

Die Darstellung der Strukturviskosität von verdünnten Lösungen*.

(Eine Erweiterung der Viskositäts-Konzentrations-Beziehung.)

Von

J. Schurz.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 7. März 1955.)

Eine Erweiterung der Viskositäts-Konzentrationsbeziehung von *Huggins* auf nicht-*Newtonsche* verdünnte Systeme wird gegeben, die es erlaubt, die Beiträge von Einzelteilchen und von Wechselwirkungseffekten zur Strukturviskosität zu trennen.

Man weiß schon seit geraumer Zeit, daß der Einfluß des Strömungsgradienten auf die Viskosität von Makromolekülen von einem Polymerisationsgrad von etwa 1000 an auch bei verdünnten Lösungen nicht mehr zu vernachlässigen ist. Eigentlich müßte man alle Viskositätswerte auf den Gradienten 0 extrapolieren, doch ist eine solche Extrapolation mit verschiedenen Unsicherheiten behaftet. Dieser Fragenkomplex ist gerade in der jüngsten Zeit wieder eingehender diskutiert worden¹.

Versäumt man aber, die Strukturviskosität verdünnter Lösungen zu beachten, so kann dieser Effekt nicht nur die extrapolierten Grenzviskositätszahlen beeinflussen (diese fallen zu klein aus), sondern er täuscht auch Variationen in den verschiedenen, meist empirischen Konstanten der Viskositätsbeziehungen vor. Dies ist um so peinlicher, als man diese Konstanten oft benutzt, um daraus konkrete Aussagen über Form und Abmessungen der Makromoleküle abzuleiten.

* Herrn Prof. Dr. H. F. Mark zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ G. V. Schulz und H. J. Cantow, Makromol. Chem. 13, 71 (1954). — J. Schurz, Makromol. Chem. 10, 193 (1953).

Wenn zum Beispiel der Strömungsgradient die Molekülknäuel in der Lösung streckt und versteift, so erscheint es plausibel, daß sich dies in der *Mark-Houwink'schen Viskositätsgleichung*:

$$[\eta] = K \cdot M^a,$$

in einer Vergrößerung von a auswirken wird, da erfahrungsgemäß gestreckteren und steiferen Molekülen ein größeres a entspricht. Dieser Effekt ist allerdings recht klein, wie man leicht ausrechnen kann. Wenn infolge Strukturviskosität $[\eta]$ bei einem Gradienten von etwa 1000 sek^{-1} um 10% zu klein gemessen wird, so findet man bei einem Molekulargewicht von 10^6 für a den Wert 0,91 (Gradient 1000) statt 0,90 (Gradient 0) oder 0,508 statt 0,500. Der Fehler in a ist von der Größenordnung 1% und daher zu vernachlässigen. Die Errechnung der Strukturviskosität aus dem Gang von a mit dem Gradienten ist also prinzipiell möglich, praktisch allerdings werden die zu erwartenden Effekte für eine Auswertung viel zu klein sein. Es wurden auch unseres Wissens solche Beobachtungen noch nie berichtet.

Dagegen gibt es mehrere Arbeiten, die eine Abhängigkeit der ersten Wechselwirkungskonstanten in der Viskositäts-Konzentrations-Beziehung (k nach *Huggins*) vom Strömungsgradienten aufzeigen^{2, 3, 4}. In der *Huggins-Gleichung* zum Beispiel:

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + k [\eta]^2 \cdot c$$

wird k um so kleiner, je stärker die Strukturviskosität in Erscheinung tritt. Dies ist auch auf Grund theoretischer Überlegungen zu erwarten, wie unlängst gezeigt werden konnte⁵. Solche Befunde sind vor allem in Hinblick auf die Versuche wichtig, k zu Aussagen über Fragen der Verzweigung, der Güte des Lösungsmittels und ähnliches heranzuziehen. Man wird in solchen Fällen stets zuerst untersuchen müssen, ob die vorliegende Lösung Strukturviskosität aufweist, ehe man aus einer eventuellen Änderung von k irgendwelche Schlüsse zieht.

Weiters wäre es sehr erwünscht, wenn man die Beiträge der Einzelteilchen und der Wechselwirkungseffekte trennen könnte, welche beide gemeinsam die beobachtete Strukturviskosität ergeben, wie wir schon mehrfach ausgeführt haben⁶. Zu diesem Zweck soll im folgenden versucht werden, die *Huggins-Gleichung* auf strukturviskose, verdünnte Lösungen zu erweitern.

² E. H. Immergut, J. Schurz und H. Mark, Mh. Chem. **84**, 219 (1953).

³ T. E. Timell, Svensk Papperst. **57**, 777, 844 (1954).

⁴ O. H. Conrad, V. W. Tripp und T. Mares, J. Physic. Coll. Chem. **55**, 1474 (1951).

⁵ J. Schurz, J. Polymer Sci. **10**, 123 (1953).

⁶ J. Schurz, Makromol. Chem. **12**, 127 (1954).

Die Erweiterung der *Huggins*-Gleichung.

Die verwendeten Symbole haben folgende Bedeutung:

$$\eta_{\text{red}} = \text{reduzierte spezifische Viskosität} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} / c,$$

η = Viskosität der Lösung, η_0 = Viskosität des Lösungsmittels,

c = Konzentration,

G = mittlerer Strömungsgradient nach *Kroepelin* = $8 V/3 \pi r^3 t$,

Index 0: beim Gradienten $G = 0$,

Index G : beim Gradienten G ,

a = Proportionalitätskonstante für Einzelteilchen,

b = Proportionalitätskonstante für Wechselwirkungseffekte,

k = Wechselwirkungskonstante in der *Huggins*-Gleichung.

Wir wollen der Einfachheit halber von einem linearen Ansatz für die Abhängigkeit der reduzierten spezifischen Viskosität vom Strömungsgradienten ausgehen. Ein solches Verhalten wurde in vielen Fällen bei kleinen Gradienten beobachtet. Im übrigen kann der hier verwendete Ansatz in der folgenden Rechnung jederzeit durch einen anderen ersetzt werden, sobald ein geeigneterer zur Verfügung steht. Ebenso könnte an Stelle des mittleren Strömungsgradienten G die maximale Schubspannung verwendet werden, wie es sich in praxi in vielen Fällen als günstig erwiesen hat.

Wir setzen also die Änderung der Viskosität proportional dem Gradienten, und zwar sollen die Beiträge der Einzelteilchen durch die Konstante a repräsentiert werden, die von Wechselwirkungseffekten hingegen durch b . Wenn wir nun weiterhin in Erwägung ziehen, daß die Wechselwirkungsbeiträge auch noch zusätzlich der Konzentration c proportional sein werden, und daß nach der Theorie⁷ die Effekte der Einzelteilchen nicht G , sondern G^2 proportional sind, so ergibt sich daraus für die reduzierte spezifische Viskosität η_{red} der Ansatz:

$$\eta_{\text{red}, G} = \eta_{\text{red}, 0} - (a G + b c) G. \quad (1)$$

Wie man leicht sieht, geht diese Gleichung für $c \rightarrow 0$ über in:

$$[\eta]_G = [\eta]_0 - a G^2, \quad (2)$$

welche Beziehung in ähnlicher Form von uns bereits vorgeschlagen wurde, um die Strukturviskosität der Grenzviskositätszahl zu beschreiben². Doch muß erwähnt werden, daß die Experimente es heute noch nicht erlauben, die Frage zu entscheiden, ob $[\eta]$ einen Gang mit G oder mit G^2 aufweist, so wichtig die Entscheidung dieser Frage auch wäre.

⁷ A. Peterlin in H. A. Stuart, Das Makromolekül in Lösungen, S. 328. Physik der Hochpolymeren, Bd. II. Springer-Verlag, 1953.

Wir müssen nun den Ansatz (1) in die *Huggins*-Gleichung einführen. Dazu ist zu bedenken, daß die *Huggins*-Gleichung für den Fall gilt, daß *keine* strukturviskosen Effekte auftreten, also für den Gradienten 0. Dann lautet sie in unserer Schreibweise:

$$\eta_{\text{red}, 0} = [\eta]_0 - k [\eta]_0^2 c. \quad (3)$$

Aus Gl. (1) rechnen wir $\eta_{\text{red}, 0}$ aus zu:

$$\eta_{\text{red}, 0} = \eta_{\text{red}, G} + a G^2 + b c G.$$

Dies in Gl. (3) eingesetzt, ergibt:

$$\eta_{\text{red}, G} = [\eta]_0 - a G^2 + (k [\eta]_0^2 - b G) c. \quad (4)$$

Das ist bereits die erweiterte *Huggins*-Gleichung. Tragen wir also $\eta_{\text{red}, G}$ für verschiedene, konstante Gradienten gegen c auf, so erhalten wir Gerade, deren Interzept gleich $[\eta]_0 - a G^2$ und deren Steigung gleich $k [\eta]_0^2 - b G$ ist. Um der Gleichung ein handlicheres Aussehen zu geben, können wir noch schreiben:

$$a = a' [\eta]_0 \quad \text{und} \quad b = b' [\eta]_0^2$$

und erhalten dann endgültig:

$$\eta_{\text{red}, G} = [\eta]_0 (1 - a' G^2) + k [\eta]_0^2 c (1 - b' G) \quad (5)$$

als die erweiterte *Huggins*-Gleichung. Man sieht sofort, daß im Falle von Strukturviskosität die Beiträge der Einzelteilchen $[\eta]$ verkleinern werden, während die Wechselwirkungseffekte die Neigung der Geraden verringern, also zu kleine Werte von k vortäuschen. Ist keine Strukturviskosität vorhanden, das heißt $a' = 0$ und $b' = 0$, so geht Gl. (5) sofort in die gewöhnliche *Huggins*-Gleichung über, wie man sich leicht überzeugen kann.

Diskussion und Vergleich mit der Erfahrung.

Wie bereits erwähnt, wird man für die praktische Auswertung von Viskositätsmessungen mit variabler Schergeschwindigkeit η_{red} Werte für verschiedene konstante Gradienten ermitteln und diese gegen c auftragen, wobei man eine Schar von Geraden erhält. Abweichungen von der Geraden zeigen an, daß der lineare Ansatz Gl. (1) nicht mehr gilt. Ist die Strukturviskosität nur durch Wechselwirkungseffekte verursacht, so werden die Geraden verschiedene Neigung, aber ein gemeinsames Interzept haben. Wirken dagegen nur die Einzelteilchen, so werden wir Gerade mit gleicher Neigung, aber verschiedenen Ordinatenabschnitten finden. Wir haben also in dieser Auftragung eine Möglichkeit, die Beiträge von Einzelteilchen und von Wechselwirkungen zur Strukturviskosität eindeutig zu trennen. Daß eine solche Zerlegung sehr wichtig ist, wurde schon verschiedentlich betont.

Im allgemeinen aber werden derartige Geraden sowohl verschiedene Neigung als auch verschiedene Ordinatenabschnitte haben, wobei man dann aus der Neigung b' und aus den Interzepten a' errechnen kann. Zu prüfen bleibt noch, ob die Zahlenwerte a' und b' bereits Konstante sind oder ob man aus ihnen noch irgendwelche Moleküleigenschaften (Molekulargewicht usw.) abspalten kann. Ferner könnte man durch genaue Messungen dieser Art prüfen, ob a' proportional G oder G^2 ist [vgl. Gl. (1)]. Letzteres wird bekanntlich von der Theorie verlangt⁷, experimentell wurde aber bisher meist eher ein Gang mit G gefunden, wenn auch hinzugefügt werden muß, daß die bis jetzt bekannten Messungen zum größten Teil nicht genau genug sind, um diese Frage zu entscheiden. Die einzige Arbeit, die eindeutig eine horizontale Tangente bei $G \rightarrow 0$ zeigt (Gang mit G^2), ist eine neuere japanische Untersuchung⁸.

Eine andere Frage wäre die, ob die Extrapolation nach $c \rightarrow 0$ tatsächlich alle Wechselwirkungseffekte eliminiert, oder ob nicht doch noch Auswirkungen solcher Effekte in die Viskositätszahl $[\eta]$ bzw. in ihr strukturviskoses Verhalten gewissermaßen „eingeschleppt“ werden. Dies könnte erklären, wieso man experimentell für $[\eta]$ fast nie den reinen Gang mit G^2 findet, sondern meist einen Verlauf, der eher einer G -Proportionalität entspricht. Wir kamen in einer Arbeit über Cellulosenitrate⁶ aus der Konzentrationsabhängigkeit der Strukturviskosität zum Schluß, daß die Extrapolation nach $c \rightarrow 0$ die Wechselwirkungseffekte doch weitgehend eliminiert. Wie man sieht, gibt es hier noch viele offene Fragen — nicht zuletzt auch die, ob die Theorie stimmt. Um hier Klarheit zu schaffen, brauchen wir aber sehr genaue Messungen der Strukturviskosität verdünnter Lösungen.

In diesem Zusammenhang müssen auch die neuerdings viel diskutierten Effekte des Minimums in der Viskositäts-Konzentrationskurve⁹ sowie des gemeinsamen Schnittpunktes der η_{red}/c -Geraden für verschiedene Lösungsmittel bei negativer Konzentration¹⁰ erwähnt werden, wenn auch die experimentelle Evidenz noch zu mangelhaft erscheint, um eine ausführliche Diskussion zu rechtfertigen. Übrigens scheinen auch die $\eta_{\text{red}, G/c}$ -Geraden für verschiedene Gradienten einen gemeinsamen Schnittpunkt bei negativer Konzentration zu haben.

⁸ Eiichi Wada, J. Scient. Res. Inst. **47**, 149, 159, 168 (1953).

⁹ H. Umstätter, Makromol. Chem. **12**, 94 (1954). — K. Edelmann, Faserf. u. Textilt. **5**, 139 (1954). — H. Batzer, Makromol. Chem. **12**, 145 (1954). — D. J. Streeter und R. F. Boyer, J. Polymer Sci. **14**, 5 (1954). — F. Patat und H. G. Elias, Makromol. Chem. **14**, 40 (1954). — Z. Mečník und J. Lančíkova, Makromol. Chem. **14**, 118 (1954). — H. Gieseckus, Kolloid-Z. **138**, 38 (1954).

¹⁰ D. C. Leverdon und P. G. Smith, J. Polymer Sci. **14**, 375 (1954). — R. Jungk, Vortrag, 2. Aachener Kunststoff-Kolloquium vom 16. Juli 1954.

Die hier vorgeschlagene Darstellung, η_{red} , c gegen c für verschiedene, konstante Gradienten, liegt erst für recht wenige Stoffe vor. Conrad⁴ beschrieb Messungen an Cellulose in Cuoxam und Cuen, Timell⁵ an

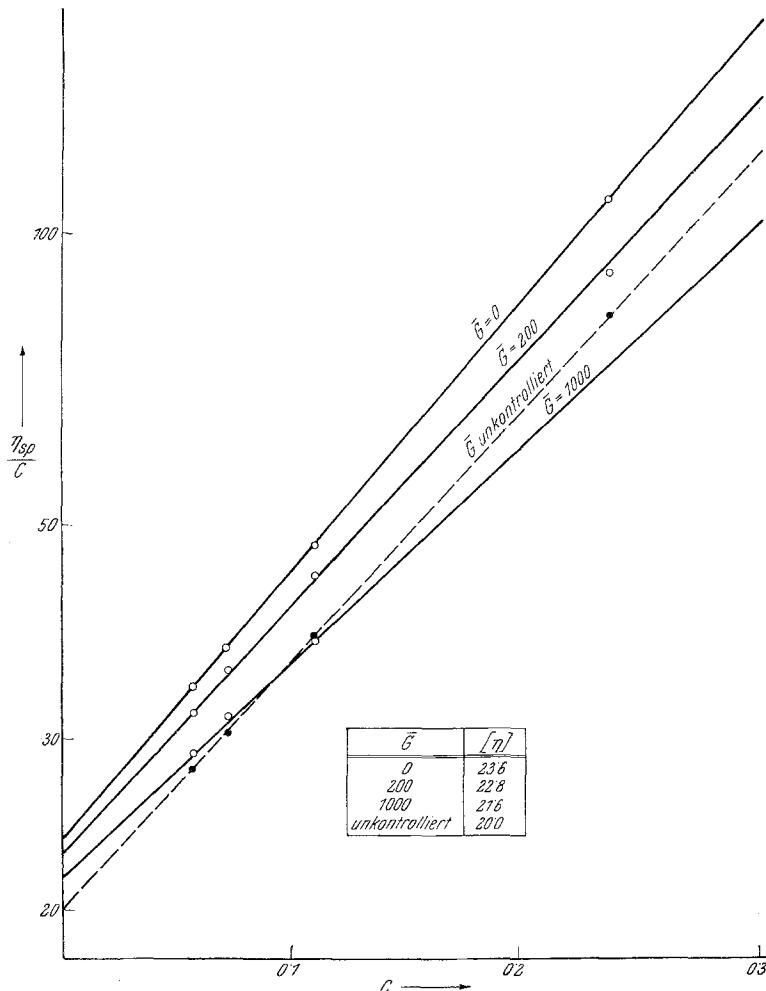


Abb. 1. Abhängigkeit der reduzierten spezifischen Viskosität η_{red} von der Konzentration c und Extrapolation nach $c \rightarrow 0$ für Cellulosenitrat in Aceton (Molekulargewicht 700000) bei verschiedenen konstanten mittleren Strömungsgradienten sowie ohne Kontrolle des Strömungsgradienten (strichliert).

Cellulosenitraten in Aceton und wir haben ebenfalls in früheren Arbeiten Cellulosenitrate in Aceton⁶ vermessen. Alle diese Untersuchungen zeigen das nach unseren Ausführungen zu erwartende Verhalten: eine Schar von Geraden mit verschiedenen Ordinatenabschnitten und verschiedener Neigung. Abb. 1 zeigt ein typisches Beispiel dafür. Das

heißt also, daß in allen bis jetzt beschriebenen Fällen für die Strukturviskosität in verdünnten Lösungen sowohl die Einzelteilchen als auch Wechselwirkungseffekte verantwortlich sind.

Aus den erwähnten Arbeiten kann man also schließen, daß die hier vorgeschlagene Gl. (5) den experimentellen Befunden entspricht und gestattet, den Effekt der Strukturviskosität in die Beiträge der Einzelteilchen und der Wechselwirkungen aufzuspalten.

Meinem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. O. Kratky, danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.