bij de draden rekricting en lengtericting identiek zijn, zullen dus gedeformeerde draden meestal een zwellingsanisotropie vertonen, die groter dan 1 is.

Qualitatief is een dergelijk gedrag geheel in overeenstemming met wat men kan verwachten, wanneer de ketenmoleculen, al dan niet tot micellen gegroepeerd, bij de deformatie evenwijdig aan de rekricting gelegd worden. Bij ideale oriëntering zou men dan tenslotte een zwellingsanisotropie  $Q = \infty$  moeten krijgen.

Uitgaande van bepaalde modellen (b.v. het eerste en tweede grensgeval van Kratky), moet het in beginsel mogelijk zijn de

zwellingsanisotropie in afhankelijkheid van de rekgraad te berekenen. In hoofdstuk I is reeds uiteengezet, dat dergelijke berekeningen inderdaad uitgevoerd zijn, maar hoe daarbij te voorschijn kwam, dat het gedrag der hydraatcellulose niet met deze grensgevallen beschreven kan worden. Tevens hebben we daar vermeld, dat uit het resultaat der zwellingsanisotropiemetingen voor 't eerst het bestaan van een „ $v_t$ -betrekking” bleek.  $Q$  hangt dus als functie van de karakteristieke rekgraad  $v_t$  niet meer af van de zwelgraad tijdens het deformatieproces, wat wel het geval is wanneer  $Q$  tegen de experimentele rekgraad  $v$  wordt uitgezet.

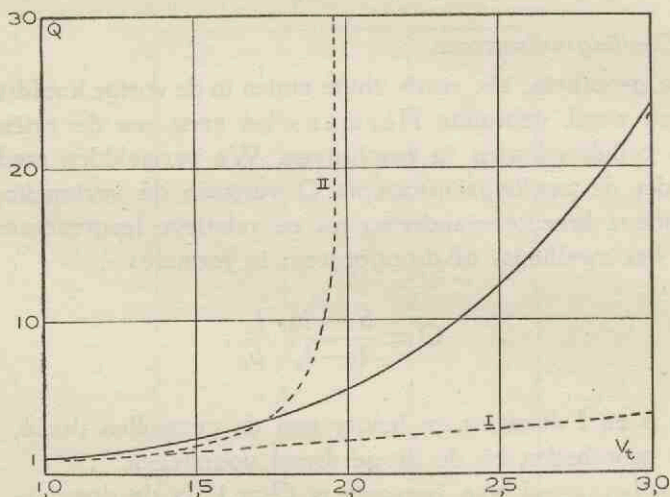


Fig. 14.

Verband tussen zwellingsanisotropie  $Q$  en karakteristieke rekgraad  $v_t$  voor hydraatcellulosedraden uit 8-procentige viscose, volgens Hermans en Platzek.

Getrokken: de experimentele kromme.

Gestippeld: theoretische krommen, I voor het 1e, II voor het 2e grensgeval van Kratky.

Figuur 14 is ontleend aan een publicatie van Hermans en Platzek<sup>8)</sup>. De getrokken kromme stelt het experimenteel bepaalde verband tussen  $Q$  en  $v_t$  voor in het geval van uit 8% viscose gesponnen draden. De stippellijnen geven de theoretische afhankelijkheid: I voor het eerste, II voor het tweede grensgeval van



Kratky. Uitgaande van het model van een micellenketen, die voor een gedeelte teruglopend is, zal het misschien mogelijk zijn om een zwellingsanisotropielijn te berekenen, die beter bij het experiment aansluit dan de krommen I en II. Tot dusverre is een dergelijke berekening evenwel nog niet uitgevoerd.

Behalve door middel van de waarde van  $Q$  zelf kan men de grootte van de zwellingsanisotropie nog op een andere wijze uitdrukken. We beschouwen daartoe een hypothetische draad die, evenals alle reële al of niet gerekte geldraden, rotatiesymmetrie om zijn lengte-as bezit, maar zich van laatstgenoemde onderscheidt doordat alle ketenmoleculen dezelfde hoek  $\alpha_m$  met de draad-as maken. Wanneer nu een werkelijke geldraad een zwellingsanisotropie heeft, even groot als die, welke men voor onze hypothetische draad zou berekenen, dan noemen we  $\alpha_m$  de *gemiddelde oriënteringshoek* van die geldraad<sup>9)</sup>. Bij isotropie is  $\alpha_m = 55^\circ 44'$ ; is de draad gerekt, dan wordt  $\alpha_m$  kleiner, om bij volledige oriëntering de waarde 0 te bereiken.

We hebben voor onze nitrocellulosedraden de zwellingsanisotropie bepaald, nadat ze in verschillende zwellingstoestanden voorgerekte waren. Na wat we in hoofdstuk II gezegd hebben over de anisotropie van de zwelling van isotrope draden, is het duidelijk, dat we bij de meting van  $Q$  dezelfde voorzorgen in acht moeten nemen als bij het laten opzwellen van isotrope draden. Hierbij komt nog, dat bij het opzwellen van voorgerekte draden een retractive kan optreden, een verkorting, gepaard gaande met een verlaging van de oriënteringsgraad van het gel. Deze *opzwellingsretractie* heeft steeds plaats, wanneer de draad bij het zwellen een hogere zwelgraad zou bereiken dan die, welke hij bezat tijdens de deformatie. Een in 80 % alcohol + 20 % aceton voorgerekte en daarna gedroogde draad zal geen retractive vertonen als we hem in 100 % alcohol te zwellen leggen, wel daarentegen wanneer we als zwel-middel 70 % alcohol + 30 % aceton zouden nemen.

Om deze moeilijkheden te omzeilen hebben we  $Q$  steeds gemeten bij het drogen van gezwollen draden. Meestal ging het daarbij om draden, die gerekt en daarna ontspannen waren, maar geen tussentijdse droging hadden ondergaan. In dat geval kunnen we nog om een andere reden tot foutieve waarden van  $Q$  komen,

vooral wanneer we te doen hebben met draden, die in 100 % alcohol voorgerekte zijn. We hebben gezien, dat bij dergelijke draden het elastisch aandeel in de rek slechts zeer gering schijnt te zijn. Bepalen we  $Q$  bij het drogen na de deformatie van deze draden, dan vinden we soms waarden die kleiner dan 1 zijn. Aangezien er geen redenen aanwezig zijn om te veronderstellen dat dergelijke draden een oriëntering loodrecht op de vezelas zouden hebben — integendeel, de optische metingen wijzen op een oriëntering in de richting van de draad-as — moeten we wel aannemen, dat de

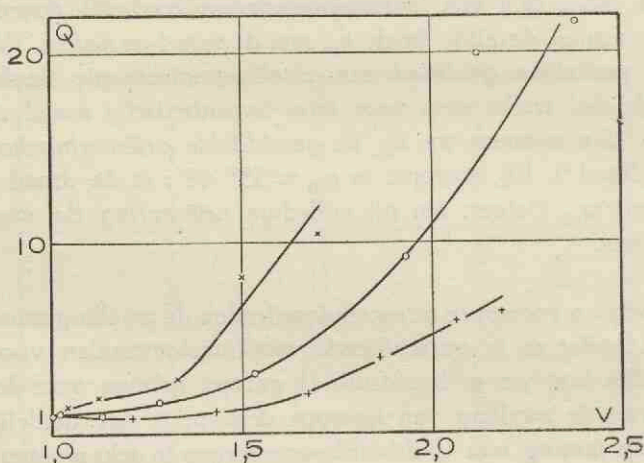


Fig. 15.

Zwellingsanisotropie  $Q$  als functie van de experimentele rekgraad  $v$ .

++ : rek in 100 % alcohol;

OO : rek in 83,3 % alcohol + 16,7 % acetone;

XX : rek in 69 % alcohol + 31 % acetone.

oorzaak van de lage schijnbare zwellingsanisotropie te zoeken is in een overmatige krimpung in de lengterichting. Deze verkorting gaat gepaard met een gedeeltelijke desoriëntering van de bij het rekproces geordende ketens, zoals we in hoofdstuk IV zullen zien. De beste manier om van in 100 % alcohol gerekte draden de zwellingsanisotropie te bepalen is dus: de draden eerst te laten drogen, dan weer te laten zwellen in alcohol en hen vervolgens wederom te drogen. De bij de laatste droging optredende anisotropie levert dan de goede waarde voor  $Q$ .

In figuur 15 is  $Q$  tegen de experimentele rekgraad  $v$  uitgezet



voor een aantal gedeformeerde nitrocellulosedraden. De ++ ver-  
tegenwoordigen metingen aan in 100% alcohol voorgerekte draden;  
voor de ○○ was het milieu tijdens de rek een mengsel van 83,3%  
alcohol en 16,7% aceton, voor de ×× 69% alcohol + 31%  
aceton. Evenals Hermans voor de cellulosedraden vond:  $Q$  neemt  
sterker toe met  $v$  naarmate de zwelgraad tijdens de deformatie hoger  
was. Dit effect wordt bij de alcohol-draden nog versterkt door te  
sterke krimpung bij het drogen.

Dezelfde  $Q$ -waarden hebben we ook uitgezet tegen de karak-  
teristieke rekgraad  $v_t$ , die de draden na het drogen hadden: figuur 16.  
De kromme hebben we getrokken door de punten behorend bij  
het mengsel 83,3:16,7. Voor de hogere rekgraden hebben we de  
lijn gestippeld, daar de spreiding der punten hier zeer groot wordt.  
Dit is eenvoudig een gevolg van de omstandigheid, dat de lengte-  
veranderingen van onze betrekkelijk korte, sterk gerekte draden  
bij de droging te klein werden, om nog met enige mate van nauw-  
keurigheid gemeten te kunnen worden (we bepaalden de lengte  
als de afstand tussen twee merken op de draad met behulp van  
een meetlatje of een stuk millimeterpapier).

De kromme vertoont een zeer grote gelijkenis met die voor het  
hydraatcellulosegel, waaruit we onze draden door verestering be-  
reid hebben (zie figuur 14), valt met deze zelfs practisch samen.

Wat echter dadelijk opvalt in figuur 16 is het feit, dat beneden  
 $v_t = 2,5$  bijna alle punten op of zeer dicht bij de getrokken lijn  
liggen, ook wanneer de draden in andere milieu's voorgerekt waren.  
Alleen de twee hoogste rekgraden der in 69% alcohol + 31%  
aceton gedeformeerde draden vallen aanzienlijk te hoog. Laat men  
echter dergelijke draden na de eerste droging weer opzwellen en  
vervolgens wederom drogen, dan vallen de  $Q$ -waarden practisch  
op de lijn (de ○○). Hetzelfde kan gezegd worden voor bij lagere  
acetonconcentraties gerekte draden. Ook wanneer bij het weder  
opzwellen van dergelijke draden aanzienlijke retracties optreden,  
vallen de bij de droging gemeten zwellingsanisotropiewaarden nage-  
noeg op dezelfde lijn als die der niet geretraheerde draden. Als  
voorbeelden mogen dienen de  $\triangle\triangle$  bij de  $v_t$ -waarden 1,84, 1,57  
en 1,43. Dit zijn zwellingsanisotropiewaarden voor éénzelfde draad,  
die in 100% alcohol voorgerekt was. Bij de eerste droging was  
 $Q = 3,9$  en  $v_t = 1,85$ . De draad werd nu weer in alcohol te zwellen



gelegd; bij het daaropvolgend droogproces was  $Q = 4,6$  en  $v_t = 1,84$ . Nu zwellen in 83,3% alcohol + 16,7% aceton en wederom drogen:  $Q = 2,9$  en  $v_t = 1,57$ . Tenslotte zwellen in 69% alcohol + 31% aceton; drogen leverde  $Q = 2,0$  bij  $v_t = 1,43$ . Tevens blijkt uit deze cijfers, dat bij een zodanige draad de deformatie voor de

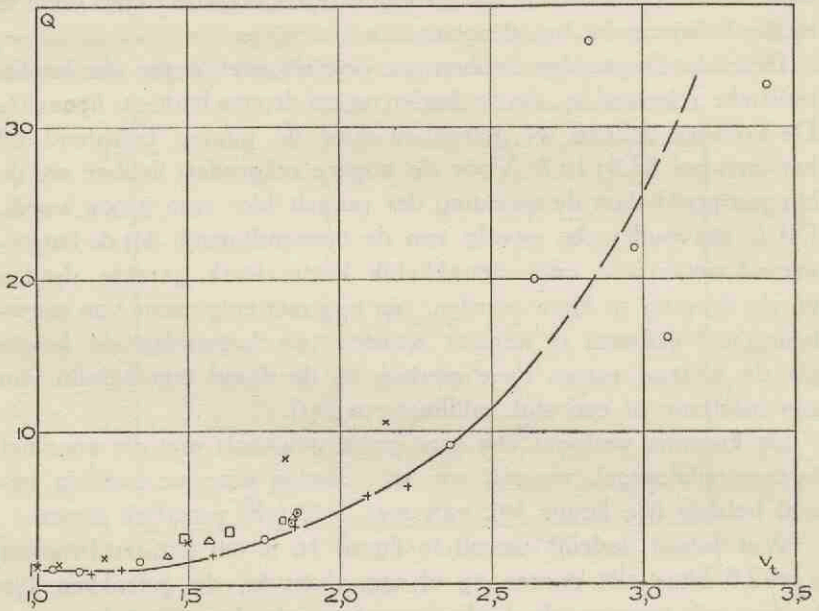


Fig. 16.

Zwellingsanisotropie  $Q$  als functie van de karakteristieke rekgraad  $v_t$ .

++ : rek in 100% alcohol;  $\triangle\triangle$  idem, daarna getretraeerd;

OO : rek in 83,3% alcohol + 16,7% aceton;  $\square\square$  idem, daarna getretraeerd;

XX : rek in 69% alcohol + 31% aceton;  $\odot\odot$  idem, daarna getretraeerd.

helft ongedaan gemaakt kan worden door de retractie.

Over de zwellingsanisotropie van droog voorgerekte draden kunnen we kort zijn. Dergelijke draden vertonen bij de zwellung een zó sterke retractie, dat na het daarop volgende droogproces  $v_t$  steeds practisch gelijk aan 1 is, zelfs bij de hoogst bereikbare rekgraad  $v = 1,4$ . De anisotropie bij de droging wijkt dienovereenkomstig weinig of niet van de waarde 1 af.

## 2. Rek-spanningskrommen.

Bij de aanvang van het onderzoek aan de nitrocellulosedraden hadden wij ons de vraag gesteld of het met dergelijke draden mogelijk zou zijn, door rek in gezwollen toestand hoge sterkten te bereiken, vergelijkbaar met die van de Lilienfeld-kunstzijde. Daartoe was het gewenst de draden te rekken in het milieu, waarin de rekbaarheid zo groot mogelijk was. We kozen hiervoor het mengsel van 83,3 % alcohol + 16,7 % aceton. De draden werden hierin op de bekende wijze voorgerekte en gedroogd, waarna ze met de op pag. 27 beschreven methode van resten zwelmiddel bevrijd werden. Toen echter bleek, dat geen groter versterkingen werden bereikt dan Hermans met zijn cellulosedraden verkreeg, hebben we het onderzoek naar de mechanische eigenschappen niet verder voortgezet: een dergelijk onderzoek vereist nl. een grote hoeveelheid materiaal (nitrocellulosedraad), terwijl de interpretatie van de rek-spanningskrommen nog uiterst moeilijk is. Hieronder volgt het resultaat van de aan bovengenoemde draden verrichte metingen, benevens dat van enige waarnemingen aan in droge toestand voorgerekte draden.

De voorgerekte en gedroogde draden werden ingespannen tussen de klemmen van een Schopper-dynamometer \*). De inspanlengte was altijd 10 cm, de treksnelheid 3 cm per minuut. In figuur 17 zijn de rek-spanningskrommen, die we bij de in verschillende mate voorgerekte draden verkregen, in één grafiek verenigd. Langs de abscis is uitgezet de spanning  $K$  in  $\text{kg/mm}^2$ , steeds berekend op de werkelijke doorsnede, die de draad op ieder ogenblik had. Langs de ordinaat staat de op de dynamometer afgelezen rekgraad  $v_s$ . Bij iedere kromme is aangegeven de karakteristieke rekgraad  $v_f$  van de draad, waarvoor zij geldt. De krommen zijn zeer goed reproduceerbaar. Daarom is in figuur 17 afgezien van het intekenen der afzonderlijke meetpunten.

In de eerste plaats zien we uit de figuur, dat de vorm der rek-spanningslijnen overeenkomt met die, welke andere onderzoekers vonden voor droge gelen van cellulose en derivaten <sup>5, 44, 45, 46</sup>).

\*) Deze metingen voerden we uit in het „Nederlandsche Visscherij-Proefstation” te Utrecht. We betuigen ook op deze plaats den directeur van dit laboratorium, Dr. J. Olie Jr., onze hartelijke dank voor de daarbij steeds genoten gastvrijheid.

Aanvankelijk neemt bij kleine rekgraden  $K$  snel en lineair met de rek toe; dit deel der deformatie is practisch geheel omkeerbaar; rek en spanning worden hier in hun onderlinge afhankelijkheid beschreven door de wet van Hooke. Na dit traject buigt de kromme vrij plotseling naar boven om en gaat de spanning veel langzamer met de rek toenemen, ook nu weer zo goed als lineair.

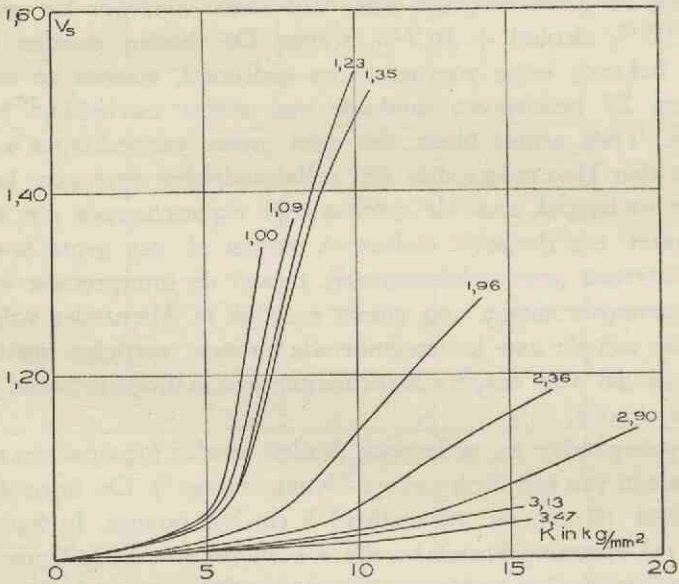


Fig. 17.

Rek-spanningskrommen van droge nitrocellulosedraden.

De getallen bij de krommen geven de karakteristieke rekgraad van de in 83,3% alcohol + 16,7% aceton voorgerekte draden.

Op de overgang tussen de twee stukken van de kromme ligt het „yieldpoint”. Het tweede lineaire stuk der  $v_s$ - $K$ -lijn gaat soms weer over in een ten opzichte van de abscis zwak concaaf gedeelte, en eindigt tenslotte bij het *breukpunt*, dat door *breukrek* en *breuksterkte* gedefiniëerd is. De meeste auteurs zijn het er over eens, dat in het gedeelte voorbij het yieldpoint een blijvende hergroepering der bouwstenen plaats heeft; volgens onze opvatting bestaat deze dus in een oriëntering van ketenmoleculen (eventueel complexen van ketens), evenwijdig aan de rek-as. Deze oriëntering kan evenwel bij droge draden slechts gebrekkig zijn, doordat in die



toestand het gel vrijwel geheel geblokkeerd is. De breukrek is voor een aanvankelijk isotrope draad niet meer dan 40% en kan door zwelling weer nagenoeg totaal opgeheven worden (zie de vorige paragraaf).

Ten tweede kunnen we uit figuur 17 leren, hoe de vorm der rek-spanningskromme verandert, wanneer we de draden tevoren al een zekere mate van oriëntering gegeven hebben door voorrek in het alcohol-acetonmengsel. Merkwaardigerwijze neemt de breukrek der draden aanvankelijk niet onbelangrijk toe. Misschien moeten we dit verklaren, doordat de kleine voorrek in gezwollen toestand weliswaar enige oriëntering der ketens heeft veroorzaakt, maar tegelijkertijd wat kristallijn materiaal in amorf heeft doen veranderen, tengevolge waarvan de structuur van het gel iets lossier is geworden. De blokkering van de structuur zou daardoor enigszins opgeheven zijn en de rekbaarheid vergroot. Dat er inderdaad gronden zijn om aan te nemen, dat bij kleine rekking in gezwollen toestand kristallijn materiaal in amorf omgezet wordt, zullen we later zien (hoofdstuk V). Bij hogere voorrek daalt de breukrek beneden de waarde voor de isotrope draad. De steeds beter wordende oriëntering doet de rekbaarheid dalen.

De breuksterkte neemt tot een voorrek  $v_t = 2,9$  voortdurend toe. Het breken van een dergelijke draad is een proces, dat nog steeds niet voldoende opgehelderd is, doch het is waarschijnlijk dat, wanneer de polymerisatiegraad der moleculen niet groter dan 350 is, hierbij geen hoofdvalentieketens verbroken worden<sup>6, 47, 48</sup>). Er zouden dus alleen cohaesiekrachten overwonnen moeten worden. Naarmate de ketens over grotere afstanden goed parallel lopen en de afstand tussen de ketens onderling kleiner is, zijn deze cohaesiekrachten (van der Waalse krachten) groter<sup>49</sup>). Bovendien neemt bij betere oriëntering de mogelijkheid voor een „progressief” overwinnen<sup>11</sup>) van deze krachten af.

Bij zeer sterk voorgerekte draden ( $v_t = 3,13$  en  $3,47$ ) wordt de breuksterkte weer kleiner. Dit verschijnsel moeten we verklaren door het optreden van zeer kleine barstjes (soms microscopisch zichtbaar) in de geldraad. De oriëntering der ketens in deze draden is echter toch beter dan die in de minder voorgerekte draden: de  $v_s$ - $K$ -lijnen gaan steeds meer horizontaal lopen.

De maximale optredende versterking bedraagt een factor 2,8:

vergelijk de draad van  $v_t = 2,90$  met de isotrope draad. Dit is slechts weinig meer dan de grootste versterking, die Hermans verkreeg bij het voorrekken van zijn cellulosedraden in xanthogenaat-toestand<sup>6)</sup>. In elk geval wijst ook bij onze nitrocellulose niets op het optreden van een „Lilienfeld-effect”.

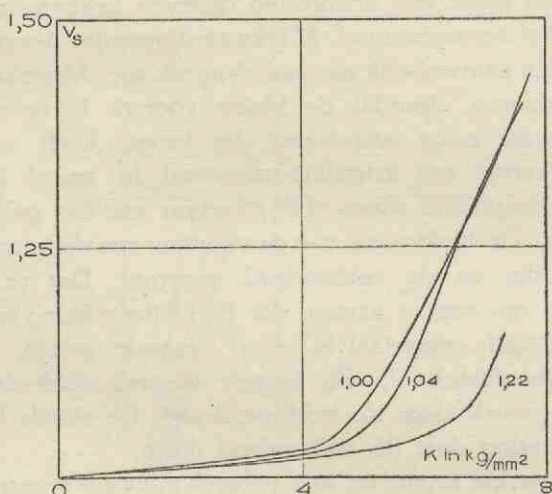


Fig. 18.

Rek-spanningskrommen van droge nitrocellulosedraden. De getallen bij de krommen geven de rekgraad van de droog voorgerekte draden.

Figuur 18 geeft enige rek-spanningskrommen van droog voorgerekte draden. Aangezien de rek op de dynamometer ook in droge toestand plaats had, vormen deze draden wat Hermans noemt een „homologe reeks”<sup>5)</sup>, d.w.z. de toestanden, die een isotrope draad bij de rek doorloopt, vormen de begintoestanden voor de andere draden uit de reeks. In een dergelijke reeks is de breuksterkte van alle draden gelijk, en wordt de breukrek gegeven door de verhouding tussen de breukrek van de isotrope draad en de voorrek van de beschouwde draad. Voorbeeld: de breukrek van de isotrope draad is 1,44; van een tot  $v = 1,22$  voorgerekte draad moet dan de breukrek  $\frac{1,44}{1,22} = 1,18$  zijn; experimenteel vonden we 1,15.







Fig. 19.  
Röntgenspectrogram van een isotrope nitrocellulosedraad  
in droge toestand.



Fig. 20.  
Röntgenspectrogram van een sterk voorgerekte nitro-  
cellulosedraad ( $v_t = 3,4$ ) in droge toestand.

### 3. Röntgenspectrogrammen.

Het röntgenografisch onderzoek droeg slechts een oriënterend karakter. Onze nitrocellulosedraden gaven in isotrope toestand met Cu  $K\alpha$ -straling een röntgenogram \*), zoals afgebeeld in figuur 19. De duidelijkste interferentie is de binnenste ring, die overeenkomt met een netvlakafstand van ca. 7 Å. Deze voor nitrocellulose karakteristieke ring <sup>50)</sup> vindt men in het röntgenogram van trinitroramie terug in de vorm van een paar aequatoriale interferenties, namelijk de interferenties  $A_1$  volgens Trogus en Hess <sup>51)</sup>.

In een georiënteerd preparaat is deze interferentie dus afkomstig van een identiteitsperiode, loodrecht op de vezelas.

Het is bekend, dat de aanwezigheid van bepaalde zwelmiddelen in het gel van invloed is op het röntgenogram <sup>52, 54, 55, 56)</sup>. Door de vorming van additieverbindingen tussen nitrocellulose en zwelmiddel (gelatineringsmiddel) kan het röntgenspectrogram zelfs geheel veranderen. Kleine hoeveelheden zwelmiddel kunnen zich uiten in een verandering van de diameter der Debije-Scherrer-cirkels. Voor gedroogde draden, die nog een gering percentage aceton bevatten, bleek de diameter van de binnenste ring ca. 2 % kleiner te zijn dan het geval was voor draden, die nooit met aceton in aanraking waren geweest. Voorbehandeling der draden met aethylalcohol had geen invloed op het röntgenspectrogram van de droge draden.

Oriëntering van het gel heeft tengevolge, dat de Debije-Scherrer-cirkels ontaarden in sikkels, die steeds kleiner worden naarmate de oriënteringsgraad toeneemt. In figuur 20 zien we de verandering, die is opgetreden, wanneer de draad sterk gedeformeerd is ( $v_f = 3,4$ ). We bemerken hier tevens, dat de binnenste ring inderdaad afkomstig is van één enkele identiteitsperiode; de sterke diffuse zwarting buiten die ring in figuur 19 blijkt daarentegen uit een versmelting van verschillende interferenties te bestaan.

Voor netstructuren, die met het tweede grensgeval van Kratky te beschrijven zijn, moet men verwachten, dat de sikkelvormige interferenties een duidelijke begrenzing hebben. De verdelingsfunctie van de richtingen der micel-assen wordt dan nl. zodanig, dat bij

---

\*) Wij spreken hierbij onze beste dank uit jegens de heren Dr. N. H. Kolk-meyer en Dr. J. de Wael voor de bereidwilligheid, waarmee zij de röntgenogrammen voor ons hebben opgenomen.

iedere rekgraad een bepaalde *grenshoek*  $\alpha_g$  behoort. Deze grenshoek is de grootste hoek tussen micel-as en draad-as, die bij de gegeven rekgraad (oriënteringsgraad) voorkomt. Tussen  $\alpha_g$  en de gemiddelde oriënteringshoek  $\alpha_m$  bestaat een verband, dat gegeven wordt door de formules <sup>8, 9)</sup>

$$\alpha_g = 2 \operatorname{arc} \operatorname{tg} a,$$

$$\sin^2 \alpha_m = \int_0^{\alpha_g} \frac{a^2 \left(1 + \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2}\right)^2 \sin^3 \alpha}{\left(a^2 + \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2}\right)^2} d\alpha.$$

Wanneer de glanshoek klein is, kunnen we  $\alpha_g$  direct uit het röntgenspectrogram aflezen. De grootte van de boogvormige inter-

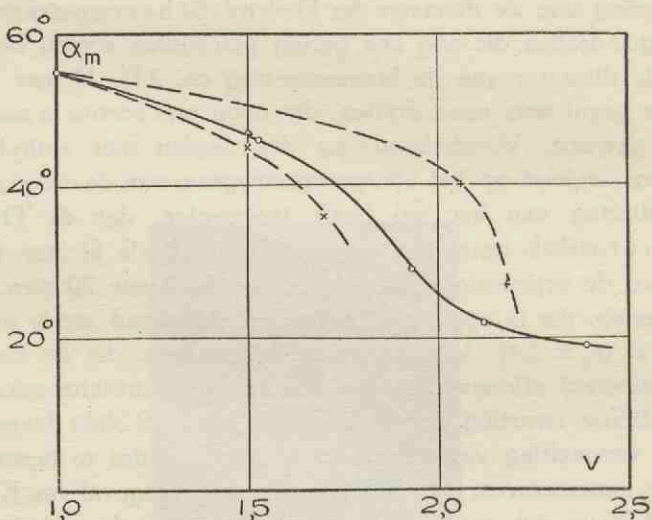


Fig. 21.

De röntgenografisch bepaalde gemiddelde oriënteringshoek  $\alpha_m$  als functie van de experimentele rekgraad  $\nu$ .

- $\triangle$ : rek in droge toestand;
- $++$ : „ in 100% alcohol;
- $OO$ : „ in 83,3% alcohol + 16,7% acetone;
- $XX$ : „ in 69% alcohol + 31% acetone.



ferentie is dan practisch gelijk aan tweemaal de grenshoek. We bepaalden op deze wijze voor de interferentie  $A_1$  van een aantal onder verschillende omstandigheden gerekte draden de grenshoek  $\alpha_g$ . Met behulp van de grafiek, die het verband tussen  $\alpha_g$  en  $\alpha_m$  geeft voor het tweede grensgeval <sup>9)</sup> vinden we de gemiddelde oriënteringshoek van die draden.

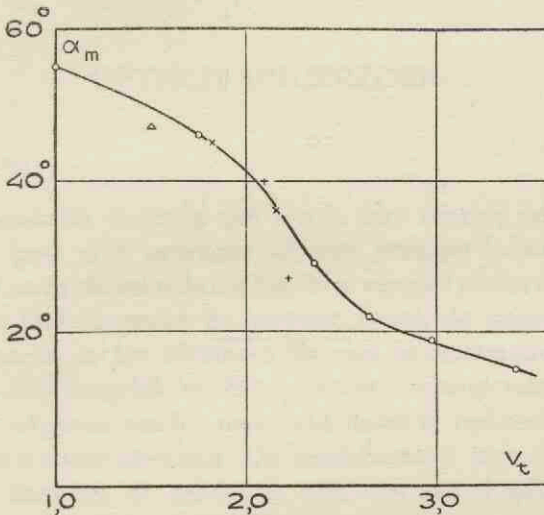


Fig. 22.

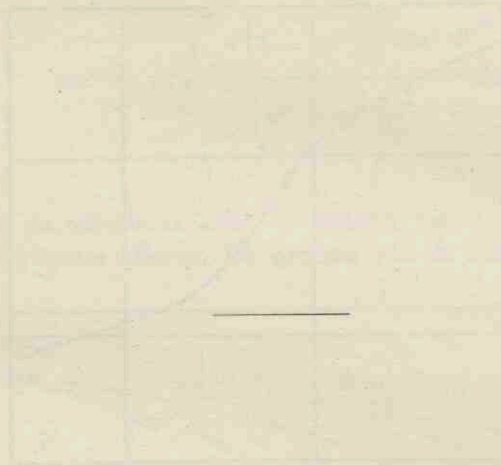
De röntgenografisch bepaalde gemiddelde oriënteringshoek  $\alpha_m$  als functie van de karakteristieke rekgraad  $v_e$ .

- $\Delta$  : rek in droge toestand;
- ++ : „ in 100% alcohol;
- oo : „ in 83,3% alcohol + 16,7% acetone;
- xx : „ in 69% alcohol + 31% acetone.

In de figuren 21 en 22 is  $\alpha_m$  uitgezet tegen  $v$ , resp.  $v_e$ . De ++ geven weer de resultaten voor in 100% alcohol gerekte draden, de oo voor draden, die in 83,3% alcohol + 16,7% acetone voorgerekt waren en de xx voor in 69% alcohol + 31% acetone gerekte draden. Alle draden waren na de deformatie gedroogd. Bovendien bevatten de figuren 21 en 22 een punt voor een in droge toestand zover mogelijk gedeformeerde draad ( $\Delta$ ).

We zien, dat ook hier de karakteristieke rekgraad zich beter

leent voor een beschrijving der verschijnsels dan de experimentele rekgraad. Terwijl tegen  $v_f$  uitgezet, de punten practisch alle op één kromme liggen, blijkt de oriëntering als functie van  $v$  in het algemeen een sneller verloop te hebben, naarmate de zwelgraad tijdens het deformerén groter was.



## HOOFDSTUK IV.

### OPTISCH ONDERZOEK.

#### 1. Inleiding.

Een aanvankelijk isotroop gel wordt door rekking optisch anisotroop. Het gaat zich gedragen als een éénassig kristal, waarvan de optische as in de rekriching ligt. Het verschil tussen de brekingsindices van buitengewone en gewone straal, de dubbele breking ( $n_e - n_o$ ), neemt in het algemeen toe met de deformatiegraad. Het is evenwel niet mogelijk uit het gemeten verband tussen dubbele breking en rekgraad zonder meer conclusies te trekken ten aanzien van het deformatiemechanisme. De experimenteel bepaalde dubbele breking is namelijk de resultante van een aantal gelijktijdig optredende verschijnsels.

De theoretische grondslag voor de verklaring van het optisch gedrag der gelen vormt de theorie van Wiener<sup>57)</sup>. Belangrijk voor cellulose en cellulosederivaten is in deze theorie vooral wat zij ons leert omtrent de *staafjes-dubbele breking*. Hiertoe beschouwen we een systeem, bestaande uit twee optisch isotrope fasen. De disperse phase bestaat uit lange cylinders, die evenwijdig aan elkaar in het dispersiemedium liggen en het gehele beschouwde systeem doorlopen. De diameter en de onderlinge afstand van de cylinders zijn klein ten opzichte van de golflengte van het licht. Volgens Wiener gedraagt dit systeem zich optisch als een positief éénassig kristal, waarvan de optische as evenwijdig aan de cylinderassen ligt. De brekingsindices  $n_e$  en  $n_o$  van het gehele systeem zijn functies van de relatieve volumina  $\delta_1$  en  $\delta_2$  en van de brekingsindices  $n_1$  en  $n_2$  van disperse phase, resp. dispersiemilieu. Ze worden gegeven door de formules:



$$n_e^2 = \delta_1 \cdot n_1^2 + \delta_2 \cdot n_2^2,$$

$$n_o^2 = n_2^2 \cdot \frac{(\delta_1 + 1) \cdot n_1^2 + \delta_2 \cdot n_2^2}{(\delta_1 + 1) \cdot n_2^2 + \delta_1 \cdot n_1^2},$$

terwijl

$$\delta_1 + \delta_2 = 1.$$

De staafjes-dubbele breking  $(n_e - n_o) = S$  wordt als functie van de brekingsindex  $n_2$  van het dispersiemedium voorgesteld door een op een hyperbool gelijkende kromme, die de  $n_2$ -as raakt voor de waarde  $n_2 = n_1$  (zie figuur 23; kromme I). De vorm van de kromme wordt verder bepaald door de verhouding tussen  $\delta_1$  en  $\delta_2$ . Bij constante waarden van  $n_1$  en  $n_2$  is de staafjes-dubbele breking

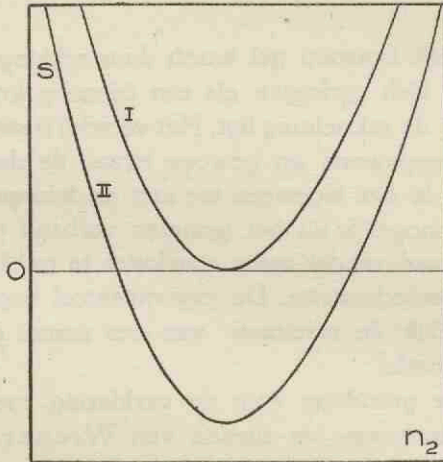


Fig. 23.

Staaftjes-dubbele breking  $S$  als functie van de brekingsindex  $n_2$  van het dispersiemedium (volgens Wiener).

I. Isotrope staaftjes. II. Negatief éénassige staaftjes.

maximaal, wanneer  $\delta_1 = \delta_2 = 0,5$  is, maar steeds wordt de staafjes-dubbele breking 0 als de twee fasen gelijke brekings-indices hebben.

Zijn de cylinders zelf optisch anisotroop, dan raakt de kromme de  $n_2$ -as niet, maar blijft er in het minimum nog een zekere dubbele breking bestaan. Naargelang de cylinders, die we ons optisch éénassig met de optische as evenwijdig aan de cylinderas zullen denken, positief of negatief dubbel brekend zijn, is in het minimum

van de kromme de resterende dubbele breking ook positief of negatief. In het eerste geval ligt de kromme geheel boven de  $n_2$ -as, in het tweede geval wordt deze as op twee plaatsen gesneden (figuur 23; kromme II). Möhring<sup>58)</sup> bewees, dat de vorm van de kromme in het geval van optisch anisotrope cilindrs slechts weinig afwijkt van die, welke door Wiener's theorie voorspeld wordt voor een systeem met isotrope cilindrs, die een brekingsindex hebben gelijk aan de gemiddelde brekingsindex van de bovengenoemde anisotrope cilindrs.

Experimenteel heeft men nu dubbele-brekingskrommen gevonden, die kwalitatief overeenkwamen met de door Wiener berekende. Deze krommen verkreeg men door vezelachtige stoffen te imbiberen met vloeistoffen van verschillende brekingsindices, en de dubbele breking in afhankelijkheid van deze brekingsindices te bepalen. Vooral het werk, dat Ambronn in dit opzicht gedaan heeft is van groot belang geweest voor de ontwikkeling van het inzicht in de gelstructuur, met name in die van cellulose en derivaten.

Ambronn bepaalde de dubbele-brekingskrommen o.a. voor celloïdine (nitrocellulose) en „gedenitreeerde” celloïdine, beide in gedeformeerde toestand<sup>59, 60)</sup>. In het eerste geval vond hij in het minimum der kromme een negatieve, in het tweede geval een positieve rest-dubbele breking. Hij zag hierin een grote steun voor de miceltheorie van Nägeli, en nam aan, dat beide stoffen uit langgerekte ruimtelijk en optisch anisotrope micellen opgebouwd zouden zijn, die door de deformatie min of meer volmaakt parallel gericht waren. De *eigen dubbele breking* der cellulosemicellen zou dan positief zijn, die der nitrocellulosemicellen negatief. Het onderzoek aan celloïdine is later uitgebreid door Wächtler<sup>61)</sup>, die de afhankelijkheid van beide componenten der dubbele breking van de rekgraad bepaalde. Hij rekte celloïdinestroken in een mengsel van 60% aethylalcohol en 40% water; de stroken hadden dan een rekbaarheid van ca. 80%. Als imbibitievloeistoffen gebruikte Wächtler, evenals Ambronn dat bij zijn proeven met celloïdine gedaan had, oplossingen van kaliumkwikjodide in water\*).

\*) Voor cellulosegelen zijn deze oplossingen ongeschikt als imbibitievloeistof, daar cellulose er sterk in zwelt. Ambronn gebruikte voor zijn metingen aan cellulose de vloeistoffen water, aethylalcohol, benzylalcohol en monobroom-naphtaline.

Hij vond, dat eigen en staafjes-dubbele breking op dezelfde wijze afhankelijk waren van de rekgraad: beide soorten dubbele breking gaven als functie van de rek een S-vormige kromme. Bovendien bleken bij twee imbitievloeistoffen voor alle rekgraden eigen en staafjes-dubbele breking elkaar juist op te heffen, zodat het gel schijnbaar isotroop bleef. Dit feit, dat onafhankelijk van de rekking de verhouding tussen eigen en staafjes-dubbele breking constant is, is volgens Kratky<sup>20)</sup> een aanwijzing voor het bestaan van een „Ordnung in kleinsten Bereichen”, ook in een isotroop gel.

Hermans en Platzek<sup>16, 17, 24)</sup> trokken uit de verandering der verhouding tussen eigen en staafjes-dubbele breking, die zij bij het rekken van hun hydraatcellulosedraden vonden, belangrijke conclusies betreffende het submicroscopische gedrag van het gel. Daar de door hen verkregen resultaten voor het volgende van belang zijn, is het gewenst hier iets dieper op het optisch onderzoek van deze auteurs in te gaan. Hermans en Platzek gingen er van uit, dat de totale dubbele breking van een gezwollen (geïmbibeerd) gel additief samengesteld is uit de eigen dubbele breking der micellen, gecorrigeerd voor de zwelgraad, en de staafjes-dubbele breking, zoals die door de theorie van Wiener gegeven wordt. In formule \*):

$$n_e - n_o = \frac{\Gamma}{d} = f \cdot S + f \cdot \frac{E}{q}.$$

Hierin stelt  $\Gamma$  het product van gemeten gangverschil en golf-lengte voor,  $d$  de dikte van het preparaat,  $S$  de staafjes-dubbele breking,  $E$  de eigen dubbele breking der micellen,  $q$  de zwelgraad;  $f$  is een oriënteringsfactor, die = 0 is voor de isotrope toestand en = 1 voor ideale oriëntering.

Hermans en Platzek imbibeerden nu gelstukjes van verschillende voorgeschiedenis met diverse organische vloeistoffen, en bepaalden de dubbele breking van deze stukjes als functie van de brekingsindex  $n_2$  der imbitievloeistof. Als imbitievloeistoffen bleken met name alcoholen geschikt te zijn. Uit de gevonden krommen kon voor een bepaalde  $n_2$  de staafjes-dubbele breking  $f \cdot S$  afgelezen worden en vergeleken met de volgens Wiener te ver-

\*) Deze formule was reeds eerder door Kratky en Platzek gebruikt<sup>25)</sup>.



wachten  $S$  bij volledige oriëntering. Het quotiënt  $f$  was dan bekend in zijn afhankelijkheid van de rekgraad. Men vond ook hier, dat het gedrag der draden, onafhankelijk van de zwellingstoestand tijdens het rekproces, ondubbelzinnig door  $v_f$  bepaald wordt. Met behulp van de gevonden  $f$  kon nu voor iedere rekgraad ook  $E$  berekend worden. De uitkomst was, dat  $E$  niet constant is, maar met de rekgraad toeneemt. Dit is geheel in overeenstemming met het in hoofdstuk I ontwikkelde beeld van het gel: bij toenemende deformatiegraad worden de kristallijne gebiedjes groter ten koste van de „amorfe”, wat tot uiting komt in een vergroting van  $E$ , de macroscopisch gemeten eigen dubbele breking; natuurlijk neemt de eigen dubbele breking van de kristallijne cellulose zelf niet toe tijdens het rekken.

Niettegenstaande de gevonden overeenstemming zijn er toch wel enige bedenkingen tegen de werkwijze van Hermans en Platzek in te brengen. In de eerste plaats een experimentele kwestie. Als imbibitievloeistoffen gebruikten de auteurs behalve alcoholen een groot aantal andere vloeistoffen, zoals zwavelkoolstof, aliphatische en aromatische koolwaterstoffen, halogeenvverbindingen, aromatische stikstofverbindingen. Van al deze stoffen lagen de alcoholpunten, vier in getal, benevens het punt voor toluidine, aardig op een vloeiende kromme. De andere vloeistoffen leverden evenwel waarden voor de dubbele breking, die belangrijk hoger waren dan die voor de alcoholen en die bovendien een grote spreiding te zien gaven. De reden, waarom de auteurs bij hun berekening aan de alcoholpunten de voorkeur gaven, was voornamelijk gelegen in de omstandigheid, dat de zo berekende waarden voor de eigen dubbele breking overeenkwamen met de direct gemeten dubbele breking van gedroogde draden.

Nemen we voorlopig aan, dat de alcoholpunten werkelijk voldoen aan de formule van Kratky en Platzek, dan doen zich verdere moeilijkheden dadelijk gelden, wanneer men  $S$  wil berekenen met behulp van de theorie van Wiener, zoals Hermans en Platzek dit deden. Opdat deze theorie geldig zij voor het systeem, moet dit o.m. voldoen aan de volgende twee voorwaarden, die in het geval van de hydraatcellulosedraden zeker niet vervuld zijn, te weten: 1. De beschouwde cilindres moeten het gehele systeem doorlopen, in elk geval zeer lang zijn vergeleken met de golflengte van het

licht; 2. er moeten in het systeem scherpe phasengrenzen zijn.

Vervolgens moeten voor de berekening de relatieve volumina  $\delta_1$  en  $\delta_2$  der fasen bekend zijn, en ook de brekingsindices van staafjes en dispersiemilieu. Welke zijn nu die fasen bij de gezwollen of geïmbibeerde cellulosedraden? Volgens hoofdstuk I zouden dit moeten zijn de kristallijne gebiedjes enerzijds, het met vloeistof doordrenkte amorf materiaal anderzijds. Er is echter nog geen methode bekend die ons in staat stelt de verhouding amorf : kristallijn in het cellulosegel te bepalen. Noodgedwongen namen Hermans en Platzek dan ook  $\delta_1 = \frac{1}{q}$ , welke formule slechts streng zou gelden als alle cellulose in het intermicellair zwellende gel in de vorm van kristallijne micellen aanwezig zou zijn.

Tenslotte de brekingsindices  $n_1$  en  $n_2$ . De brekingsindex  $n_1$  zal waarschijnlijk slechts zeer weinig verschillen van de brekingsindex van de droge isotrope draad; bovendien vindt men de waarde van  $n_1$  uit de ligging van het minimum der kromme. In de formules van Wiener betekent  $n_2$  de brekingsindex van het dispersiemedium. Door hiervoor de brekingsindex der imbitievloeistof in te vullen maakt men een fout, die vooral bij lagere zwelgraden belangrijk kan worden. Het werkelijke „dispersiemedium” van de kristallijne gebiedjes is immers voor het gezwollen gel een innig mengsel van niet tot een kristalrooster geordende celluloseketens en vloeistofmoleculen. De brekingsindex van dit mengsel zal in het algemeen wel liggen tussen de brekingsindex van de cellulose en die van de imbitievloeistof.

De fout bij het gebruik van de formule  $q = \frac{1}{\delta_1}$  heeft voor kleine zwelgraden het gevolg, dat de berekende staafjes-dubbele breking te laag uitvalt; voor grote zwelgraden ( $q > 2$ ) is het effect van deze fout juist omgekeerd, maar veel kleiner.  $\frac{1}{\delta_1}$  is nl. in werkelijkheid groter dan  $q$ . Volgens de theorie van Wiener stijgt  $S$  (bij constante  $n_1$  en  $n_2$ ) snel van 0 tot de maximale waarde, wanneer  $\frac{1}{\delta_1}$  toeneemt van de waarde 1 tot 2. Voorbij  $\frac{1}{\delta_1} = 2$  daalt de staafjes-dubbele breking langzaam, om voor  $\frac{1}{\delta_1} = \infty$  weer de waarde



0 te bereiken. De fout, gemaakt door voor  $n_2$  de brekingsindex der imbibitievloeistof te nemen, veroorzaakt een te hoge berekende waarde van de staafjes-dubbele breking. Een fout in dezelfde richting heeft de verwaarlozing van de omstandigheid, dat de staafjes niet het gehele systeem doorlopen, tengevolge. De mogelijkheid bestaat dus, dat in het door Hermans en Platzek onderzochte geval verschillende fouten elkaar toevallig compenseren, waardoor de voor een ideaal systeem berekende staafjes-dubbele breking uit het experiment te voorschijn komt.

De auteurs geven ter verklaring van het verschijnsel, dat de dubbele breking in het minimum van de kromme afhankelijk is van de aard der imbibitievloeistof, twee mogelijkheden. In de eerste plaats zouden de alcoholen gemakkelijker tussen de celluloseketens kunnen doordringen, gedeeltelijk zelfs in de kristallijne gebiedjes, en daardoor de eigen dubbele breking verlagen. Inderdaad hebben de alcoholen een zwakke zwellende werking op de cellulose, maar of het gemeten verschil in eigen dubbele breking van ongeveer 16 % op deze wijze verklaard kan worden, is wel zeer twijfelachtig. Veel aannemelijker is de tweede verklaringmogelijkheid, nl. een gerichte adsorptie van vloeistofmoleculen in de niet-kristallijne gebieden van het gel. De geadsorbeerde vloeistofmoleculen zouden dan een bijdrage leveren tot de totale gemeten dubbele breking. Bij de alcoholen zou deze adsorptie optisch minder sterk tot uiting komen dan bij de andere imbibitievloeistoffen. Ook Frey-Wyssling<sup>62)</sup> wijst op de afhankelijkheid van dubbele brekings-krommen van de aard der gebruikte imbibitievloeistoffen.

Sinds de onderzoeken van Ambronn heeft men steeds de neiging gehad de eigen dubbele breking in cellulosegelen uitsluitend op rekening te schuiven van werkelijk kristallijn materiaal, dus van micellen, waarin de hoofdvalentieketens in drie dimensies geordend liggen. Een systeem evenwel, dat bestaat uit een netwerk van lange ketenmoleculen, waarin de knooppunten bijvoorbeeld door hoofdvalenties tussen die ketens onderling gevormd worden, zal bij deformatie ook dubbel brekend worden. De oorzaak van deze dubbele breking is gelegen in het parallel richten van de anisotroop polariseerbare schakels der hoofdvalentieketens. Er ontstaat dan een ordening, die veel overeenkomst heeft met die in een georiënteerd nematisch vloeibaar kristallijn preparaat. In overeen-



stemming hiermede vindt men, dat ge vulcaniseerde rubber reeds bij kleine rekking, lang voordat kristallisatie aan te tonen is, dubbel brekend wordt <sup>63)</sup>. Uit deze overwegingen volgt, dat men er bij de cellulose op bedacht moet zijn, dat ook de „amorfe” gebieden in het gel een aanzienlijke bijdrage tot de gemeten eigen dubbele breking kunnen geven.

Behalve met eigen en staafjes-dubbele breking moet bij gedeformeerde objecten rekening worden gehouden met het mogelijk optreden van *spannings-dubbele breking*. Deze is de meestal positieve dubbele breking, die in vaste lichamen bij deformatie optreedt. In het algemeen is voor het te voorschijn roepen van deze soort dubbele breking een grote spanning noodzakelijk. Daarom alleen reeds is het optreden ervan in gezwollen gelen niet zeer waarschijnlijk. Experimenteel toonden Kratky en Platzek <sup>25)</sup> aan, dat een eventuele spannings-dubbele breking bij gezwollen hydraatcellulose in elk geval binnen de waarnemingsfout valt. Bij deformatie van nitrocellulosegelen konden Ambronn en Wächtler <sup>61)</sup> positieve spannings-dubbele breking aantonen. Hierbij ging het echter om gelen, die niet of weinig gezwollen waren.

Er is reeds op gewezen, dat de gemeten staafjes-dubbele breking van de gezwollen hydraatcellulosegelen volgens Hermans en Platzek slechts van de karakteristieke rekgraad  $v_t$  afhangt. Het verband tussen de oriënteringsfactor  $f$  en  $v_t$  is nagenoeg lineair. Ook de grafiek, die de dubbele breking van droge draden als functie van  $v_t$  weergeeft, wijkt slechts weinig van een rechte lijn af <sup>10)</sup>. Wächtler vond voor in 60 % alcohol gerekte nitrocellulose een S-vormige kromme, zowel voor de staafjes- als voor de eigen dubbele breking, wanneer hij deze uitzette tegen de experimentele rekgraad. Thiessen en Wittstadt deden metingen aan zwak ge vulcaniseerde rubber <sup>63)</sup>. Tot ca. 200 % rek ( $v_s = 3$ ) neemt hier de dubbele breking vrijwel lineair met de rekgraad toe; daarboven stijgt de dubbele breking sterker en treden kristallisatieverschijnsels op. Ook Farwell, die de dubbele breking van vinylite als functie van de rek bepaalde, vond een lineair verband <sup>64)</sup>; hier treedt echter een belangrijke spannings-dubbele breking op naast de dubbele breking, door oriëntering veroorzaakt <sup>65)</sup>.

Theoretisch is bij een oriënteringsmechanisme volgens het tweede grensgeval van Kratky (netstructuur) een ten opzichte van de rek-as

zwak convexe kromme te verwachten, die eindigt bij een rekgraad  $\nu = 2$ . In het eerste grensgeval moet een naar de rek-as holle kromme ontstaan en nadert de dubbele breking asymptotisch tot een eindwaarde. Indien in het isotrope gel al een „Ordnung in kleinsten Bereichen” der micellen aanwezig is, dan kan men verwachten, dat eigen en staafjes-dubbele breking op dezelfde wijze van de rekgraad afhangen, dus dat in de formule van Kratky en Platzek (zie pag. 50)  $E$  en  $S$  inderdaad met dezelfde oriënteringsfactor vermenigvuldigd moeten worden. Is in het isotrope gel een zodanige ordening der micellen niet aanwezig, of zijn er in 't geheel geen kristallijne gebiedjes in die toestand, dan zullen de oriënteringsfactoren verschillend zijn voor de twee soorten dubbele breking en ook een verschillend verloop met de rekgraad te zien geven<sup>17)</sup>.

Het is dan ook wel duidelijk, dat men zeer voorzichtig moet zijn met het trekken van conclusies uit het verloop van de gemeten dubbele breking van gezwollen draden of films tijdens het rekproces, zoals b.v. Kratky en Platzek dit deden<sup>25, 27)</sup>. Afgezien van mogelijke spannings-dubbele breking heeft men hierbij immers nog steeds met minstens twee componenten te doen, waarvan de ene, de staafjes-dubbele breking, bovendien nog zeer afhankelijk is van de dikwijls grillige volumeveranderingen, die de gelen bij het deformeren te zien geven. Ook hielden de genoemde auteurs geen rekening met de hoge potentiële rekbaarheid van cellulose bij hun discussie over het deformatiemechanisme.

Tenslotte vermelden we nog een tweetal publicaties van Horst Müller<sup>66, 71)</sup>. Hij berekent de dubbele breking van een systeem, bestaande uit draadmoleculen, waarvan door uitrekking de elementaire bouwstenen georiënteerd worden. De uitkomst is, dat de dubbele breking recht evenredig is met de rekgraad, mits er geen micellen aanwezig zijn en er geen kristallisatie optreedt bij het rekken.

## 2. Uitvoering van de metingen der dubbele breking.

Ter bepaling van de dubbele breking ( $n_e - n_o$ ) werd het gangverschil  $A$  gemeten, dat optreedt wanneer het draadstukje zich tussen gekruiste nicols bevindt en met de trillingsrichtingen daarvan een hoek van  $45^\circ$  maakt. Met behulp van een compensator volgens Babinet, die op het polarisatie-microscop werd aangebracht,



was het mogelijk  $\Delta$  tot op 0,01 nauwkeurig te bepalen. Alle metingen voerden we uit in Na-licht ( $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ ).

Het verband tussen  $(n_e - n_o)$ ,  $\Delta$  en  $\lambda$  wordt gegeven door de formule:

$$n_e - n_o = \frac{\Delta \cdot \lambda}{d} = \frac{\Gamma}{d},$$

waarin  $d$  de dikte van het preparaat is. Deze bepaalden we met een oculairmicrometer. Hier schuilt natuurlijk een mogelijke foutenbron, daar de doorsnede der draadstukjes nooit ideaal cirkelvormig is. De gemaakte fout is evenwel niet groter dan 1%. Ook de afleesfout bij de diktemeting heeft ongeveer deze grootte, zodat de totale fout, gemaakt bij de meting van  $d$  op 2% geschat kan worden. Behalve met  $d$  hebben we dikwijls met de zwelgraad  $q$  te maken. Bij de berekening van  $q$  uit  $d$  wordt de fout ongeveer 5%.

### 3. De verandering der dubbele breking van gezwollen draden tijdens het deformatieproces.

Hoewel het, zoals reeds in de inleidende paragraaf van dit hoofdstuk gezegd is, moeilijk is de optische verschijnsels bij gezwollen draden tijdens het rekproces te interpreteren, kunnen dergelijke metingen ons een indruk geven van het teken en de grootte-orde van de bij onze gelen optredende dubbele breking. De metingen geschieden zo, dat van de in het rekapparaat ingespannen gezwollen draden telkens na een zekere verlenging dikte en dubbele breking bepaald werden. De reksnelheid bedroeg weer steeds 4% van de beginlengte per minuut.

De figuren 24, 25 en 26 geven  $\frac{\Gamma}{d}$  in afhankelijkheid van de rekgraad  $v_s$  (rekgraad onder spanning) in diverse zwelmedia, te weten: 100% alcohol, 83,3% alcohol + 16,7% aceton en 74,1% alcohol + 25,9% aceton. Tevens is in deze grafieken opgenomen de zwelgraad  $q$  als functie van  $v_s$ .

Uit de grafieken blijkt, dat naar alle waarschijnlijkheid de eigen dubbele breking van de nitrocellulose negatief is, hetgeen later bevestigd zal worden door de metingen aan gedroogde draden.



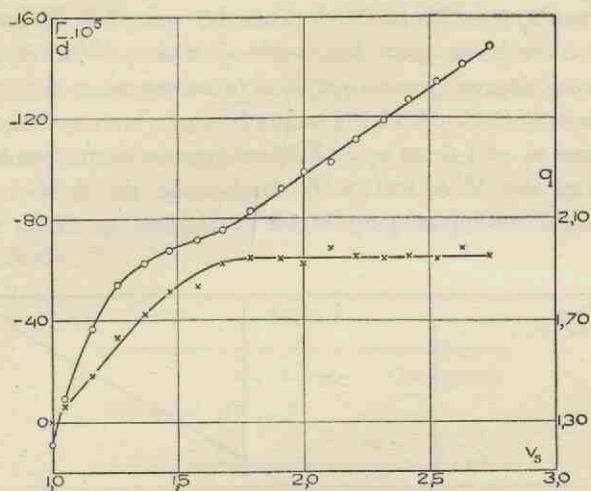


Fig. 24.

Verandering van dubbele breking (OO) en zwelgraad (XX) tijdens het rekken in 100% alcohol.

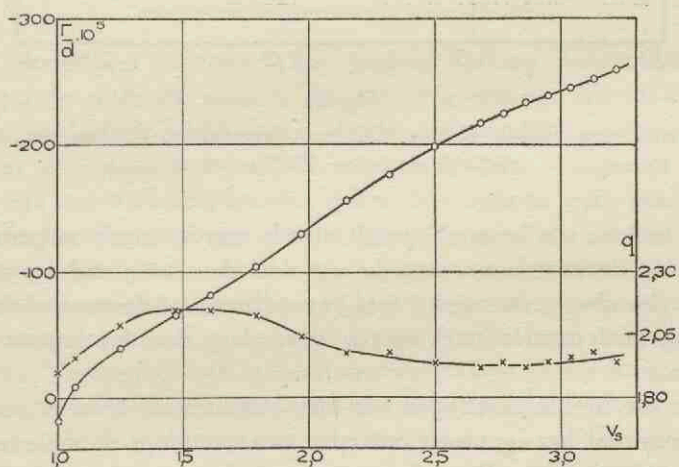


Fig. 25.

Verandering van dubbele breking (OO) en zwelgraad (XX) tijdens het rekken in 83,3% alcohol + 16,7% aceton.

Merkwaardig is in figuur 24 de knik bij  $v_s = 1,7$ . Waarschijnlijk houdt deze verband met het verloop van  $q$ . Vooral voor lage waarden van de zwelgraad ( $q < 2$ ) is te verwachten, dat de staafjes-dubbele breking sterk op kleine veranderingen van  $q$  reageert. Het gedeelte van  $v_s = 1,0$  tot  $v_s = 1,7$  herinnert enigszins aan het S-vormig verloop, dat Wächtler<sup>61)</sup> vond voor de dubbele breking van nitrocellulose bij rekking in 60% alcohol + 40% water.

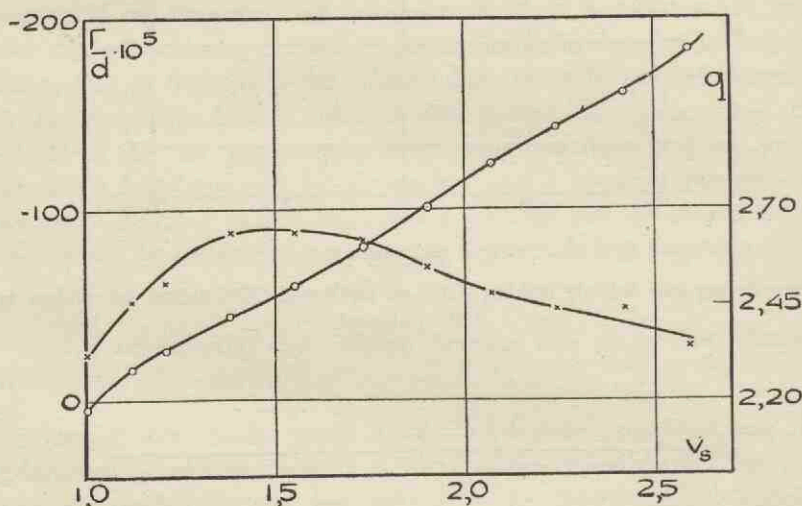


Fig. 26.

Verandering van dubbele breking (OO) en zwelgraad (XX) tijdens het rekken in 74,1% alcohol + 25,9% aceton.

De knik in de kromme wordt steeds minder sterk uitgesproken naarmate de acetonconcentratie, en dus de zwelgraad, groter is. Bij zwelgraden groter dan 2 is te verwachten, dat de staafjes-dubbele breking veel minder sterk met  $q$  verandert dan bij lagere zwelgraden.

Dubbele-brekingsmetingen als hier beschreven, kunnen ons iets leren omtrent het eventuele optreden van spannings-dubbele breking in gezwollen gelen. Bij iedere rekgraad bestaat de rek uit een blijvend (plastisch) deel en een, vooral voor in alcohol-acetonmengsels gedeformeerde draden, vrij aanzienlijk elastisch gedeelte (zie figuur 12). Is er een spannings-dubbele breking, dan zal deze zich slechts

manifesteren bij onder spanning staande draden en verdwijnen, zodra men de draad zich vrij laat ontspannen. We hebben nu voor een draad de dubbele breking zowel in gespannen als in ontspannen toestand als functie van de rekgraad bepaald. De rek had plaats in 83,3 % alcohol + 16,7 % aceton. De 2e en 3e kolom van tabel I geven dubbele breking en zwelgraad in gespannen toestand, de 4e en 5e kolom dezelfde grootheden voor de ontspannen draad. \*)

Tabel I.

Rekgraad	Gespannen		Ontspannen	
	$\frac{\Gamma}{d} \cdot 10^8$	$q$	$\frac{\Gamma}{d} \cdot 10^8$	$q$
1,33	— 27	2,50	— 27	2,51
1,42	— 35	2,55	— 33	2,60
1,50	— 41	2,55	— 40	2,57
1,68	— 53	2,49	— 51	2,53
1,86	— 63	2,44	— 60	2,53
2,04	— 76	2,39	— 75	2,44
2,22	— 90	2,32	— 87	2,35
2,39	—102	2,26	—100	2,33
2,57	—115	2,26	—110	2,31

In ontspannen toestand is de dubbele breking systematisch iets geringer in absolute waarde dan onder spanning. Als er dus een spannings-dubbele breking zou zijn, zou deze slechts klein moeten zijn en een negatieve waarde moeten hebben. Aangezien echter bij droge nitrocellulosedraden tijdens het rekken een spannings-dubbele breking aan te tonen is, die positief teken heeft, moeten we het kleine systematische verschil uit tabel I waarschijnlijk aan een andere oorzaak toeschrijven. We zien in de tabel ook, dat  $q$  voor de ontspannen draden steeds groter is dan voor de gespannen draden. Verhoging van  $q$  heeft op de termen in de formule van Kratky en Platzek een tegengestelde invloed: van de term

\*) De dubbele-brekingwaarden zijn voor deze draad in absolute waarden kleiner dan die voor de andere in dit hoofdstuk beschreven draden, waarschijnlijk doordat het N-gehalte van deze draad lager was. Men vergelijkte de waarden voor  $\frac{\Gamma}{d}$  uit tabel I met die uit figuur 25.



$\frac{f \cdot E}{q}$  wordt de absolute waarde verlaagd, de algebraïsche waarde dus verhoogd, daar  $E$  negatief is;  $f \cdot S$  wordt verlaagd wanneer  $q > 2$  is. In ons geval is de invloed op de term  $\frac{f \cdot E}{q}$  waarschijnlijk het grootst. Op deze wijze kunnen we het verschil in tabel I kwalitatief verklaren. Het ontbreken van spannings-dubbele breking kan dus weliswaar niet met zekerheid bewezen worden, maar het is wel duidelijk, dat we zonder veel risico bij onze gezwollen nitrocellulosegelen deze soort dubbele breking kunnen verwaarlozen.

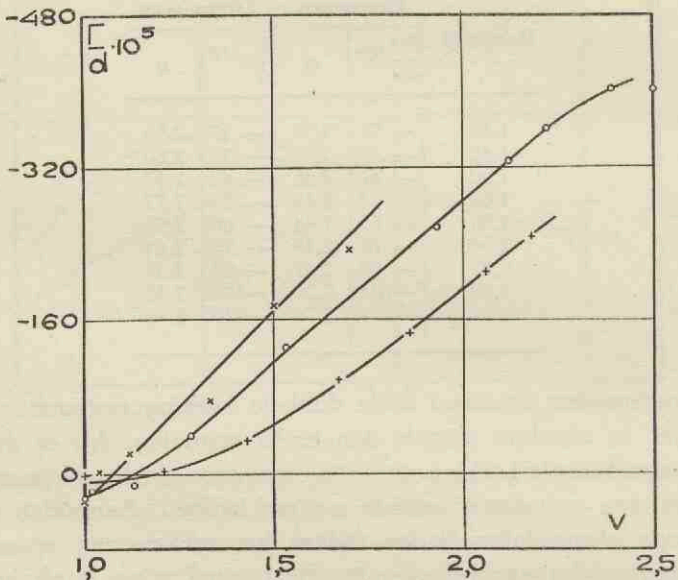


Fig. 27.

Dubbele breking van droge draden als functie van  $\nu$ .

++: rek in 100 % alcohol; ○○: rek in 83,3 % alcohol + 16,7 % acetone;  
 ××: rek in 69 % alcohol + 31 % acetone.

#### 4. De dubbele breking van gedroogde draden.

Een aantal draden werd in verschillende zwellingsstoestanden gerek. Na ontspannen en drogen bepaalden we de dubbele breking. In figuur 27 hebben we deze uitgezet tegen de experimentele rekgraad  $\nu$ , in figuur 28 tegen de karakteristieke rekgraad  $\nu_f$ . We

zien weer hetzelfde verschijnsel als bij de metingen van de zwel-  
lingsanisotropie en het röntgenspectrogram. De oriëntering, nu ge-  
meten als de dubbele breking, neemt, tegen  $v$  uitgezet, des te sneller  
toe, naarmate de zwelgraad tijdens het rekproces hoger was, terwijl  
 $\frac{\Gamma}{d}$  als functie van  $v_t$  onafhankelijk van die zwelgraad lineair met  
 $v_t$  stijgt.

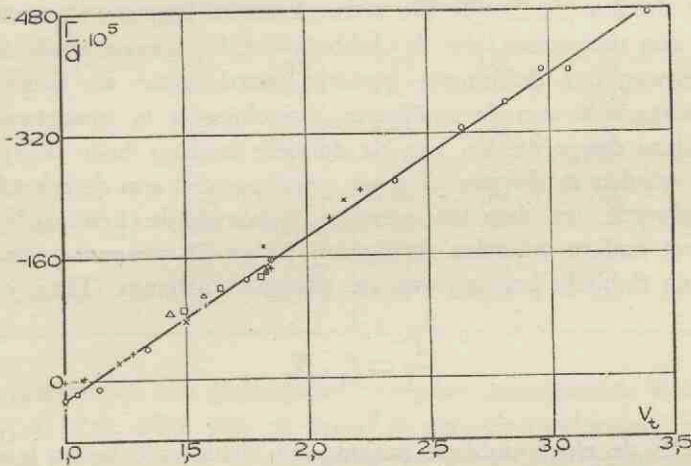


Fig. 28.

Dubbele breking van droge draden als functie van  $v_t$ :

- ++: rek in 100 % alcohol;  $\triangle\triangle$ : idem na retractie;  
 ○○: rek in 83,3 % alcohol + 16,7 % aceton;  $\square\square$ : idem na retractie;  
 ××: rek in 69 % alcohol + 31 % aceton;  $\odot\odot$ : idem na retractie.

Bij de behandeling der zwellingsanisotropiemetingen is er reeds op gewezen, dat bij in alcohol gerekte draden pas tijdens de droging het niet-blijvende deel van de rek opgeheven wordt. Daardoor kan onder het drogen een zekere mate van desoriëntering optreden. De werkelijke oriëntering, die bij een bepaalde experimentele rekgraad van een dergelijke draad behoort, is dus waarschijnlijk hoger dan die, welke in de in droge toestand gemeten dubbele breking tot uiting komt. Het bijna horizontale begin van de „alcoholkromme” uit figuur 27 bevestigt deze onderstelling. Het genoemde effect is immers het grootst bij lage rekgraden. Bij de in alcohol-acetonmengsels gerekte draden hebben we nooit iets bemerkt van desoriëntering tijdens het drogen.

De weinig of niet voorgerekte draden vertonen een zwakke positieve dubbele breking. De opeenvolgende zwellings- en droogprocessen hebben klaarblijkelijk enige oriëntering loodrecht op de draad-as tengevolge (de niet voorgerekte draden, rekgraad  $\nu = 1$ , ondergingen overigens geheel dezelfde bewerking als de andere draden).

In figuur 28 zijn ook enige punten opgenomen voor getraheerde draden ( $\Delta$ ,  $\square$ ,  $\odot$ ). De retractiepunten liggen weliswaar iets hoger dan de punten, die de dubbele breking geven, zoals die op de heenweg der deformatie gemeten werd, maar de principiële omkeerbaarheid van de oriënteringsverschijnsels is onmiskenbaar.

Bij deze droge draden kan de dubbele breking haar oorsprong slechts vinden in de min of meer goed parallel aan de rekricting georiënteerde, ten dele tot micellen gegroepede ketenmoleculen zelf, met andere woorden de figuren 27 en 28 geven te zien, hoe de eigen dubbele breking van de rekgraad afhangt. Hier geldt:

$$\frac{\Gamma}{d} = f_e \cdot E,$$

waarin  $E$  de eigen dubbele breking bij ideale oriëntering is en  $f_e$  een van de rekgraad afhankelijke oriënteringsfactor.

##### 5. De dubbele breking bij imbibitie met organische vloeistoffen.

Indien voor gezwollen en geïmbibeerde draden de dubbele breking inderdaad samengesteld ware uit de eigen dubbele breking, gecorrigeerd voor de zwelgraad, en de staafjes-dubbele breking, zou men moeten verwachten, dat een gelstukje bij imbibitie met vloeistoffen van gelijke of nagenoeg gelijke brekingsindex dezelfde dubbele breking zou vertonen. Niets bleek echter minder waar, zoals de volgende proef laat zien. Twee stukjes nitrocellulose werden in 83,3% alcohol + 16,7% aceton tot  $\nu_s = 2,5$  gerekt, vervolgens ontspannen. Het ene draadje werd nu gedroogd; daarna bepaalden we de dubbele breking:  $f_e \cdot E = -322 \cdot 10^{-5}$ .

In het andere stukje werd het alcohol-acetonmengsel vervangen door een reeks organische vloeistoffen met zodanige brekingsindices, dat op grond van de zwelgraad en de gemiddelde brekingsindex



$n_D = 1,52$  \*) van de nitrocellulose zelfs bij volledige oriëntering een staafjes-dubbele breking niet groter dan  $+40 \cdot 10^{-5}$  verwacht kon worden. Tabel II geeft de resultaten.

Tabel II.

Imb. vloeistof	$n_D$	$d$	$q$	$\frac{f_e \cdot E}{q} \cdot 10^5$	$\frac{\Gamma}{d} \cdot 10^5$	$f_d \cdot D \cdot 10^5$
Trichlooraethyleen .	1,475	0,0344	1,53	- 211	- 209	+ 2
Xylol (mengsel) . .	1,495	0,0372	1,79	- 180	+ 219	+ 399
Toluol . . . . .	1,497	0,0374	1,83	- 176	+ 251	+ 427
Tetrachlooraethaan .	1,497	0,0368	1,77	- 182	- 412	- 230
Aethylbenzol . . . .	1,498	0,0372	1,79	- 180	+ 115	+ 295
Benzol . . . . .	1,501	0,0372	1,79	- 180	+ 257	+ 437
Sec. butyljodide . .	1,503	0,0359	1,67	- 193	- 339	- 146
Chloorbenzol . . . .	1,525	0,0372	1,79	- 180	+ 230	+ 410
Methyljodide . . . .	1,530	0,0356	1,64	- 197	- 366	- 169
Aethyleenbromide . .	1,538	0,0367	1,75	- 184	- 380	- 196
Benzylalcohol . . . .	1,540	0,0367	1,75	- 184	+ 191	+ 375
Orthobroomtoluol . .	1,555	0,0348	1,57	- 205	+ 202	+ 407

De vloeistoffen zijn gerangschikt volgens opklimmende waarden van  $n_D$ ;  $d$  is de dikte van de draad in cm; de zwelgraad  $q$  werd berekend uit de dikten in gedroogde en gezwollen (geïmbibeerde) toestand en de zwellingsanisotropie ( $Q = 13,2$ ). De vijfde kolom geeft de dubbele breking, die we zouden verwachten bij afwezigheid van staafjes-dubbele breking; voor de kleine zwelgraden, waarmede we steeds te doen hebben, maken we geen belangrijke fout, als we deze dubbele breking berekenen door  $f_e \cdot E$  door  $q$  te delen. Kolom 6 laat de gemeten dubbele breking zien. Tenslotte vindt men in de laatste kolom onder  $f_d \cdot D \cdot 10^5$  het verschil tussen gemeten en berekende dubbele breking. De staafjes-dubbele breking is bij de berekening steeds verwaarloosd.

De gevonden verschijnsels doen sterk denken aan wat Hermans en Platzek vermelden voor het geval van hydraatcellulose, geïmbibeerd met aethyleenbromide en benzylalcohol<sup>17, 34</sup>). Evenals deze auteurs vinden wij bij ontbreken van staafjes-dubbele breking een „eigen dubbele breking”, die afhankelijk is van het chemisch karakter van de imbibitievloeistof. Alleen zijn bij de nitrocellulose

\*) Gemeten met de methode van Becke.

de verschijnsels veel duidelijker. Reeds vroeger heeft Neubert <sup>87)</sup> veranderingen in de dubbele breking van celloïdine- en cellulosegelen gevonden, die optreden, wanneer deze in een kleurstofbad gelegd worden (chloorzinkjodium, congorood). Ook Möhring <sup>88)</sup> maakt melding van anomale dubbele breking, namelijk bij mengsels van gelatine en m-kresol. In dit verband kunnen we verder noemen de eigenaardige dubbele-brekingsverschijnsels, die Wächtler <sup>61)</sup>, en na hem Derksen, Katz, Hess en Trogus <sup>53, 56)</sup> vonden bij mengsels van nitrocellulose met kamfer of andere gelatineringsmiddelen.

Een bijzondere plaats nemen in tabel II benzol en zijn eenvoudige derivaten in. Een benzolkern heeft klaarblijkelijk steeds een sterke positieve dubbele breking tengevolge, wanneer het molecuul in het georiënteerde nitrocellulosegel gebracht wordt. De hypothese ligt voor de hand, dat hier sprake is van een oriëntering van de vloeistofmoleculen onder invloed der nitrocelluloseketens. Wanneer de benzolmoleculen met het vlak van de ring evenwijdig aan de lengte-as der ketenmoleculen georiënteerd zouden worden, zou dit inderdaad een positieve dubbele breking tot gevolg kunnen hebben. Een dergelijke oriëntering zou vooral onder invloed van de  $\text{ONO}_2$ -groepen tot stand kunnen komen. Het is bekend, dat stoffen met een of meer nitrogroepen dikwijls molecuulverbindingen geven met onverzadigde of aromatische koolwaterstoffen. Hoewel een zo sterke binding in ons geval niet tot stand komt — de verschillende imbibitievloeistoffen kunnen gemakkelijk door elkaar vervangen worden in het gel en hebben geen zwellende werking op de nitrocellulose — is het toch aannemelijk, dat de  $\text{ONO}_2$ -groepen sterker oriënterend werken op de vloeistofmoleculen dan de OH-groepen der hydraatcellulose dit doen. We moeten ook niet uit het oog verliezen, dat deze verschijnsels mede daardoor duidelijker bij de nitrocellulose dan bij de hydraatcellulose tot uiting komen, doordat de eigen dubbele breking van de gebruikte nitrocellulose in absolute waarde 7,5 maal zo klein is als die der hydraatcellulose.

Möhring geeft een gelijksoortige verklaring voor de anomale dubbele breking: hij neemt voor het geval van m-kresol in gelatine een oriëntering der vloeistofmoleculen aan. Neubert spreekt over optisch en ruimtelijk anisotrope kleurstofdeeltjes, die ge-

oriënteerd in het gel ingebed liggen. Bij mengfels van nitrocellulose en kamfer wordt de zaak ingewikkelder. Hier kunnen additieverbindingen tussen beide stoffen een rol spelen, terwijl bovendien de mogelijkheid van in het gel liggende kamferkristalletjes bestaat.

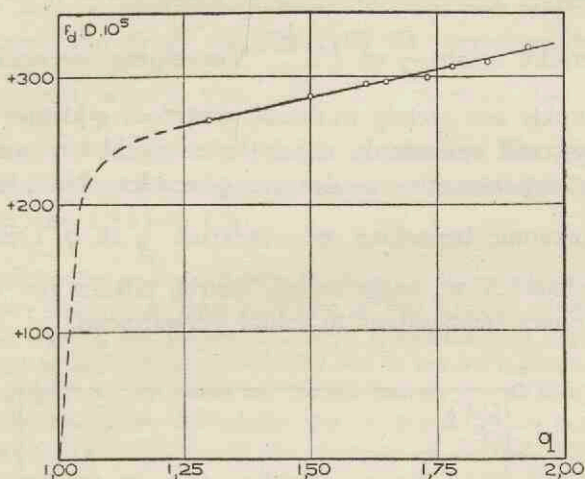


Fig. 29.

Dubbele breking  $f_d \cdot D$  in toluol als functie van de zwelgraad.

Uit dit alles volgt, dat we de formule, die Hermans en Platzek gebruikten, voor ons geval niet ongewijzigd kunnen overnemen. Wanneer de staafjes-dubbele breking nul is, bestaat de resterende dubbele breking nog uit twee termen, dikwijls van gelijke grootte-orde, die beide van de oriënteringsgraad afhangen en dit misschien nog op verschillende wijze doen:

$$\left(\frac{\Gamma}{d}\right)_{S=0} = \frac{f_e \cdot E}{q} + f_d \cdot D(q).$$

$D(q)$  stelt hierin de dubbele breking voor, die door de oriëntering der vloeistofmoleculen veroorzaakt wordt in een volledig georiënteerd gel bij een zwelgraad  $q$ ;  $f_d$  is de bijbehorende oriënteringsfactor.

Het is nu eerst van belang na te gaan, hoe  $D$  van  $q$  afhangt. In figuur 29 is  $f_d \cdot D$  tegen  $q$  uitgezet voor een draad, die in



83,3 % alcohol + 16,7 % aceton tot een rekgraad  $v_s = 2,25$  gerekt werd en daarna ontspannen. Een deel werd nu gedroogd en gebruikt om  $f_e \cdot E$  te meten:  $f_e \cdot E = -226 \cdot 10^{-5}$ . Het andere gedeelte imbibeerden we met toluol tot de dubbele breking constant was geworden. Daarna werden  $\frac{\Gamma}{d}$  en  $q$  bepaald en  $f_d \cdot D$  berekend als het verschil tussen  $\frac{\Gamma}{d}$  en  $\frac{f_e \cdot E}{q}$ . Vervolgens verwarmden we het draadstukje een weinig in toluol, waardoor  $q$  kleiner werd. De oriënteringsgraad veranderde daarbij niet merkbaar, zoals in afzonderlijke experimenten reeds was gevonden. Na afkoelen tot kamertemperatuur bepaalden we wederom  $\frac{\Gamma}{d}$  en  $q$ . Deze bewerkingen herhaalden we enige malen, daarbij telkens het stukje tot een iets hogere temperatuur in toluol verwarmend.

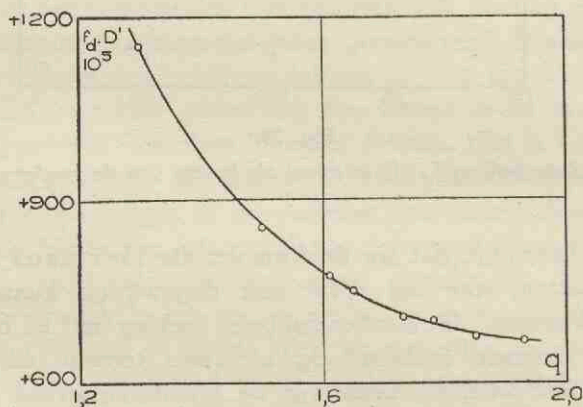


Fig. 30.

$$f_d \cdot D' = \frac{q}{q-1} \cdot f_d \cdot D \text{ als functie van de zwelgraad.}$$

(Imbitievloeistof toluol.)

Uit het experiment blijkt, dat in toluol als imbitievloeistof  $f_d \cdot D$  tussen  $q = 1,30$  en  $q = 1,93$  lineair met  $q$  verandert. De afhankelijkheid is echter niet sterk. Beneden  $q = 1,3$  moet de kromme ergens snel gaan dalen, want voor  $q = 1,0$  moet  $f_d \cdot D = 0$  zijn.

De langzame toeneming voorbij  $q = 1,3$  betekent, dat lang niet

alle toluolmoleculen in het gel bijdragen tot de dubbele breking. Duidelijker komt dit tot uiting, als we  $f_d \cdot D$  omrekenen tot de waarde, die deze grootheid zal hebben in een systeem, bestaande uit 100 % toluol, maar waarin de oriëntering der moleculen door dezelfde verdelingsfunctie gegeven wordt als in het nitrocellulosegel bij de verschillende zwelgraden. Dit doen we eenvoudig door iedere waarde van  $f_d \cdot D$  uit figuur 29 te vermenigvuldigen met de bijbehorende waarde van  $\frac{q}{q-1}$ . Het product, dat we  $f_d \cdot D'$  zullen noemen, is in figuur 30 tegen  $q$  uitgezet. De bijdrage tot de dubbele breking per toluolmolecuul stijgt nu tot bijna het dubbele als  $q$  daalt van 1,93 tot 1,30.

In het volgende zullen we zien, dat voor de hoogst bereikbare oriëntering ( $v_z = 3,4$ )  $f_d \cdot D$  ongeveer tweemaal zo groot is als voor het hier gebruikte gelstukje ( $v_z = 2,3$ ). Bedenken we daarbij, dat volgens tabel II de  $D$ -waarden voor toluol en benzol practisch dezelfde zijn, dan betekent dit, dat men in een goed georiënteerd gel bij een zwelgraad  $q = 1,3$  voor benzol een dubbele breking van de orde  $2 \cdot 10^{-2}$  kan verwachten. De hoofdpolariseerbaarheden van het benzolmolecuul bedragen in het ringvlak beide  $123,1 \cdot 10^{-25}$ , terwijl die loodrecht op dat vlak  $63,5 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$  is <sup>69)</sup>. Met behulp van deze gegevens kunnen we voor benzol, waarin alle moleculen met hun ringvlak evenwijdig aan dezelfde rechte lijn liggen, maar waarbij dat vlak overigens nog alle mogelijke standen kan innemen, de brekingsindices berekenen, gebruik makende van de formules van Lorentz — Lorenz. De uitkomst is, dat een dergelijk benzolpreparaat zich zou gedragen als een éénassig positief kristal en een dubbele breking zou bezitten ter grootte van 0,175, dat is dus ca. 9 maal zo groot als we in het gel op experimentele gronden konden verwachten. Als de polariseerbaarheden van het benzolmolecuul niet in belangrijke mate door de nitrocellulosemoleculen beïnvloed worden, zou deze uitkomst betekenen, dat in een goed georiënteerd gel bij een zwelgraad 1,3 slechts  $\frac{1}{9}$  deel der benzolmoleculen evenwijdig aan de draad-as gericht is. We willen namelijk eens aannemen, dat in het georiënteerde gel inderdaad een dergelijk effect plaats heeft, en wel zodanig, dat telkens 1 pyraanring 1 benzolmolecuul georiënteerd adsorbeert. De niet georiënteerde benzolmoleculen moeten zich verder van de nitrocelluloseketens verwijderd bevinden, in relatief grote, in het gel aanwezige holten. Het is op grond van de genoemde cijfers gemakkelijk in te zien, dat de verhouding tussen het volume van de georiënteerde benzolmoleculen en dat van de nitrocellulose is als 1 : 30. Rekening houdend met de specifieke volumina van benzol en van onze nitrocellulose vinden we dan, dat 7 % der in het gel aanwezige pyraanringen een benzolmolecuul geadsorbeerd hebben.

We moeten wel aannemen, dat deze verschijnsels zich afspelen in dat gedeelte van het gel, waar de rangschikking der ketens niet volmaakt is, dus in de „amorfe” gebieden. De stoffen uit tabel II hebben immers geen zwellende werking op de

nitrocellulose; het zou dus wel zeer onwaarschijnlijk zijn, dat de vloeistofmoleculen in het kristallijne deel van het gel zouden kunnen doordringen. Maar dan betekent het gevonden resultaat, dat in de beschouwde toestand (maximale rek, bijna volledige oriëntering) 7% van het gel uit amorf materiaal zou bestaan. Deze uitkomst moeten we natuurlijk met de nodige reserve aanvaarden, gezien de vele oncontroleerbare veronderstellingen, die bij de berekening gemaakt moeten worden. Er is evenwel nog geen andere methode bekend, die ons in staat stelt de verhouding amorf : kristallijn met enige zekerheid te bepalen.

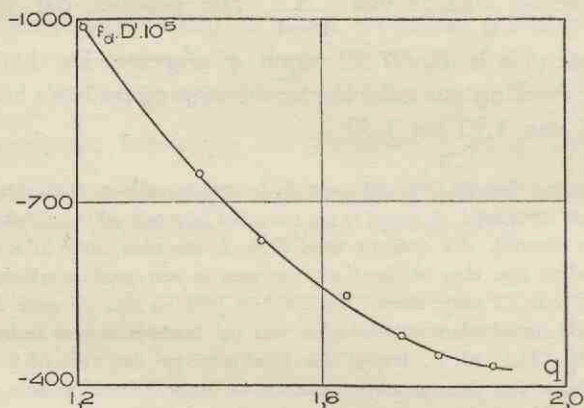


Fig. 31.

$$f_d \cdot D' = \frac{q}{q-1} \cdot f_d \cdot D \text{ als functie van de zwelgraad.}$$

(Imbibitievloeistof tetrachlooraethaan.)

Ook voor tetrachlooraethaan als imbibitievloeistof bepaalden we het verband tussen  $f_d \cdot D'$  en  $q$  (zie figuur 31). De kromme heeft dezelfde vorm als die voor toluol. Een berekening van het percentage amorf materie zou hier op nog onzekerder grondslagen berusten. We hebben hiervan in dit geval dus afgezien.

Hoe hangt nu  $f_d \cdot D$  van de rekgraad af? Ter beantwoording van deze vraag is in figuur 32 (de  $\circ\circ$ )  $f_d \cdot D$  tegen  $v_t$  uitgezet voor het geval van imbibitie met toluol. De draden waren voorgerekte in 83,3% alcohol + 16,7% aceton. De waarden der dubbele breking zijn met behulp van figuur 29 herleid op de waarden voor  $q = 1,4$ . De grafiek is een rechte lijn.

Hetzelfde is in figuur 33 gedaan voor draden, geïmbibeerd met tetrachlooraethaan (de  $\circ\circ$ ). Ook hier is het verband tussen



de dubbele breking der georiënteerde vloeistofmoleculen en de karakteristieke rekgraad vrijwel lineair.

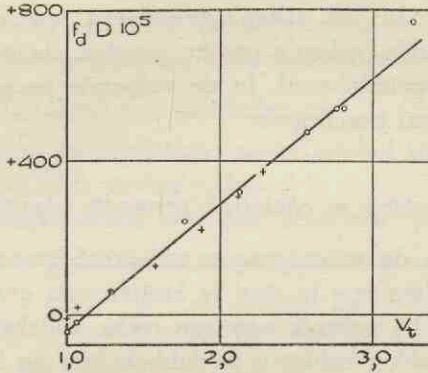


Fig. 32.

$f_d \cdot D$  als functie van de karakteristieke rekgraad.

Imbibitievloeistof toluol.

++: rek in 100 % alcohol.

OO: rek in 83,3 % alcohol + 16,7 % aceton.

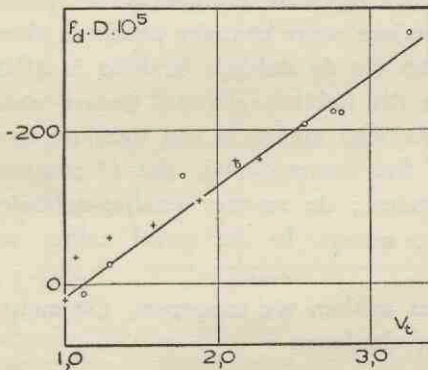


Fig. 33.

$f_d \cdot D$  als functie van de karakteristieke rekgraad.

Imbibitievloeistof tetrachlooraethaan.

++: rek in 100 % alcohol.

OO: rek in 83,3 % alcohol + 16,7 % aceton.

Het is niet te verwachten, dat voor in 100 % alcohol gerekte draden, die niet tevoren gedroogd zijn, de  $f_d \cdot D$ -punten op de

lijnen in de figuren 32 en 33 vallen (zie de ++ in deze figuren). Deze draden hebben immers een hogere oriëntering dan overeenkomt met hun  $v_t$ , na droging gemeten. Een eventuele  $v_t$ -betrekking voor  $f_d \cdot D$  kan dan ook alleen geverifieerd worden aan draden, die in verschillende milieu's gerekte werden, daarna gedroogd en vervolgens weer geïmbibeerd. In de volgende paragraaf zullen we een dergelijk geval beschrijven.

#### 6. Dubbele breking in chemisch verwante vloeistoffen.

Na hetgeen in de voorafgaande paragraaf besproken is kunnen we niet verwachten iets te zien te krijgen van eventuele staafjes-dubbele breking bij gebruik van een reeks willekeurige imbibitievloeistoffen. Gelukkig echter is de dubbele breking  $D$  voor chemisch verwante vloeistoffen ongeveer even groot (verg. de benzolderivaten in tabel II). Er is dus reden om aan te nemen, dat bij imbibitie met bijvoorbeeld een reeks alcoholen de dubbele breking een afhankelijkheid van  $n_2$  zal vertonen, die althans kwalitatief overeenkomt met de door de theorie voorspelde. Een dergelijke werkwijze zullen we *methode I* noemen.

Nog op een andere wijze kan men proberen vloeiend verlopene krommen te krijgen, die de dubbele breking in afhankelijkheid van de brekingsindex der imbibitievloeistof geven, namelijk door voor alle imbibitievloeistoffen mengsels van dezelfde twee componenten te kiezen. Het is dan waarschijnlijk, dat  $D$  continu met de mengverhouding verandert; de zuivere staafjes-dubbele breking is dus ook dan niet te meten. In dit geval zullen we spreken van *methode II*.

Beide methodes hebben we toegepast. De metingen werden gedaan aan 4 series draden:

Serie A: Voorrek in 100 % aethylalcohol; daarna direct de imbibitieproeven, zonder voorafgaande droging. Metingen volgens methodes I en II.

Serie B: Voorrek in 83,3 % aethylalcohol + 16,7 % aceton; het alcohol-acetonmengsel werd dan door toluol vervangen; daarna werd de toluol gedeeltelijk afgedestilleerd, vervolgens door aether, deze tenslotte weer door

water vervangen \*). Metingen volgens methodes I en II.

Serie C: Draden, welke als die van serie B voorbehandeld waren. Metingen alleen volgens methode II.

Serie D: Draden, die in verschillende milieus voorgerekte waren en daarna gedroogd. Metingen alleen volgens methode II.

*Methode I. Imbibitie met alcoholen.*

We gebruikten de alcoholen: aethylalcohol ( $n = 1,361$ ), n-propylalcohol ( $n = 1,388$ ), iso-amylalcohol ( $n = 1,408$ ) en cyclohexanol ( $n = 1,468$ ). Methylalcohol was niet bruikbaar, omdat deze te sterk

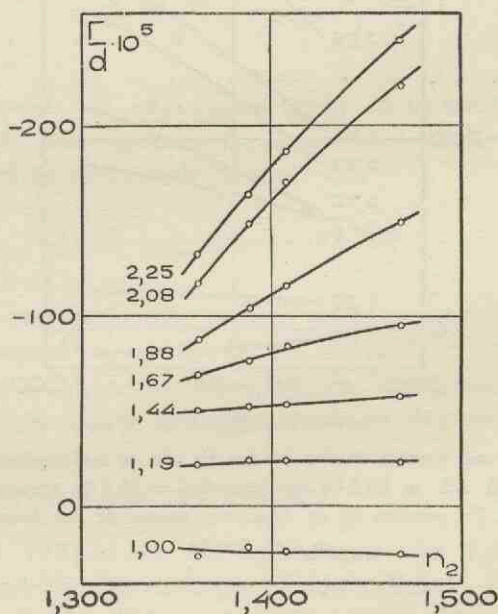


Fig. 34.

Dubbele breking van gerekte draden als functie van de brekingsindex der imbibitie-vloeistof. Serie A, rek in 100 % aethylalcohol. Imbibitievloeistoffen alcoholen. De getallen bij de krommen geven de experimentele rekgraad  $v$  der draden.

\*) Deze reeks bewerkingen was aanvankelijk uitgevoerd met het doel de alcohol en aceton geheel uit het gel te verwijderen en dit daarna te imbiberen met waterige oplossingen van kaliumkwikjodide. De met water geïmbibeerde gelstukjes hadden echter tenslotte een te kleine zwelgraad gekregen om nog een behoorlijke uitwisseling van de vloeistoffen te kunnen waarborgen. In aethylalcohol zwollen ze evenwel weer op tot  $q = 1,3$  à  $1,4$ .



zwellend werkte en daardoor retractieverschijnsels zou veroorzaken; benzylalcohol, die voor hydraatcellulose wel in de reeks alcoholen pasté, was voor nitrocellulose ongeschikt, omdat hij als benzol-

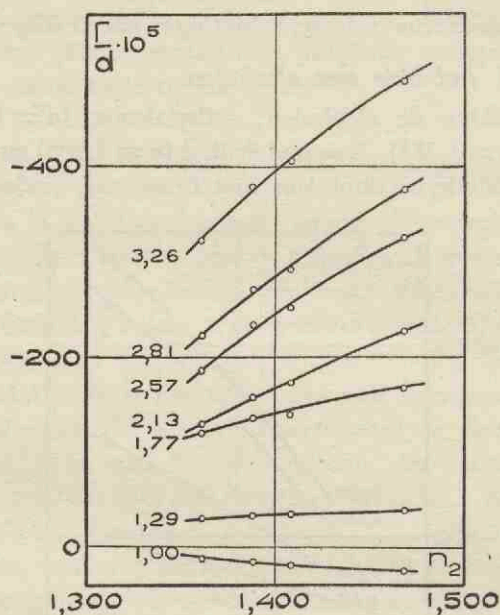


Fig. 35.

Dubbele breking van gerekte draden als functie van de brekingsindex der imbibitievloeistof. Serie B, rek in 83,3% aethylalcohol + 16,7% aceton. Imbibitievloeistoffen alcoholen. De getallen bij de krommen geven de karakteristieke rekgraad  $v_c$  der draden.

derivaat een sterk positieve  $D$  heeft (zie tabel II), terwijl bij de andere alcoholen  $D$  negatief is, zoals uit het volgende zal blijken. De figuren 34 en 35 geven de resultaten voor de series A en B. In figuur 34 is bij iedere kromme de experimentele rekgraad  $v$  van de desbetreffende draad aangegeven, in figuur 35 de karakteristieke rekgraad  $v_c$ .

De vorm der krommen komt overeen met die, welke de theorie der staafjes-dubbele breking doet verwachten. De extreme waarde, waar  $n_2 = n_1$  is, wordt evenwel niet bereikt door het ontbreken van een alcohol met voldoende hoge brekingsindex. Het is verder

duidelijk, dat, ook indien  $D$  voor de vier gebruikte alcoholen verschillende waarden heeft, deze regelmatig verandert van aethylalcohol tot cyclohexanol: de punten liggen telkens aardig op een vloeiende kromme. Voor cyclohexanol is  $D$  in ieder geval negatief. Dit zien we, wanneer we de figuren 35 en 28 met elkander vergelijken. Een draad van  $v_t = 2,81$  heeft in cyclohexanol een dubbele breking  $\frac{\Gamma}{d} = -375 \cdot 10^{-5}$ . Deze is uit 3 termen samengesteld volgens de formule

$$\frac{\Gamma}{d} = \frac{f_e \cdot E}{q} + f_d \cdot D + f_s \cdot S.$$

$q$  had de waarde 1,37, en volgens figuur 28 behoort bij  $v_t = 2,81$  een eigen dubbele breking  $f_e \cdot E = -359 \cdot 10^{-5}$ . Deze getallen gesubstitueerd in de formule geven

$$f_d \cdot D + f_s \cdot S = -113 \cdot 10^{-5}.$$

$f_s \cdot S$  is als staafjes-dubbele breking zeker positief, waaruit volgt, dat  $f_d \cdot D$  negatief is en  $|f_d \cdot D| > 113 \cdot 10^{-5}$ .

Het is dus wel zeer waarschijnlijk, dat, zoals reeds gezegd is,  $D$  voor de drie andere gebruikte alcoholen ook negatief is.

### *Methode II. Imbibitie met mengsels.*

Aangezien Wächtler met oplossingen van kaliumkwikjodide in water goede resultaten kreeg bij nitrocellulose, probeerden we aanvankelijk deze imbibitievloeistoffen eveneens te gebruiken. We vermeldden al in de noot op pag. 71, dat deze pogingen op een mislukking uitliepen doordat de zwelgraad der draadstukjes te klein werd. Daarom namen we onze toevlucht tot kaliumkwikjodide-oplossingen in aethylalcohol. Inderdaad gelukte het zo dubbele-brekingskrommen te bepalen. Figuur 36 geeft de resultaten voor de in 100% alcohol gerekte draden van serie A; de krommen uit figuur 37 laten de uitkomsten zien, die met de draden van serie B verkregen werden; in figuur 38 zijn tenslotte de resultaten uitgezet van de metingen aan serie C.

Evenals in de figuren 34 en 35 is de deformatiegraad van de in 100% alcohol gerekte draden door de experimentele rekgraad, voor de in de alcohol-acetonmengsels gerekte draden door de karakteristieke rekgraad aangegeven. Een voorbeeld van een reeks metingen geeft tabel III, die geldt voor de draad van  $v_f = 2,57$  uit serie B (figuur 37). In deze tabel zijn opgenomen: de brekingsindex  $n_2$  van de kaliumkwikjodide-oplossing, de dikte  $d$  van de draad in cm, de zwelgraad  $q$  in de diverse imbibitievloeistoffen en de gemeten dubbele breking  $\frac{\Gamma}{d}$ .

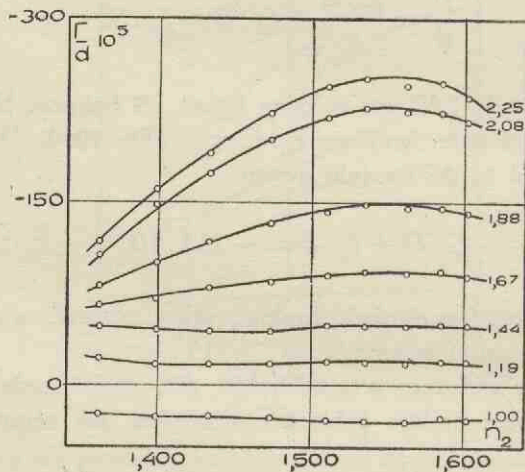


Fig. 36.

Dubbele breking van gerekte draden als functie van de brekingsindex der imbibitievloeistof. Serie A, rek in 100% alcohol. Imbibitievloeistoffen oplossingen van kaliumkwikjodide in alcohol. De getallen bij de krommen geven de experimentele rekgraad  $v$  der draden.

De grafieken vertonen onmiskenbaar het verloop van staafjes-dubbele-brekingskrommen. Er is een duidelijk maximum, dat bij toenemende rekgraad hoger wordt. Ook de staafjes-dubbele breking stijgt naarmate  $v$  toeneemt, de krommen worden steiler. De maximale dubbele breking wordt gegeven door:

$$\left(\frac{\Gamma}{d}\right)_{\max.} = \frac{f_e \cdot E}{q} + f_d \cdot D.$$



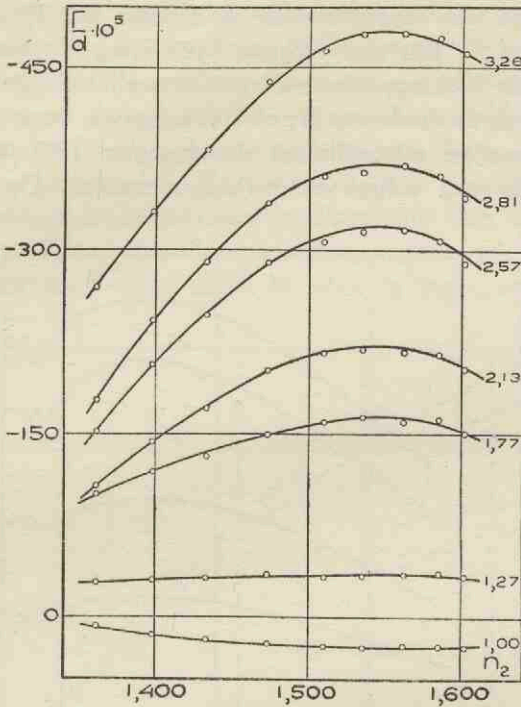


Fig. 37.

Dubbele breking van gerekte draden als functie van de brekingsindex der imbitievloeistof. Serie B, rek in 83,3% alcohol + 16,7% aceton. Imbitievloeistoffen oplossingen van kaliumkwikjodide in alcohol. De getallen bij de krommen geven de karakteristieke rekgraad  $v_c$  der draden.

Tabel III.

$n_2$	$d$ (cm)	$q$	$\frac{\Gamma}{d} \cdot 10^5$
1,361	0,0370	1,55	-152
1,398	0,0370	1,55	-207
1,433	0,0370	1,55	-247
1,473	0,0368	1,54	-290
1,510	0,0368	1,54	-306
1,535	0,0368	1,54	-315
1,562	0,0368	1,54	-316
1,585	0,0368	1,54	-308
1,602	0,0368	1,54	-290

De maxima der krommen in de figuren 36, 37 en 38 liggen alle bij  $n_2 = 1,55$ . Dit zou volgens Möhring<sup>58)</sup> betekenen, dat de gemiddelde brekingsindex van de nitrocellulose die waarde zou hebben. Met de methode van Becke vonden we voor de brekingsindex van isotrope nitrocellulose daarentegen 1,52, bij immersie met mengsels van toluol en orthobroomtoluol. De gemiddelde

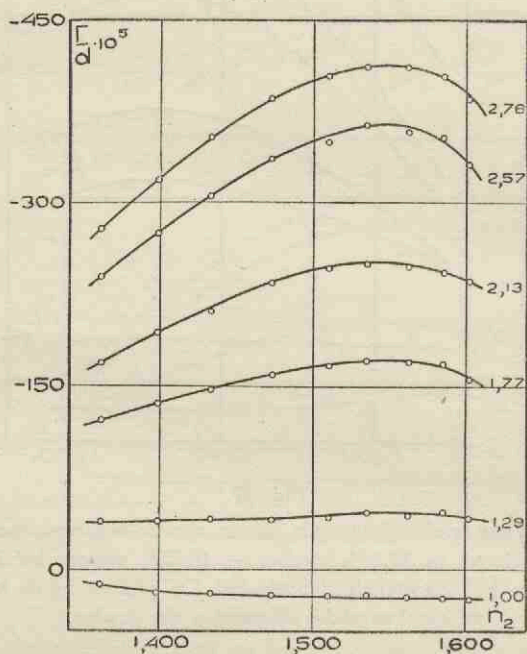


Fig. 38.

Dubbele breking van gerekte draden als functie van de brekingsindex der imbitievloeistof. Serie C, rek in 83,3% alcohol + 16,7% aceton. Imbitievloeistoffen oplossingen van kaliumkwikjodide in alcohol. De getallen bij de krommen geven de karakteristieke rekgraad  $v_e$  der draden.

brekingsindex van de nitrocellulose en de brekingsindex van isotrope nitrocellulose behoeven weliswaar niet aan elkander gelijk te zijn, maar zullen toch aan de andere kant niet een belangrijk bedrag als 0,03 verschillen.

Wanneer de nitrocellulose de alcohol preferent adsorbeert uit de alcoholische kaliumkwikjodide-oplossingen, zodat in het gel de

imbibitievloeistof een lagere brekingsindex zou hebben dan daarbuiten, is het te verklaren, dat we voor de brekingsindex van de nitrocellulose verschillende waarden vinden, al naargelang we die door directe meting of langs indirecte weg uit de dubbele-brekingskrommen bepalen \*). Diehl en van Iterson <sup>70)</sup> vonden bij chitine een dergelijk verschijnsel. Er ontstond daar namelijk een verschillende dubbele-brekingskromme, afhankelijk van de gebruikte imbibitievloeistoffen: chinoline-glycerinemengsels of kaliumkwikjodide-oplossingen. Chitine bleek dit zout te adsorberen.

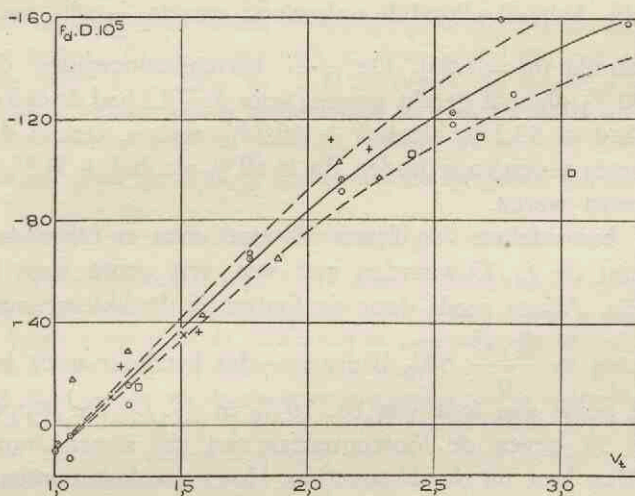


Fig. 39.

$f_d \cdot D$  als functie van de karakteristieke rekgraad.

Imbibitievloeistof: alcoholische kaliumkwikjodide-oplossing.

Serie A:  $\triangle \triangle$ , rek in 100 % alcohol.

" B:  $\circ \circ$ , " " 83,3 % " + 16,7 % aceton.

" C:  $\odot \odot$ , " " 83,3 % " + 16,7 % aceton.

" D:  $\times \times$ , " " 100 % " , daarna gedroogd.

" D:  $\square \square$ , " " 83,3 % " + 16,7 % aceton, daarna gedroogd.

" D:  $\times \times$ , " " 69 % " + 31 % aceton, daarna gedroogd.

We hebben de maximale dubbele breking voor iedere rekgraad

\*) Ook een systematische verandering van de dubbele breking  $D$  der georiënteerde vloeistofmoleculen met de samenstelling der imbibitievloeistof zou een verschuiving van het maximum naar een andere waarde van  $n_k$  kunnen veroorzaken.



weer gesplitst in de twee termen  $f_d \cdot D$  en  $\frac{f_e \cdot E}{q}$ , op de wijze, waarop we in de vorige paragraaf te werk gegaan zijn. De verkregen waarden voor  $f_d \cdot D$  zijn in figuur 39 tegen  $v_t$  uitgezet. De  $\triangle\triangle$  geven  $f_d \cdot D$  voor de draden van serie A (rek in 100% alcohol), de  $\circ\circ$  en  $\odot\odot$  voor die der series B en C (rek in 83,3% alcohol + 16,7% aceton). In figuur 39 zijn ook nog een aantal uitkomsten opgenomen voor de draden van serie D. Deze draden waren na het rekproces eerst gedroogd, daarna weer geïmbeerd met alcohol en met die kaliumkwikjodide-oplossing, waarin  $\frac{\Gamma}{d}$  zijn maximale waarde bereikt ( $n_2 = 1,55$ ). De  $++$  vertegenwoordigen draden, die in 100% alcohol gerekte waren; voor de  $\square\square$  had de deformatie plaats gehad in 83,3% alcohol + 16,7% aceton, terwijl de  $\times\times$  de uitkomsten geven voor draden, die in 69% alcohol + 31% aceton gedeformeerd waren.

Bij de beoordeling van figuur 39 moet men er rekening mede houden, dat de  $f_d \cdot D$ -waarden met een vrij grote fout behept kunnen zijn. Alleen reeds door de fouten bij de diktemetingen kan de afwijking in  $\frac{f_e \cdot E}{q}$  5% bedragen; dat betekent voor het beschouwde geval een fout van ca. 10% in  $f_d \cdot D$ . De stippellijnen in figuur 39 geven de foutengrenzen aan, die samenhangen met de mogelijke fout bij de diktemeting. Hoewel enkele punten buiten deze grenzen vallen, kan men niet van een systematische afwijking van een der reeksen spreken. We kunnen dus wel zeggen, dat binnen de proeffout ook voor de dubbele breking  $f_d \cdot D$  der georiënteerde vloeistofmoleculen een  $v_t$ -betrekking geldt \*).

In dit verband moeten we nog een opmerking maken over de  $\triangle\triangle$  in figuur 39. Ze geven  $f_d \cdot D$  voor de draden van serie A, dus draden, die na het rekproces in alcohol niet eerst gedroogd waren. Deze moeten in overeenstemming met het vroeger reeds over die draden gezegde een hogere oriëntering hebben dan over-

---

\*) Tegen de experimentele rekgraad  $v$  uitgezet spreiden de punten meer en vallen ze duidelijk in twee reeksen uiteen, één voor de in 100% alcohol, de andere voor de in alcohol-acetonmengsels gerekte draden.

eenkomt met de karakteristieke rekgraad, die ze na het drogen zouden bezitten. Zetten we dus  $f_d \cdot D$  uit tegen  $v_t$ , dan is te verwachten, dat vooral voor de draden met lage voorrek de dubbele breking belangrijk te hoog is. Dit komt inderdaad uit.

De afwijking naar boven kan nog twee verschillende oorzaken hebben. In de eerste plaats hebben we in de formule

$$f_d \cdot D = \left( \frac{\Gamma}{d} \right)_{\max.} - \frac{f_e \cdot E}{q}$$

voor  $f_e \cdot E$  een in absolute waarde te kleine grootheid ingevuld, wat een in absolute waarde te grote  $f_d \cdot D$  ten gevolge heeft ( $\Gamma$ ,  $E$  en  $D$  zijn alle drie negatief). In de tweede plaats is in figuur 39  $f_d \cdot D$  der draden van serie A te hoog, doordat de dubbele breking vóór de desoriëntering en  $v_t$  na dit proces gemeten werd. Dat dit inderdaad het geval is, kunnen we bewijzen door metingen in toluol (figuur 32). Daar zijn zowel  $f_d \cdot D$  als  $\frac{\Gamma}{d}$  positief, dus zou het gebruik van een in absolute

waarde te kleine  $\frac{f_e \cdot E}{q}$  een te lage waarde van  $f_d \cdot D$  veroorzaken ( $\frac{f_e \cdot E}{q}$  is altijd negatief). Desniettenstaande komt  $f_d \cdot D$ , tegen  $v_t$  uitgezet, ook daar bij de laagste rekgraden boven die van in alcohol-acetonmengsels gerekte draden te liggen. Boven  $v_t = 1,5$  liggen in figuur 32 de punten van de laatstgenoemde draden stelselmatig iets boven die der in 100 0/0 alcohol gerekte draden.

Uit dit alles kunnen we de gevolgtrekking maken, dat de achteruitgang in de oriëntering bij het drogen van in 100 0/0 alcohol gerekte draden zowel in een verlaging van de eigen dubbele breking als van de dubbele breking der in het gel georiënteerde vloeistofmoleculen tot uiting komt.

Behalve over de afhankelijkheid van  $f_d \cdot D$  van de rekgraad, leren de figuren 36, 37 en 38 ons ook iets over de wijze, waarop de staafjes-dubbele breking bij toenemende deformatie verandert. In paragraaf 1 van dit hoofdstuk wezen wij er reeds op, dat de door Hermans en Platzek gevolgde werkwijze bij de analyse van de dubbele-brekingverschijnsels van hydraatcellulose op vrij onzekere fundamente rust, wat betreft de berekening van  $f$  uit de staafjes-dubbele breking. In ons geval zijn die onzekerheden nog zó veel groter, dat we er beter van afzien om  $f_s$  te berekenen als de verhouding tussen de gemeten en de berekende staafjes-dubbele breking. We kunnen slechts het verband bepalen tussen de gemeten staafjes-dubbele breking en de rekgraad.

In figuur 40 is dit verband gegeven voor de draden der series

A ( $\triangle\triangle$ ), B ( $\circ\circ$ ) en C ( $\odot\odot$ ); als staafjes-dubbele breking  $f_s \cdot S$  is gekozen de waarde hiervan voor  $n_2 = 1,361$ , die uit de figuren 36, 37 en 38 afgelezen kan worden als het verschil tussen de dubbele breking bij  $n_2 = 1,361$  en de maximale negatieve dubbele breking. Feitelijk is dit niet geheel juist: het gemeten verschil bevat nog een term  $f_d \cdot (D_{1,361} - D_{1,550})$ , waarvan we de grootte niet kennen.

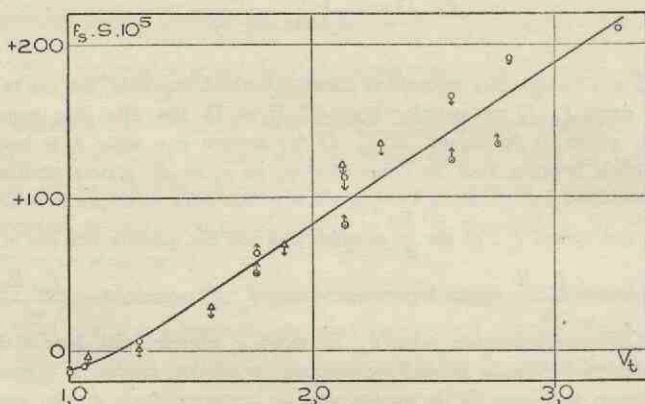


Fig. 40.

Staafjes-dubbele breking als functie van de karakteristieke rekgraad.

$\triangle\triangle$ : Serie A (rek in 100% alcohol).

$\circ\circ$ : „ B („ „ 83,3% alcohol + 16,7% aceton).

$\odot\odot$ : „ C (als serie B).

De pijltjes geven de richting van de correctie voor de veranderde zwelgraad aan.

De draden hadden bovendien niet alle dezelfde zwelgraad, terwijl de staafjes-dubbele breking door  $q$  sterk beïnvloed kan worden. In figuur 40 is daarom telkens door een pijltje aangegeven, in welke richting de gemeten  $f_s \cdot S$  gecorrigeerd zou moeten worden, als we alle waarden zouden herleiden tot het geval van een zwelgraad  $q = 1,40$ .

Hoewel op deze manier geen nauwkeurige uitkomsten te verwachten zijn, kunnen we uit figuur 40 wel concluderen, dat voor de series B en C ook de staafjes-dubbele breking nagenoeg lineair afhangt van de karakteristieke rekgraad. In verband met de  $f_s \cdot S$ -waarden in figuur 40 zij erop gewezen, dat in het ideale geval



de theorie van Wiener voor een systeem, waarin  $n_1 = 1,52$ ,  $n_2 = 1,361$  en  $\delta_1 = \frac{1}{1,4}$  is, een staafjes-dubbele breking  $S = 379 \cdot 10^{-5}$  voorspelt.

Wanneer we ook voor de in 100 0/0 alcohol voorgerekte en daarna niet gedroogde draden van serie A  $f_s \cdot S$  bepalen en uitzetten tegen de karakteristieke rekgraad, die deze draden na drogen zouden bezitten, dan zien we, dat tegen de verwachting in voor de lage rekgraden  $f_s \cdot S$  niet te hoog is vergeleken met de staafjes-dubbele breking van de series B en C, maar juist veel lagere waarden

Tabel IV.  
Staaftjes-dubbele breking der draden van serie D.

Milieu, waarin voorrek.	$v_t$	$q$	$\left(\frac{r}{d}\right)_{n_2 = 1,361} \cdot 10^6$	$\left(\frac{r}{d}\right)_{\max.} \cdot 10^5$	$f_s \cdot S \cdot 10^6$
100 0/0 alcohol . . . . .	1,26	1,35	— 43	— 45	+ 2
100 0/0 „ . . . . .	1,57	1,29	— 108	— 110	+ 2
100 0/0 „ . . . . .	2,09	1,40	— 212	— 258	+ 46
100 0/0 „ . . . . .	2,24	1,42	— 226	— 275	+ 49
83,3 0/0 alc. + 16,7 0/0 ac.	1,33	1,33	— 44	— 49	+ 5
83,3 0/0 „ + 16,7 0/0 „	2,41	1,46	— 219	— 294	+ 75
83,3 0/0 „ + 16,7 0/0 „	2,68	1,45	— 246	— 341	+ 95
83,3 0/0 „ + 16,7 0/0 „	3,04	1,40	— 299	— 391	+ 92
69 0/0 „ + 31 0/0 „	1,22	1,37	— 20	— 27	+ 7
69 0/0 „ + 31 0/0 „	1,51	1,39	— 61	— 94	+ 33

heeft. De  $\Delta\Delta$  in figuur 40 demonstrenen dit verschijnsel. (Vergelijk hiermede de  $\Delta\Delta$  in figuur 39 en de  $++$  in figuur 33, die  $f_d \cdot D$  voor deze draden als functie van  $v_t$  laten zien en wel te hoog liggen bij kleine rekgraden.)

Nog in een ander opzicht wijkt het gedrag der staafjes-dubbele breking af van dat der dubbele breking  $D$ . De dubbele breking van de in het gel georiënteerde vloeistofmoleculen immers wordt slechts bepaald door de karakteristieke rekgraad, maar is — de vrij aanzienlijke experimentele fout in aanmerking genomen — onafhankelijk gebleken van de voorgeschiedenis der draden (afgezien van serie A); zo wordt  $f_d \cdot D$  voor in alcohol-acetonmengsels gerekte draden niet beïnvloed door het al of niet drogen van de gelstukjes vóór de imbibitieproeven. Bij de bepaling van de staafjes-

dubbele breking van serie D (draden, die na de voorrek eerst gedroogd werden) vonden we een zodanige invloed van de voorgeschiedenis zeer duidelijk aanwezig. Vergelijkt men de staafjes-dubbele breking van serie D, zoals de zesde kolom van tabel IV die geeft, met de punten in figuur 40, dan valt onmiddellijk op, dat  $f_s$ . S voor serie D veel kleiner is dan voor de series A, B en C. Het aantal waarnemingen in tabel IV is onvoldoende om met zekerheid te kunnen concluderen, of het verloop der staafjes-dubbele breking met de karakteristieke rekgraad bij serie D bovendien nog afhankelijk is van het milieu, waarin de draden gedeformeerd werden.

## HOOFDSTUK V.

### SLOTBESCHOUWINGEN.

Is het mogelijk een verband te leggen tussen de resultaten van de verschillende in het voorafgaande besproken meetmethodes? Een poging daartoe is gedaan door Hermans en Platzek<sup>9)</sup>. Voor een gel, bestaande uit langwerpige micellen, berekenden zij voor iedere oriënteringsgraad zwellingsanisotropie, eigen dubbele breking en gemiddelde oriënteringshoek. Van de dubbele breking was niet de absolute waarde te berekenen, maar werd de fractie  $f$  bepaald, welke deze voor iedere oriënteringstoestand zou moeten uitmaken van de dubbele breking bij ideale oriëntering. Men kan nu langs theoretische weg relaties afleiden, die tussen  $Q$  en  $f$  enerzijds,  $\alpha_m$  en  $f$  anderzijds zouden moeten bestaan:

$$f = \frac{2 \cdot (Q - 1)}{2Q + 1},$$

$$f = 1 - \frac{3}{2} \cdot \sin^2 \alpha_m.$$

Deze betrekkingen moeten volgens Hermans en Platzek gelden voor een uit staafvormige micellen opgebouwd gel, onafhankelijk van het deformatiemechanisme van het systeem.

We zullen onderzoeken, in hoeverre bij onze nitrocellulosegelen aan deze theoretische relaties voldaan is. Daarbij zullen we ons bepalen tot de metingen aan draden, die in 83,3% alcohol + 16,7% aceton gerekt werden; voor deze draden staan ons immers de meeste gegevens ter beschikking en is de maximaal bereikbare deformatiegraad het grootst.

Uit de optische metingen vonden we, dat voor de genoemde



draden  $f$  (zowel  $f_e$  als  $f_d$  en  $f_s$ ) vrijwel lineair met  $v_t$  toeneemt. De absolute waarden van  $f$  kennen we echter niet. In figuur 41, waar de met III gemerkte lijn het verband tussen de langs optische weg gemeten oriënteringsfactor  $f_e$  en de karakteristieke rekgraad geeft, is dus de helling van deze lijn met enige willekeur gekozen. De waarde  $f_e = 0,9$  voor een rekgraad  $v_t = 3,4$  zal evenwel naar alle waarschijnlijkheid niet belangrijk van de werkelijke waarde afwijken.

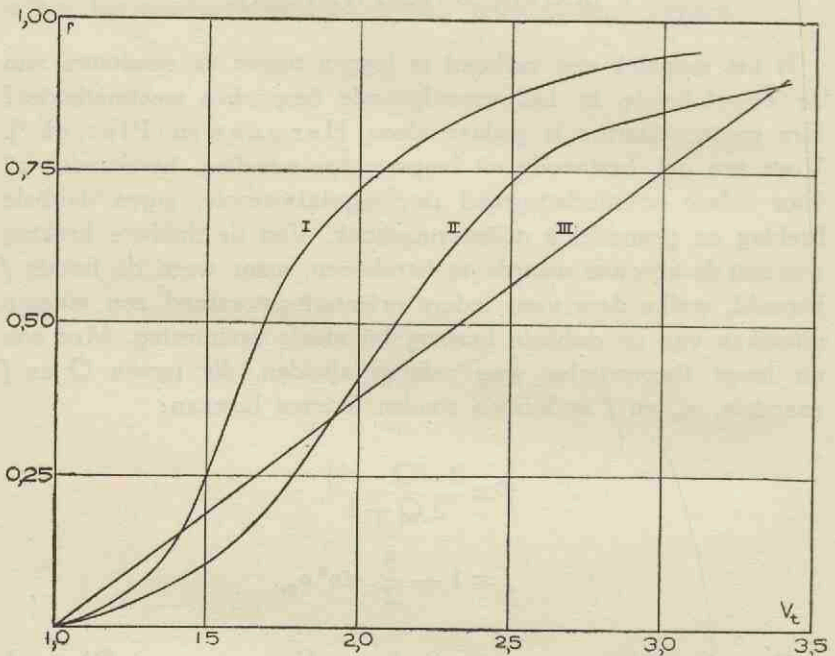


Fig. 41.

De oriënteringsfactor  $f$  als functie van de karakteristieke rekgraad  $v_t$ , voor draden gerekte in 83,3% alcohol + 16,7% aceton.

I:  $f$  berekend uit de zwellingsanisotropie  $Q$  volgens  $f = \frac{2 \cdot (Q-1)}{2Q+1}$ ;

II:  $f$  berekend uit de gemiddelde oriënteringshoek  $\alpha_m$  volgens  $f = 1 - \frac{3}{2} \cdot \sin^2 \alpha_m$ ;

III:  $f$  bepaald langs optische weg.

In dezelfde figuur geeft kromme I  $f$  weer, zoals die uit de zwellingsanisotropiekromme van figuur 16 berekend wordt, terwijl

kromme II de waarden geeft van  $f$ , zoals we die berekenen uit de langs röntgenografische weg bepaalde gemiddelde oriënteringshoeken  $\alpha_m$  (zie figuur 22).

Zowel de berekening uit  $Q$  als die uit  $\alpha_m$  levert voor  $f$  een  $S$ -vormige kromme, in tegenstelling tot de optisch bepaalde rechte lijn. De  $S$ -krommen verschillen nog aanzienlijk in vorm: bij  $v_t = 2,0$  geeft het röntgenspectrogram  $f = 0,41$ , de zwellingsanisotropie  $f = 0,72$ ! Het zal de taak van toekomstig onderzoek moeten zijn, door zinvolle wijziging der theorie tot een betere overeenstemming tussen de langs verschillende wegen bepaalde oriënteringsfactoren te komen. De mogelijkheid bestaat nog, dat we tot een wat betere overeenstemming komen door een andere wijze van bepaling van  $\alpha_m$  uit het röntgendiagram. Voor hydraatcellulose bepaalde men  $\alpha_m$  door te meten, waar in de sikkelvormige interferenties de intensiteitskrommen de grootste helling vertoonden. De uit deze  $\alpha_m$  berekende  $f$  stemde bij niet te lage oriënteringen overeen met de  $f$ , die uit de zwellingsanisotropie berekend werd \*). We mogen ook niet vergeten, dat de op die wijze gemeten  $\alpha_m$ , evenmin als die, welke wij uit  $\alpha_g$  bepaalden, met de in de theorie van Hermans gedefiniëerde gemiddelde oriënteringshoek overeenkomt. Bij de visuele schatting van dergelijke hoeken kan men bovendien grote fouten maken.

De optische metingen leverden ook bij hydraatcellulose een geheel afwijkende  $f$ - $v_t$ -kromme.

Zolang we ons bepalen tot het onderling verband tussen de krommen uit figuur 41, maar afzien van de relatie tussen  $f$  en  $v_t$  zelf, kunnen de experimentele resultaten ons niets leren omtrent het deformatiemechanisme van de nitrocellulose. We zullen in het volgende trachten na te gaan in hoeverre we over dit mechanisme tot enige conclusies kunnen komen. Daarbij moeten we in 't oog houden dat we er nog ver van verwijderd zijn, een mathematisch uitgewerkte deformatietheorie te kunnen geven, die de hier beschreven en de vroeger reeds bij hydraatcellulose gevonden verschijnsels kwantitatief verklaart.

Wat opvalt bij het gedrag van onze nitrocellulosedraden, die zoals reeds gezegd, het best te vergelijken zijn met de weder ge-

\*) P. H. Hermans, persoonlijke mededeling.

zwellen hydraatcellulosedraden van Hermans, is vooral het karakteristieke verschil tussen de in 100% alcohol en de in een mengsel van alcohol en aceton gezwollen draden. In het laatstgenoemde milieu geven de gelstukjes bij het rekken een grote overeenkomst te zien met de verschijnsels bij de weder gezwollen hydraatcellulose in water. Voor het gedrag in 100% alcohol is bij hydraatcellulose nog geen analogon bekend. Behalve in het elastisch gedrag komt genoemd verschil het meest tot uiting bij de analyse van de optische verschijnsels, die we daarom hier nog wat nader zullen beschouwen.

De belangrijkste resultaten van het optisch onderzoek aan de nitrocellulosedraden in verband met het deformatiemechanisme zijn als volgt samen te vatten:

1. De (negatieve) eigen dubbele breking der droge draden is alleen afhankelijk van de karakteristieke rekgraad  $v_t$  en neemt recht evenredig hiermede toe.
2. Ook de dubbele breking, veroorzaakt door in het gel georiënteerde vloeistofmoleculen, is slechts afhankelijk van de karakteristieke rekgraad, mits men de draden na het rekproces eerst heeft laten drogen. Is dit niet gebeurd, dan wijkt het gedrag van in 100% alcohol gerekte draden in die zin af van dat van in alcohol-acetonmengsels gedeformeerde draden, dat bij lage rekgraden  $f_d \cdot D$  te hoog gevonden wordt.
3. De staafjes-dubbele breking van in 83,3% alcohol + 16,7% aceton gerekte draden neemt vrijwel lineair met  $v_t$  toe, maar is, wat de absolute grootte betreft, nog zeer afhankelijk van de voorgeschiedenis der draden (al of niet drogen vóór de imbitieproeven). Bij in 100% alcohol gedeformeerde draden, die niet gedroogd waren, neemt  $f_s \cdot S$  eerst langzamer toe dan voor eerstgenoemde draden, daarna (boven  $v_t = 1,5$ ) sneller.

Er is in de inleiding van hoofdstuk IV al op gewezen, dat de eigen dubbele breking  $f_e \cdot E$  samenhangt met de gemiddelde oriënteringstoestand, zowel van de kristallijne gebiedjes in het gel (micellen) als van de nitrocelluloseketens in de amorfe gebieden. De dubbele breking  $f_d \cdot D$  moeten we daarentegen opvatten als representant in hoofdzaak van de oriënteringstoestand in de amorfe delen; het is immers zeer onwaarschijnlijk dat vloeistoffen als toluol,



tetrachlooraethaan e.d., die niet de geringste zwellende werking hebben op droge nitrocellulose, in de kristallijne gedeelten van het gel kunnen doordringen. Het verband tussen de staafjes-dubbele breking en de oriëntering in het gel is waarschijnlijk ingewikkelder; hier speelt het al of niet aanwezig zijn van een „Ordnung in kleinsten Bereichen" in het isotrope gel b.v. een grote rol (vergelijk *Hermans en Platzek*<sup>17</sup>). Is er van een dergelijke ordening sprake en blijft deze bestaan gedurende het deformatieproces, dan is de verandering der staafjes-dubbele breking bij het rekken in eerste benadering een maat voor de verandering der oriëntering van de kristallijne gebiedjes.

Aangezien bij de deformatie van onze nitrocellulosedraden in het alcohol-acetonmengsel (series B en C) alle drie genoemde soorten dubbele breking op dezelfde manier van  $v_t$  afhangen, mogen we hieruit besluiten, dat van het begin van het rekproces af in beide delen van het gel een oriëntering plaats heeft, die ook voor beide delen ongeveer even snel verloopt. Heeft bovendien de berekening die we op pag. 67 uitvoerden in zoverre zin, dat men inderdaad moet rekenen met een hoeveelheid „amorf materiaal" van slechts 5—10 %, en houden we daarbij vast aan het in hoofdstuk I geschetste beeld van het gel, dan moeten we wel aannemen, dat tijdens het deformeren kristallijne gebiedjes aan de ene zijde aangroeien en tegelijkertijd aan de andere kant weer in amorf materiaal overgaan. Er zou dan een voortdurend „oplossen" en „kristalliseren" plaats hebben tijdens het deformatieproces; dit sluit in zich dat tijdens het deformeren de verhouding amorf : kristallijn zich kan wijzigen, zowel ten gunste van de hoeveelheid kristallijn als ten gunste van het percentage amorf materiaal. Een afspiegeling hiervan zouden we kunnen zien in de volumeveranderingen, die het gel bij het rekken ondergaat (vergelijk de figuren 24, 25 en 26). Volumevergroting betekent toeneming van zwelbaar amorf materiaal, volumeverkleining een overheersen van het kristallisatieproces. In alcohol-acetonmengsels neemt bij kleine rekgraden de hoeveelheid amorf materiaal toe, bij sterker deformatie wint de kristallisatie het. De  $q$ - $v_s$ -kromme in 100 % alcohol geeft daarentegen een enigszins ander beeld te zien: in het begin wederom een vergroting van het percentage amorf materiaal, die zich uit in een toeneming van het volume, maar bij hogere rekgraden blijft nu

het volume constant. Klaarblijkelijk is hier de mogelijkheid van rekristallisatie geringer dan in het acetonhoudend milieu. Dit is in overeenstemming met het algemene gedrag van de nitrocellulose ten opzichte van de vloeistoffen alcohol en aceton. Het laatstgenoemde is een oplosmiddel voor de nitrocellulose, terwijl alcohol slechts een beperkte zwellende werking heeft. Men kan zich dus voorstellen, dat in alcohol onder invloed van de deformerende kracht sommige ketens of gedeelten daarvan van de kristallijne gebiedjes losgescheurd worden, maar dat de „bewegingsvrijheid” van die ketengedeelten niet voldoende is om zich onder invloed van diezelfde deformerende krachten weder in drie dimensies tot een kristalrooster te kunnen ordenen.

Ook het afwijkend gedrag van de elastische rek bij in 100 % alcohol gedeformeerde draden (hoofdstuk II) moet wellicht hierin zijn verklaring vinden. We hebben gevonden, dat dergelijke draden bij het drogen een desoriëntering vertonen, die zich, behalve in een te kleine zwellingsanisotropie, manifesteerde in een vermindering van  $f_d \cdot D$  en waarschijnlijk ook van  $f_e \cdot E$ . Het was evenwel niet aan te tonen of ook  $f_s \cdot S$  bij deze desoriëntering terugloopt. Figuur 40 laat ons zien, dat reeds vóór de desoriëntering optreedt, de staafjes-dubbele breking lager is dan voor het geval van rek in alcohol-acetonmengsels bij dezelfde karakteristieke rekgraad. Deze verschijnsels wijzen er op, dat bij het begin der deformatie in hoofdzaak een vergroting van de hoeveelheid amorf materiaal plaats vindt onder gelijktijdige oriëntering hiervan (toenemen van  $q$  en van  $f_d \cdot D$ ), en dat eerst als voldoende amorf materiaal de kristallijne gebiedjes omgeeft, een belangrijke oriëntering van deze laatste optreedt, die dan waarschijnlijk sneller verloopt dan in het geval van rek in alcohol-aceton.

Wanneer we minder letten op het gebeuren tijdens het deformereren dan op het uiteindelijke resultaat ervan na het ontspannen en drogen, dan valt de overeenkomst met wat bij de hydraatcellulosegelelen gevonden werd op. Voor de zwellingsanisotropie, mits op de juiste wijze gemeten, de optische anisotropie van droge draden en de röntgenografisch bepaalde oriëntering geldt een  $v_f$ -betrekking, terwijl de krommen zeer veel gelijkenis vertonen met die, welke voor de oorspronkelijke hydraatcellulose gelden. Voor de zwellingsanisotropie leverden hydraatcellulose en de nitro-



cellulose, die daaruit bereid werd, zelfs nagenoeg identieke krommen. De chemische omzetting heeft de gelstructuur klaarblijkelijk intact gelaten.

Ook retractieverschijnsels uit zich bij beide gelen op dezelfde manier. Het ten dele verdwijnen van de oriëntering, gepaard gaande met een overeenkomstige opheffing van de dimensieveranderingen, die een gevolg van de deformatie waren, kan men alleen begrijpen, wanneer er een netachtige structuur is. Sommige „knooppunten” in het gedeformeerde net, en waarschijnlijk juist die, welke tijdens het rekken nieuw zijn gevormd, kunnen door ver gaande zwelling weer losgemaakt worden, waardoor er gelegenheid tot terugveren ontstaat.

We zeiden reeds, dat er nog geen theorie is, die rekenschap geeft van alle verschijnsels, die bij het deformereren van de besproken gelen optreden. Zelfs voor verschillende verschijnsels van fundamenteel belang ontbreekt een behoorlijk uitgewerkte verklaring. Een toekomstige deformatietheorie zal b.v. moeten laten zien, waarom de oriëntering in een gel des te sneller met de rek stijgt, naarmate de zwelgraad hoger is. In hoofdstuk I wezen we er reeds op, dat dit effect wel moet samenhangen met een toeneming van het teruglopende deel der ketens bij het drogen. Maar dit houdt in, dat er bij de droging of zwelling in de microstructuur van het gel zeer belangrijke oriënteringsveranderingen moeten optreden, die zich niet of vrijwel niet manifesteren in de macroscopische gemiddelde oriënteringsgraad. Dit betekent tevens, dat een deformatietheorie onverbrekkelijk verbonden moet zijn met een theorie over het mechanisme der zwelling. In dit verband vraagt ook de  $v_f$ -betrekking, die steeds weer te voorschijn komt, een verklaring. Vermoedelijk zal de theorie hier leren, dat een dergelijke betrekking vooral voor die grootheden zal gelden, welke in de eerste plaats een functie zijn van de *gemiddelde* oriëntering der ketens in het systeem. Bij een nauwkeuriger analyse zullen waarschijnlijk kleinere of grotere afwijkingen gevonden worden.

---



## SUMMARY.

Chapter I gives a survey on the experimental and theoretical investigations by P. H. H e r m a n s and his collaborators into the mechanism of deformation and the submicroscopical structure of hydrate cellulose. A schematical picture of the structure of such systems is given, on which occasion it is stated that none of both deformation theories developed by K r a t k y is capable of explaining the phenomena met with in the case of hydrate cellulose gels. The great potential extensibility and the existence of the  $v_f$ -rules discovered by H e r m a n s are mentioned especially. The resemblance is discussed of certain properties of hydrate cellulose and weakly vulcanized rubber.

By esterification of an isotropic reswollen hydrate cellulose filament in a mixture of concentrated nitric acid and phosphoric pentoxyde at  $-13^\circ$  —  $-15^\circ$  we prepared an isotropic nitrocellulose filament, which contained 13% nitrogen (Chapter II). The general properties (solubility, viscosity) of this nitrocellulose are described. As for the swelling in a mixture of alcohol and acetone the nitrocellulose filament is best comparable with the reswollen hydrate cellulose filament from which it was prepared. The phenomena of swelling are discussed in detail and we worked out a method of swelling which kept the tension in the gel during the swelling as low as possible. A description of the apparatus used for stretching the filaments is given. We define the different degrees of stretching, which characterize the state of deformation of the filaments. The experimental relation between these degrees of stretching is discussed. In 100% alcohol the relation between the "degree of stretching under tension"  $v_s$  and the "experimental degree of stretching"  $v$ , which characterizes the elastic behaviour of the swollen filament, is totally different from that in mixtures of alcohol and acetone. In the latter swelling medium the percentage

elastic stress decreases with increasing degree of stretching, as is the case with stretching hydrate cellulose in water. On the contrary in 100 % alcohol the elastic stress increases relatively with increasing degree of deformation, and is very small at low degrees of stretching. By drying a filament stretched in 100 % alcohol a further elastic contraction takes place, accompanied by a desorientation of the gel.

In Chapter III the determination of the swelling anisotropy, the stress-strain curves and the X-ray spectrograms are discussed. In the case of the nitrocellulose too a  $\nu_t$ -relation exists, both for the swelling anisotropy and for the average angle of orientation, derived from the X-ray spectrograms. The relation between the swelling anisotropy and the "characteristic degree of stretching"  $\nu_t$  is identical with the relation valid for the original hydrate cellulose. The shape of the stress-strain curves resembles the one described in literature. The tensile strength is increased by a factor 2,8 by stretching a filament to  $\nu_t = 2,9$  in 83,3 % alcohol + 16,7 % acetone.

Chapter IV deals with the optical investigation. A survey is given of a number of investigations into the double refraction of regenerated cellulose and cellulose derivatives described in literature; the work by Hermans and Platzek is discussed critically especially in connection with the applicability of Wiener's theory for these systems. Curves are given, which show the degree of swelling and the double refraction as a function of the degree of stretching  $\nu_s$ . Stretched and afterwards dried nitrocellulose filaments have a negative specific double refraction, which is proportional to the characteristic degree of stretching  $\nu_t$ , independent of the swelling agent in which the deformation took place. When trying to interpret the experimental results it appears that the double refraction of swollen and imbued filaments cannot be described by a simultaneous action of specific double refraction, double refraction of rod-like particles and double refraction of tension. The existence of another kind of double refraction, which depends on the chemical character of the swelling agent, must be assumed. The sign of this double refraction, which should be ascribed to liquid molecules, orientated in the gel, can be positive as well as negative. The dependence of the double refraction of



the liquid in the gel on the degree of swelling and on the degree of stretching is determined. This double refraction is practically proportional to  $v_t$  for filaments stretched in 83,3% alcohol + 16,7% acetone. Here too a  $v_t$ -relation is valid. In the case of imbibition with benzene a quantity of amorphous material of 7% is calculated for a filament stretched in 83,3% alcohol + 16,7% acetone, using certain hypotheses.

By imbibition of the gel with a series of chemically related liquids (alcohols), or with mixtures of two substances in several proportions (alcoholic solutions of potassium mercuric iodide) it is possible to obtain double refraction curves which agree qualitatively with those predicted by Wiener's theory. For filaments stretched in 83,3% alcohol + 16,7% acetone the double refraction of rod-like particles is also proportional to  $v_t$ . However, a  $v_t$ -relation for this double refraction does not exist.

In Chapter V some theoretical views are given in connection with the experimental results. Hermans' theory concerning the connection between the results of the different methods of investigation is not yet satisfactory.

The change in specific double refraction during the stretching is connected with the average orientation of the crystallized regions and of the amorphous material. The double refraction of the orientated liquid molecules mainly represents the state of orientation of the amorphous parts, the double refraction of rod-like particles that of the crystallized parts of the gel. In 83,3% alcohol + 16,7% acetone the orientation takes place almost equally rapidly in both parts of the gel. The assumption should be made that there is a continuous disappearing and growing of crystallized material during the deformation. The volume changes of the swollen gel go parallel with it. During the stretching in 100% alcohol the quantity of amorphous material increases fairly strongly in the beginning. The probability that amorphous material changes into crystallized nitrocellulose is smaller in the latter medium than in alcohol-acetone mixtures.

Finally the requirements are mentioned which a deformation theory has to meet.

---



## ZUSAMMENFASSUNG.

Kapitel I gibt eine Übersicht über die experimentellen und theoretischen Untersuchungen von P. H. Hermans und Mitarbeitern über den Deformationsmechanismus und den submikroskopischen Bau der Hydratcellulosegele. Es wird ein schematisches Bild der Struktur derartiger Systeme gegeben, wobei darauf hingewiesen wird, dass keine der beiden von Kratky aufgestellten Deformationstheorien imstande ist, die bei der Hydratcellulose gefundenen Erscheinungen zu deuten. Hierbei werden speziell die grosse potentielle Dehnbarkeit und das Vorhandensein der von Hermans aufgefundenen  $v_f$ -Regel betont. Es wird die Ähnlichkeit gewisser Eigenschaften von Hydratcellulose und schwach vulkanisiertem Kautschuk besprochen.

Durch Veresterung eines isotropen wiedergequollenen Hydratcellulosefadens in einem Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Phosphorpentoxyd bei  $-13^\circ$  —  $-15^\circ$  stellten wir einen isotropen Nitrocellulosefaden her, der 13 % Stickstoff enthielt (Kapitel II). Die allgemeinen Eigenschaften (Löslichkeit, Viskosität) dieser Nitrocellulosefäden werden beschrieben. Hinsichtlich der Quellung in Gemischen von Alkohol und Aceton ist der Nitrocellulosefaden am besten mit dem wiedergequollenen Hydratcellulosefaden zu vergleichen, aus dem er hergestellt wurde. Auf die Erscheinungen, die bei der Quellung auftreten, wird ausführlich eingegangen und es wird ein Verfahren angegeben, wobei man die Quellung in der Weise vor sich gehen lässt, dass die dabei im Gel auftretenden Spannungen möglichst klein bleiben. Es wird eine Beschreibung des benutzten Dehnungsapparates gegeben. Die verschiedenen Dehnungsgrade, die den Deformationszustand der Fäden angeben sollen, werden definiert, und der experimentelle Zusammenhang zwischen diesen Dehnungsgraden wird behandelt. Die Beziehung zwischen dem „Dehnungsgrad unter Spannung“  $v_s$

und dem „experimentellen Dehnungsgrad“  $v$ , durch die das elastische Verhalten der gequollenen Fäden gekennzeichnet wird, ist in 100 % Alkohol eine ganz andere, als in Alkohol-Aceton-Gemischen. Im letztgenannten Quellungsmittel nimmt der elastische Anteil der Dehnung mit zunehmendem Dehnungsgrad ab, wie dies auch bei Dehnung von Hydratcellulose in Wasser der Fall ist. In 100 % Alkohol dagegen nimmt der elastische Dehnungsanteil mit dem Deformationsgrad zu und ist bei niedrigen Dehnungsgraden sehr klein. Bei der Trocknung eines in 100 % Alkohol gedehnten Fadens findet eine weitere beträchtliche elastische Rückfederung statt, zusammen mit einer Desorientierung der Gelbausteine.

In Kapitel III werden die Messungen der Quellungsanisotropie, die Dehnungs-Spannungs-Kurven und die Röntgenspektrogramme besprochen. Auch bei der Nitrocellulose besteht eine  $v_f$ -Beziehung, sowohl für die Quellungsanisotropie, als auch für die aus den Röntgenspektrogrammen bestimmten mittleren Orientierungswinkel. Die Abhängigkeit der Quellungsanisotropie vom „charakteristischen Dehnungsgrad“  $v_f$  ist identisch mit derjenigen, die bei der ursprünglichen Hydratcellulose gefunden wurde. Die Form der Dehnungs-Spannungs-Kurven stimmt mit der in der Literatur beschriebenen überein. In 83,3 % Alkohol + 16,7 % Aceton findet man bei einer Vordehnung von  $v_f = 2,9$  eine maximale Zunahme der Reißfestigkeit um den Faktor 2,8.

Kapitel IV behandelt die optische Untersuchung. Von einer Anzahl in der Literatur beschriebener Untersuchungen über die Doppelbrechung regenerierter Cellulose und Cellulosederivaten wird eine Übersicht gegeben; es wird dabei speziell die Arbeit von *Hermans* und *Platzek* in Hinblick auf die Anwendbarkeit der *Wiener*schen Theorie für diese Systeme kritisch besprochen. Es werden Kurven gegeben, die den Quellungsgrad und die Doppelbrechung gequollener Fäden als Funktion des Dehnungsgrades  $v_s$  zeigen. Gedehte und danach getrocknete Nitrocellulosefäden haben eine negative Eigendoppelbrechung, die proportional dem charakteristischen Dehnungsgrad  $v_f$  zunimmt, unabhängig vom Quellungsmittel, in dem die Dehnung stattgefunden hatte.

Beim Versuch einer Deutung der experimentellen Ergebnisse ergibt sich, dass die Doppelbrechung gequollener oder imbibierter Fäden nicht durch ein Zusammenwirken von Eigen-, Stäbchen-



und Spannungsdoppelbrechung beschrieben werden kann. Man muss vielmehr das Bestehen einer vierten Doppelbrechungsart annehmen, die von dem chemischen Charakter des Imbibitionsmittels abhängig ist. Das Vorzeichen dieser Doppelbrechung, die auf die im Gel orientierten Flüssigkeitsmoleküle zurückgeführt wird, kann sowohl positiv als negativ sein. Die Abhängigkeit der Doppelbrechung der im Gel anwesenden Flüssigkeit vom Quellungsgrad und von der Dehnung wird bestimmt. Für in 83,3% Alkohol + 16,7% Aceton deformierte Fäden nimmt sie nahezu proportional mit  $v_f$  zu. Auch hier gilt eine  $v_f$ -Beziehung. Im Falle von Imbibition mit Benzol kann man unter Benützung bestimmter Hypothesen ausrechnen, dass ein Gelfaden, der im Alkohol-Aceton-Gemisch stark vorgedehnt worden war, ungefähr 7% amorphes Material enthält.

Durch Imbibition des Gels mit einer Reihe chemisch verwandter Flüssigkeiten (Alkohole), oder mit Gemischen von zwei Substanzen in verschiedenen Verhältnissen (alkoholische Lösungen von Kaliumquecksilberjodid) ist es möglich, Doppelbrechungskurven zu erhalten, die qualitativ mit denjenigen, die man nach der Wiener'schen Theorie erwarten kann, übereinstimmen. Die Stäbchendoppelbrechung der in 83,3% Alkohol + 16,7% Aceton gedehnten Fäden ist wieder  $v_f$  proportional. Eine  $v_f$ -Beziehung für die Stäbchendoppelbrechung besteht aber nicht.

In Kapitel V werden im Anschluss an die experimentellen Ergebnisse einige theoretische Betrachtungen gegeben. Die von Hermans aufgestellte Theorie über den Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Untersuchungsmethoden führt noch nicht zu einem befriedigenden Resultat.

Die Änderung der Eigendoppelbrechung während der Dehnung hängt mit der Änderung der mittleren Orientierung der kristallinen Bereiche und des amorphen Materials im Gel zusammen. Die Doppelbrechung der orientierten Flüssigkeitsmoleküle stellt hauptsächlich den Orientierungszustand der amorphen Teile dar, die Stäbchendoppelbrechung denjenigen der kristallinen Teile des Gels. In 83,3% Alkohol + 16,7% Aceton verläuft die Orientierung in beiden Teilen des Gels ungefähr gleich schnell. Man muss dabei annehmen, dass bei der Deformation ein fortwährendes Verschwinden und Anwachsen von kristallinem Material stattfindet. Parallel



damit verlaufen die Volumsänderungen des gequollenen Gels. Beim Dehnen in 100% Alkohol nimmt die Menge amorphen Materials anfänglich ziemlich stark zu. In diesem Milieu ist die Wahrscheinlichkeit, dass amorphes Material in kristallines übergeht, kleiner, als in Alkohol-Aceton-Gemischen.

Schliesslich werden die Forderungen angeführt, denen eine Deformationstheorie genügen soll.

## LITERATUURLIJST.

1. P. H. Hermans, *Kolloid-Z.* **81**, 143 (1937).
2. — en A. J. de Leeuw, *Kolloid-Z.* **81**, 300 (1937).
3. — en — *Kolloid-Z.* **82**, 58 (1938).
4. — *Kolloid-Z.* **83**, 71 (1938).
5. — *Kolloid-Z.* **86**, 107 (1939).
6. — *Rec. trav. chim.* **58**, 63 (1939).
7. — O. Kratky en P. Platzek, *Kolloid-Z.* **86**, 245 (1939).
8. — en P. Platzek, *Kolloid-Z.* **87**, 296 (1939).
9. — en — *Kolloid-Z.* **88**, 68 (1939).
10. — en J. de Booy, *Kolloid-Z.* **88**, 73 (1939).
11. — *Kolloid-Z.* **88**, 172 (1939).
12. — *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **42**, 798 (1939).
13. — en P. Platzek, *Rec. trav. chim.* **58**, 1001 (1939).
14. — *Kolloid-Z.* **89**, 344 (1939).
15. — en P. Platzek, *Kolloid-Z.* **89**, 349 (1939).
16. — en — *Z. physik. Chem. (A)* **185**, 260 (1939).
17. — en — *Z. physik. Chem. (A)* **185**, 269 (1939).
18. — *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **43**, 1032 (1940).
19. O. Kratky, *Kolloid-Z.* **64**, 213 (1933).
20. — *Kolloid-Z.* **68**, 347 (1934).
21. — *Kolloid-Z.* **70**, 14 (1935).
22. F. Breuer, O. Kratky en G. Saito, *Kolloid-Z.* **80**, 139 (1937).
23. O. Kratky en H. Mark, *Z. physik. Chem. (B)* **36**, 129 (1937).
24. — *Kolloid-Z.* **84**, 149 (1938).
25. — en P. Platzek, *Kolloid-Z.* **84**, 268 (1938).
26. — en H. Mark, *Papierfabr.* **36**, 345 (1938).
27. — en P. Platzek, *Kolloid-Z.* **88**, 78 (1939).
28. K. Eckling en O. Kratky, *Naturwissenschaften* **18**, 461 (1931).
29. J. R. Katz, *Physik. Z.* **25**, 321 (1924).
30. — *Trans. Faraday Soc.* **29**, 279 (1933).
31. O. Gerngross, K. Herrmann en R. Lindemann, *Kolloid-Z.* **60**, 276 (1932).
32. A. Frey-Wyssling, *Protoplasma* **25**, 261 (1936).
33. — *Papierfabr.* **36**, 212 (1938).
34. P. Platzek, *Diss. Utrecht*, 1939.
35. H. R. Kruyt, *Chimie et industrie* **42**, (4) 1 (1939).

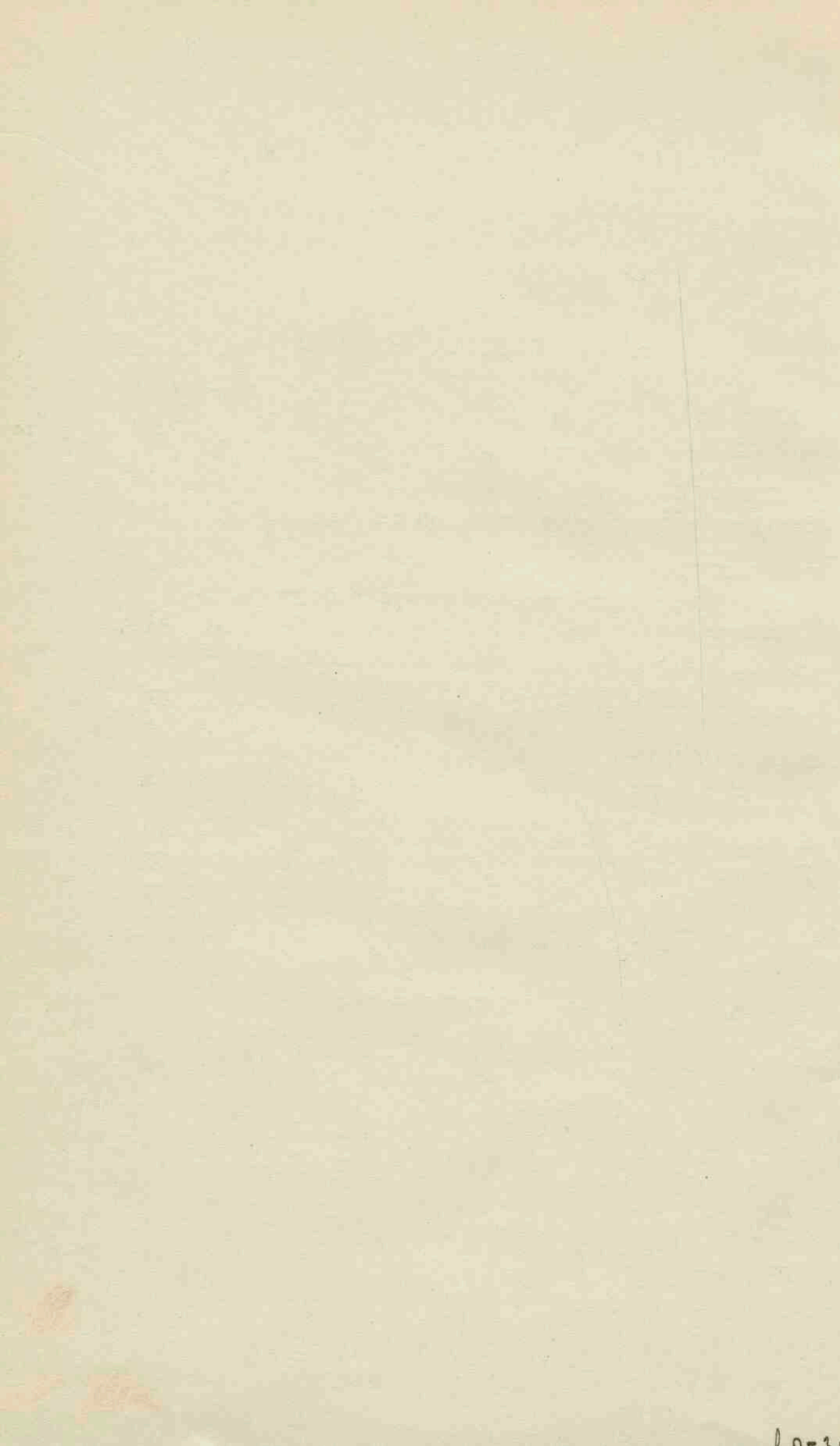
36. W. A. Sisson, *Ind. Eng. Chem.* **30**, 530 (1938).
37. K. Hess en C. Trogus, *Z. physik. Chem. (B)* **15**, 157 (1932).
38. F. D. Miles, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 110 (1933).
39. T. Tomonari, *Cellulosechem.* **17**, 29 (1936).
40. A. Bouchonnet, F. Trombe en G. Petitpas, *Bull. soc. chim.* (5) **4**, 560 (1937).
41. C. J. Staud en H. L. Gray, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1**, 80 (1929).
42. H. L. Bredée en J. de Booy, *Kolloid-Z.* **79**, 31 (1937).
43. H. Ambronn en A. Frey, *Das Polarisations-Mikroskop*, Leipzig (1926).
44. W. Stauf, *Kolloid-Z.* **46**, 345 (1928).
45. A. V. Blom, *Kolloid-Z.* **61**, 235 (1932); **65**, 223 (1933).
46. S. L. Bass en T. A. Kauppi, *Ind. Eng. Chem.* **29**, 679 (1937).
47. J. de Booy, H. L. Bredée en P. H. Hermans, *Rec. trav. chim.* **59**, 73 (1940).
48. J. H. de Boer, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 10, 28 (1935).
49. E. Guth en S. Rogowin, *Sitzb. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa* **145**, 531 (1936).
50. M. Mathieu, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 122 (1933).
51. C. Trogus en K. Hess, *Z. physik. Chem. (B)* **12**, 268 (1931).
52. J. J. Trillat, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 85 (1933).
53. J. C. Derksen, J. R. Katz, K. Hess en C. Trogus, *Z. physik. Chem. (A)* **149**, 371 (1930).
54. J. R. Katz, J. C. Derksen, C. A. Kramers, K. Hess en C. Trogus, *Z. physik. Chem. (A)* **151**, 145 (1930).
55. J. R. Katz, J. C. Derksen, K. Hess en C. Trogus, *Z. physik. Chem. (A)* **151**, 163 (1930).
56. —, —, — en — *Z. physik. Chem. (A)* **151**, 172 (1930).
57. O. Wiener, *Abh. Sächs. Akad. Wiss.* **32**, 507 (1912).
58. A. Möhring, *Kolloidchem. Beihefte* **23**, 162 (1927).
59. H. Ambronn, *Kolloid-Z.* **18**, 90, 273 (1916).
60. — *Kolloid-Z.* **20**, 173 (1917).
61. M. Wächtler, *Kolloidchem. Beihefte* **20**, 157 (1924).
62. A. Frey-Wyssling, *Kolloid-Z.* **90**, 33 (1940).
63. P. A. Thiessen en W. Wittstadt, *Z. physik. Chem. (B)* **41**, 33 (1938).
64. H. W. Farwell, *J. appl. Phys.* **10**, 109 (1939).
65. — *J. appl. Phys.* **11**, 274 (1940).
66. F. Horst Müller, *Angew. Chem.* **53**, 425 (1940).
67. H. Neubert, *Kolloidchem. Beihefte* **20**, 244 (1925).
68. A. Möhring, *Kolloidchem. Beihefte* **23**, 152 (1927).
69. Landolt-Börnstein, *Physikalisch-chemische Tabellen*, Eg. IIIa, p. 153.
70. J. M. Diehl en G. van Iterson Jr., *Kolloid-Z.* **73**, 142 (1935).
71. F. Horst Müller, *Kolloid-Z.* **95**, 138 (1941).



## INHOUD.

	PAG.
HOOFDSTUK I.	
Inleiding . . . . .	9
HOOFDSTUK II.	
Bereiding en eigenschappen van de nitrocellulosedraad . . . .	19
HOOFDSTUK III.	
Zwellingsanisotropie, rek-spanningskrommen en röntgenspectro- grammen . . . . .	33
HOOFDSTUK IV.	
Optisch onderzoek . . . . .	47
HOOFDSTUK V.	
Slotbeschouwingen . . . . .	83
Summary . . . . .	90
Zusammenfassung . . . . .	93
Literatuurlijst . . . . .	97

---



## STELLINGEN

### I.

Bij de analyse der optische verschijnsels bij gezwollen gelen moet rekening gehouden worden met het optreden van een dubbele breking, veroorzaakt door de oriëntering der vloeistofmoleculen in het gel.

### II.

De omstandigheid, dat bij isotherme rek van een rubberpreparaat de inwendige energie aanvankelijk niet verandert, moet verklaard worden door het optreden van enige elkander compenserende energieveranderingen.

R. Houwink, *Z. physik. Chem. (A)* **183**, 209 (1938).

### III.

Voor het aantonen van d-peptidasen verdient het titreren van de vrijgekomen d-aminozuren de voorkeur boven het aantonen hiervan met behulp van de d-aminozuur-oxydase.

H. Herken en H. Erxleben, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **264**, 251 (1940).

P. Karrer en H. Frank, *Helv. Chim. Acta* **23**, 948 (1940).

### IV.

De geldigheid van de wet van Ohm voor verdunde electrolyt-oplossingen impliceert niet, dat de wet van Stokes voor deze systemen zou gelden.

M. J. Polissar, *J. chem. Phys.* **6**, 833 (1938).



## V.

Het mechanisme, dat Vesper en Rollefson aangeven voor de photochemische reactie tussen chloor en trichloorbroommethaan, is niet juist.

H. G. Vesper en G. K. Rollefson, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1455 (1934).

W. Franke en H. J. Schumacher, *Z. physik. Chem. (B)* **42**, 297 (1939).

H. J. Schumacher, *Z. physik. Chem. (B)* **42**, 324 (1939).

## VI.

Zwetkoff en Michailoff menen ten onrechte, dat de resultaten van hun viscositeitsmetingen aan vloeibaar kristallijn p-azoxyanisool niet in overeenstemming zijn met de zwermtheorie van Ornstein.

W. N. Zwetkoff en G. M. Michailoff, *Acta physicochim. U.R.S.S.* **8**, 77 (1938).

L. S. Ornstein, *Kolloid-Z.* **69**, 137 (1934).

## VII.

Het „solconcentratie-effect” bij AgJ-solen kan niet verklaard worden op de wijze, waarop Basinski dat voor het AgBr-sol doet.

A. Basinski, *Rec. trav. chim.* **60**, p. 272 (1941).

H. de Bruyn, *Diss. Utrecht* 1938.

## VIII.

Tegen de metingen van adhaesiespanningen met de „displacement-cell” zijn bedenkingen in te brengen.

F. E. Bartell en H. J. Osterhof, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 1277 (1927).

F. E. Bartell en K. E. Bristol, *J. phys. Chem.* **44**, 86 (1940).

---







