

## Zum Viscositätsproblem bei organischen Kolloiden.

Untersuchungen des Lösungsmittel- und Temperatureinflusses auf die Viscosität von Nitrocelluloselösungen.

Von Dr.-Ing. W. PHILIPPOFF, Berlin-Dahlem.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Heß.

(Eingeg. 10. Juli 1936.)

Vorgetragen im Fachgebiet für Physikalische Chemie (Dtsch. Bunsen-Ges.) auf dem Reichstreffen der Deutschen Chemiker in München am 10. Juli 1936.

Wie allgemein bekannt ist, hängt die Viscosität von Nitrocelluloselösungen, wie auch von allen organischen Kolloiden: Kautschuk, Balata usw., stark vom Lösungsmittel ab. Nicht nur die absolute Viscosität in Poise, sondern die schon wesentlich weniger von den Eigenschaften des Lösungsmittels abhängige relative Viscosität (Verhältnis der Viscosität von Lösung zu Lösungsmittel) zeigt unabhängig von der Angabe der Konzentration der Lösung in Volum- bzw. Gewichtsprozenten erhebliche Unterschiede, die entgegen der Meinung einiger Autoren (*Duclaux* und *Dobry*<sup>1)</sup>) bei allen Konzentrationen vorhanden sind. Dieses Problem ist in neuester Zeit in Deutschland besonders von *Scheiber* u. *Baier*<sup>2)</sup> und *Staudinger* u. *Heuer*<sup>3)</sup> untersucht worden. Ähnliche Verhältnisse wie bei der Viscosität treten auch bei den dielektrischen Eigenschaften und bei der optischen Drehung auf.

Die Ursache dieser Einflüsse sieht man allgemein in der Solvation, d. h. der Flüssigkeitsbindung und somit einer Volumvergrößerung des gelösten Teilchens. Da die bisherigen Untersuchungen bei 20° oder bei 20 und 60° zur Erfassung der Erscheinung ungeeignet erschienen, sind Versuche in einem möglichst breiten Meßbereich in Angriff genommen worden. Die praktische Bedeutung liegt darin, daß versucht werden sollte, durch Erweiterung der einzelnen Einflüsse den Lösungsmittel- und Temperatureinfluß auf die Viscosität ebenso weit wie z. B. den Konzentrations-einfluß zu fassen, um aus wenigen Versuchen Aussagen auf andere Temperaturen und auch andere Lösungsmittel machen zu können. Dieses Ziel konnte nicht in allen Einzelheiten erreicht werden, der eingeschlagene Weg weicht aber stark genug vom gewöhnlichen ab, um ihn besonders zu beschreiben.

Wie schon dargelegt worden ist<sup>4, 5)</sup>, kann die Fließkurve, d. h. die Abhängigkeit der mittleren Fließgeschwindigkeit  $V$  von der Schubspannung  $P$ , als Kennzeichen des Materials angesehen werden. Hierbei ist, wie aus <sup>4)</sup> ersichtlich, für das Capillarviscosimeter:  $P = \frac{R_p}{2L}$  in dyn/cm<sup>2</sup>,  $V = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{Q}{R^3} \text{ sec}^{-1}$ ;  $R$  und  $L$ , Capillarmaße in cm,  $p$  = Überdruck,  $Q$  = Strömungsvolumen in cm<sup>3</sup>/s. Weiterhin ergibt sich daraus die Möglichkeit, zwei von den Versuchsbedingungen unabhängige Viscositäten (Materialkonstanten)  $\eta_0$  und  $\eta_\infty$  abzuleiten. Auch zur Untersuchung des Lösungsmittel-einflusses ist hier die Fließkurve herangezogen worden. Ebenso ist gezeigt worden, daß  $\eta_0$  und  $\eta_\infty$  auf mathematische Ausdrücke, und die Messungen bei beliebigen Konzentrationen auf die Konstanten  $[\eta]$  und  $K_\infty$  zurückgeführt werden können.

Die Darstellung der Messungen geschah in der Weise, daß Messungen an bequem meßbaren Konzentrationen in  $[\eta]$  umgerechnet wurden, um einen von Schubspannung

und Konzentration unabhängigen Temperaturkoeffizienten zu erhalten. Die Konzentrationen sind in Gewichtsprozenten angegeben, welche bei dem erheblichen benutzten Temperaturbereich angebracht erschienen.

### Versuchsausführung.

Verwendet wurden vier Nitrocellulosen: drei technische Kollodiumwollen E 1978, E 950 und E 510 und eine laboratoriumsmäßig hergestellte hochnitrierte, ungebleichte Baumwolle. Der Unterschied der Viscositätskonstanten  $[\eta]$  dieser Präparate beträgt i. allg. etwa 1 zu 20. Als Lösungsmittel kamen Aceton, Nitrobenzol und Butylacetat zur Anwendung, da es aus früheren Untersuchungen<sup>6)</sup> bekannt ist, daß die beiden ersten die größten Änderungen der Viscosität zeigen, während Butylacetat ein mittleres Verhalten zeigt und sonst ein gebräuchliches Lösungsmittel ist. Die Lösungsmittel sind nicht besonders gereinigt worden, nur wurden für sämtliche Versuche dieselben Lösungsmittel verwendet. Als Viscosimeter kam ein etwas umgebautes Viscosimeter, wie es kürzlich beschrieben wurde<sup>7)</sup>, zur Anwendung. Das Viscosimeter konnte in ein mit Aceton und Kohlendioxidschnee gefülltes Dewar-Gefäß getaucht werden, wobei die Temperatur von +20° auf -80° geändert werden konnte. Für +40 und +60° wurde ein großes beheiztes Becherglas als Bad benutzt. Für die niederviscosen Präparate, die keine Strukturviscosität im untersuchten Bereiche zeigen, wurde ein Capillarviscosimeter mit Überlauf verwendet, wie es schon beschrieben worden ist<sup>8)</sup>.

### Ergebnisse.

Zunächst wurde die Frage der Gültigkeit der Konzentrationsfunktion bei verschiedenen Tempera-

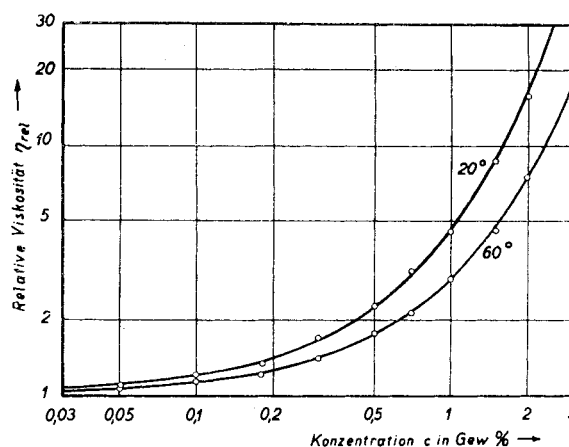


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit von  $\eta_0$  bei Acetylcellulose in Dioxan bei 20° und 60°.

turen nachgeprüft, wobei, wie aus Abb. 1 für Acetylcellulose bei +20 und +60° dieselbe Funktion die auch für Nitrocellulose gilt, bestätigt werden konnte. Die Temperaturerhöhung ruft nur eine Verschiebung der Kurve

<sup>1)</sup> J. Duclaux u. A. Dobry, J. Chim. physique **31**, 571 [1934].

<sup>2)</sup> J. Scheiber u. O. Baier, Kolloid-Beih. **43**, 363 [1936].

<sup>3)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem., Abt. A **171**, 129 [1934].

<sup>4)</sup> W. Philippoff, Kolloid-Z. **75**, 142 [1936].

<sup>5)</sup> K. Heß u. W. Philippoff, Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 237 [1936].

<sup>6)</sup> I. Sakurada u. M. Shojino, Kolloid-Z. **68**, 300 [1934].

<sup>7)</sup> W. Philippoff, ebenda **75**, 155 [1936].

<sup>8)</sup> K. Heß u. W. Philippoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 688 [1935].

nach größeren Konzentrationen hin hervor. Daher ist die Möglichkeit der Aufstellung eines Temperaturkoeffizienten (TK) von  $[\eta]$  gegeben.

Als dann wurde die hochviscose Trinitrobaumwolle in Butylacetat in 0,25%iger Lösung in einem Bereiche von 0 bis 53° untersucht (Abb. 2); während  $\eta_0$  von der Temperatur stark vermindert wird, laufen die Kurven bei hohen Schubspannungen praktisch zusammen:  $\eta_\infty$  erweist sich als temperaturunabhängig. Die Darstellung ist so gewählt worden, daß statt der mittleren Fließgeschwindigkeit  $V$  die relative Fließgeschwindigkeit  $V_{rel} = V_{Lösung}/V_{Lösungsmittel}$  bei 1 dyn/cm<sup>2</sup> aufgetragen ist, um von dem Temperaturkoeffizienten des Lösungsmittels unabhängig zu sein. Nach diesem Ergebnis braucht man also nur den Temperatureinfluß auf

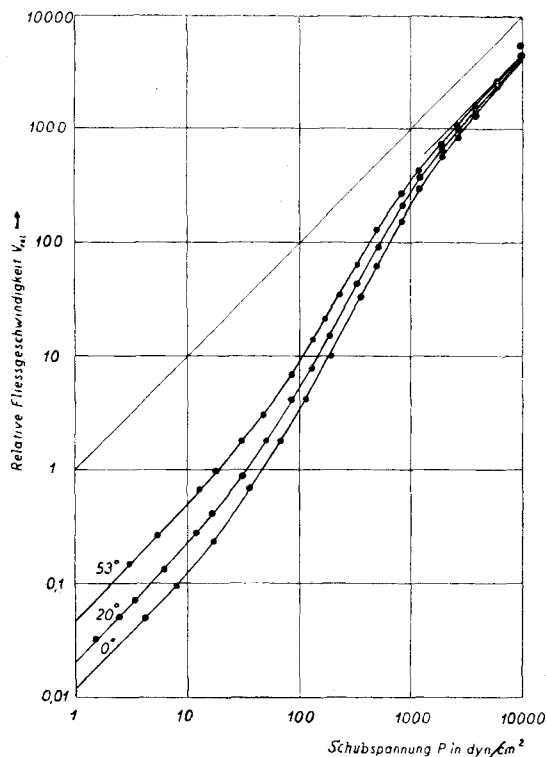


Abb. 2. Fließkurven von 0,25 %iger Trinitrobaumwolle in Butylacetat bei 0°, + 20° und 53°.

$\eta_0$  allein zu betrachten, wozu auch nur die untere Hälfte der Fließkurve, die im Glasviscosimeter gemessen werden kann, vollkommen genügt.

Es wurde dann eine 1%ige Lösung derselben Trinitrobaumwolle in dem ganzen Temperaturbereich von -75 bis +60° in Butylacetat untersucht. Das in Abb. 3 gezeigte Ergebnis zeigt eine Änderung von  $\eta_0$  um etwa das 50fache, während der Anfang des anomalen Fließens, das bekanntlich mit einem Elastizitätsmodul der Lösung verknüpft wird, etwa bei derselben Schubspannung, wenn nicht bei tiefer Temperatur bei höherer Schubspannung liegt. Wenn man aus den Messungen die Größe  $[\eta]$  berechnet und in Abhängigkeit von der Temperatur aufträgt, erhält man eine hyperbelähnliche Kurve, die in dieser Form keine weiteren Aussagen zuläßt. Es wurde probiert, wie schon in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> geschehen ist, eine einfache hyperbolische Funktion heranzuziehen, was zu einer übersichtlichen Formel geführt hat:

$$1/[\eta] = A (T + T_0) \quad (1)$$

Hierbei bestimmt A im wesentlichen die Größe der Viscosität, während  $T_0$  ( $T$  und  $T_0$  können als °C oder °K angegeben werden) die Größe des TK bestimmt.

Auch aus dieser Versuchsreihe wurde eine noch merklichere Verschiebung des Anfanges des anomalen Fließens

nach größeren Schubspannungen hin bei abnehmender Temperatur festgestellt. Dieses Ergebnis, nämlich das Ansteigen des Elastizitätsmoduls bei abnehmender Temperatur,

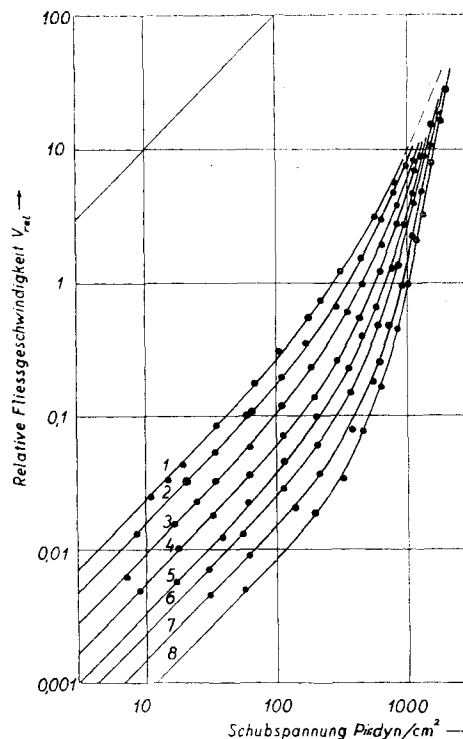


Abb. 3. Fließkurven von 1 %iger Trinitrobaumwolle in Butylacetat bei 1. + 60°, 2. + 40°, 3. + 20°, 4. 0°, 5. - 20°, 6. - 40°, 7. - 60°, 8. - 75°.

steht in einem gewissen Widerspruch mit den Aussagen von W. Kuhn, der eine Proportionalität zwischen Elastizität und Temperatur gefordert hat.

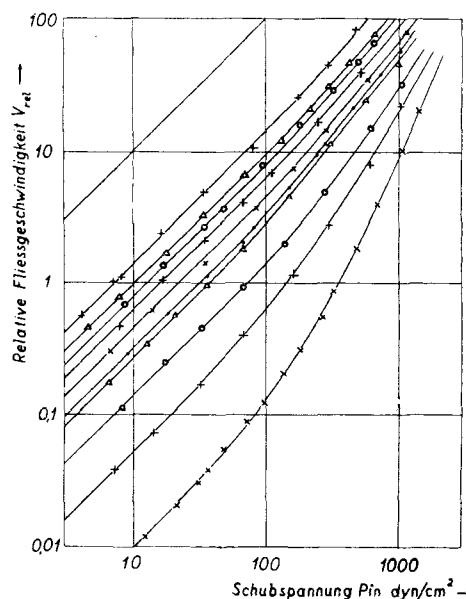


Abb. 4. Untersuchungen an der technischen Kollodiumwolle F 1978 in 1 %iger Lösung. Von oben nach unten: Aceton + 20°, Butylacetat + 60°, + 40°, + 20°, 0°, - 20°, Nitrobenzol + 60°, + 40°, + 20° und + 1,5°.

Der Temperatureinfluß auf die Fließkurve kann also wie folgt zusammengefaßt werden:  $\eta_0$  nimmt gemäß Gl. 1 bei abnehmender Temperatur zu,  $\eta_\infty$  ist temperaturunabhängig, der Elastizitätsmodul nimmt ebenfalls bei Temperaturemniedrigung zu.

Nachdem nun der Temperatureinfluß auf die Fließkurve erfaßt wurde, ist die Lösungsmittelabhängigkeit

gleichzeitig mit einer Temperaturänderung untersucht worden, um festzustellen, inwieweit beide Einflüsse austauschbar sind, d. h. ob durch ein niederviscose Lösungsmittel bei tiefer Temperatur genau dieselbe Fließkurve (bei gleichem Präparat und Konzentration) erreicht werden könnte, wie durch ein

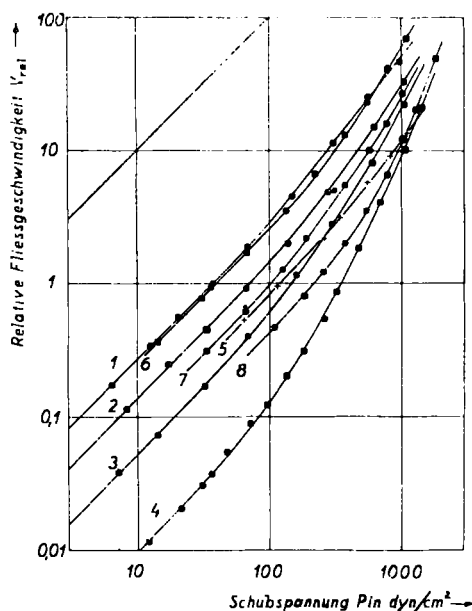


Abb. 5. Untersuchungen an der technischen Kollodiumwolle E 1978: Kurven: 1. Nitrobenzol + 60°, 2. Nitrobenzol + 40°, 3. Nitrobenzol + 20°, 4. Nitrobenzol + 1,5°, 5. Aceton — 80°, 6. Butylacetat — 40°, 7. Butylacetat — 60°, 8. Butylacetat — 75°.

höherviscose Lösungen bedingendes Lösungsmittel bei hoher Temperatur. Dies ist in einem beschränkten Umfange der Fall (Abb. 4), aber wenn der gesamte zur Verfügung stehende Temperaturbereich herangezogen wird, schneiden die Kurven für die niederviscosen Lösungsmittel bei tiefer Temperatur diejenigen für die höheren Temperaturen (Abb. 5). Die Vertauschbarkeit gilt also nur in einem beschränkten Umfange, doch sind für die Beurteilung der Frage weitere Versuche abzuwarten.

Die Frage der Vertauschbarkeit von Lösungsmittel- und Temperatureinfluß ist für den Zusammenhang zwischen Viscosität und Solvation von Wichtigkeit, da nach den gewöhnlichen Anschauungen<sup>9)</sup> die Viscositätsänderung durch Lösungsmittel und Temperatur auf eine adsorbierte Lösungsmittelschicht zurückgeführt ist, die wiederum rein mechanisch die Viscosität der Lösung erhöhen sollte. Danach sollte man Vertauschbarkeit dieser Einflüsse erwarten, wenn allerdings der Elastizitätsmodul sich bei Temperaturänderungen nicht stark ändert.

Schließlich ist die Abhängigkeit des kombinierten Lösungsmittel- und Temperatureinflusses auf die Viscosität von der Viscosität  $[\eta]$  der Präparate gleicher chemischer Zusammensetzung untersucht worden, um so zu einer formelmäßigen Erfassung zu kommen. Die technischen Nitrocellulosen wurden in bequemen meßbaren (1 bzw. 4%) Konzentrationen gemessen, die Werte  $[\eta]$  berechnet und in Abb. 6 eingetragen.

Aus den Versuchen ist trotz der sehr großen Zahl von Ablesungen noch kein Gesetz erkennbar. Typisch scheint das Verhalten von Nitrobenzol zu sein. Bei den meisten Kurven ist zu erkennen, daß Gl. 1 nur eine begrenzte Gültigkeit etwa bis  $-20^\circ$  hat und daß bei  $-40^\circ$  und  $-60^\circ$  eine regelmäßig vorkommende Abweichung auftritt. Weitere Versuche müssen noch zur Beurteilung der Ursache dieser

Abweichung abgewartet werden. Wichtig ist aber, daß im praktisch benutzten Bereiche von etwa  $-20^\circ$  bis  $+60^\circ$  Gl. 1 Gültigkeit hat. Somit ist zunächst die Temperaturabhängigkeit mathematisch praktisch faßbar, während der Lösungsmiteleinfluß noch nicht auf eine Formel zu bringen ist. Um also Aussagen über das Verhalten einer Nitrocellulose in verschiedenen Lösungsmitteln zu machen, müssen unbedingt in allen Lösungsmitteln gesondert Viscositätsmessungen ausgeführt werden.

Weiterhin läßt sich aus den Ergebnissen in Abb. 6 entnehmen, daß der Lösungsmittel- und Temperatureinfluß mit der Größe  $[\eta]$  parallel geht: bei dem viscoseren Präparat E 1978 sind beide Einflüsse regelmäßig größer als beim niederviscosen E 510. Es scheint also, daß dieser kombinierte Einfluß auf die Viscosität abhängig von  $[\eta]$  ist, was auch eine Abhängigkeit der Solvation von der Teilchengröße fordern würde. Wenn dieses Ergebnis sich im Laufe der weiteren Untersuchungen bestätigen würde, könnte es die Theorie der Viscosität in der Hinsicht verwickeln, daß mit dieser Abhängigkeit der Solvation von der Teilchengröße zu rechnen wäre, und daß weiterhin die Gültigkeit der Aussagen der Messungen an homolog-poly-

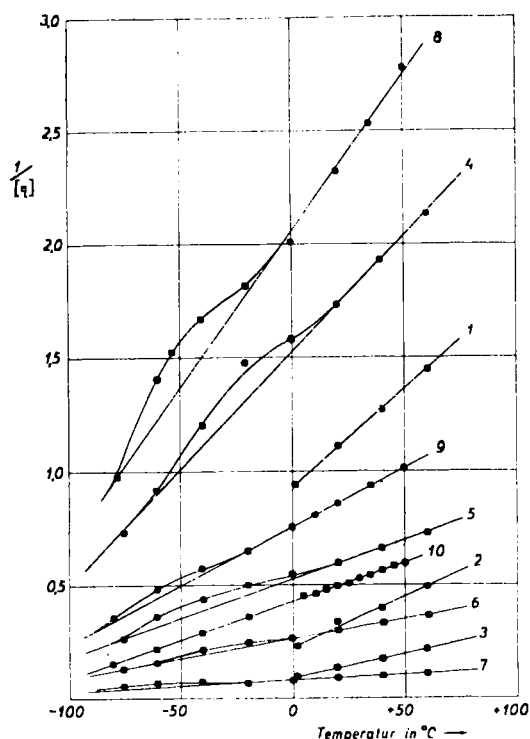


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Viscosität der technischen Nitrocellulosen E 1978, E 950 und E 510 sowie der Trinitrobaumwolle in verschiedenen Lösungsmitteln:

- |                          |                             |
|--------------------------|-----------------------------|
| 1. E 510 in Nitrobenzol  | 6. E 1978 in Butylacetat    |
| 2. E 950 in Nitrobenzol  | 7. Trinitrat in Butylacetat |
| 3. E 1978 in Nitrobenzol | 8. E 510 in Aceton          |
| 4. E 510 in Butylacetat  | 9. E 950 in Aceton          |
| 5. E 950 in Butylacetat  | 10. E 1978 in Aceton        |

meren Reihen dadurch beeinträchtigt würde. Anscheinend kann man die Solvation nicht als monomolekulare adsorbierte Schicht auf den Cellulosepartikeln auffassen.

Während bei den organischen Kolloiden Cellulose und Kautschuk „gute Lösungsmittel“ niederviscose Lösungen geben, ist bei den synthetischen Hochpolymeren, wie Polystyrol, das Umgekehrte der Fall.

Die Untersuchungen sind an Nitrocellulose vorgenommen worden, doch sprechen keine Anzeichen dagegen, daß auch bei allen anderen lyophilen Kolloiden ähnliche Verhältnisse herrschen.

[A. 109.]

<sup>9)</sup> W. Philippoff, Cellulosechem. 17, 57 [1936].