

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Eine Gleichung zur Berechnung der Viscositätszahl für sehr kleine Konzentrationen [Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen, IX¹⁾]

Von **G. V. Schulz** und **F. Blaschke**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. Februar 1941)

Die Viscositätszahl (η_{sp}/c) eines Stoffes mit fadenförmigen Molekülen ist im allgemeinen nur bei verschwindender Konzentration eine eindeutige Stoffkonstante, die man zur Molekulargewichtsbestimmung verwenden kann. Es wird eine Gleichung aufgestellt, mit deren Hilfe man den Grenzwert der Viscositätszahl für verschwindende Konzentration aus Messungen bei höheren Konzentrationen ausrechnen kann.

Beim Auflösen makromolekularer Stoffe, deren Moleküle langgestreckten Bau haben, tritt, wie Staudinger²⁾ nachwies, eine auch schon bei geringen Konzentrationen beträchtliche Erhöhung der Viscosität der Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel ein. In vielen Fällen ist die Erhöhung der Viscosität mit guter Näherung der Konzentration der Lösung proportional (Sollösungen). Die relative Viscositätserhöhung bezeichnet man als spezifische Viscosität. Sie ist durch die Gleichung

$$(1) \quad \eta_{sp} = \frac{\eta_i - \eta_0}{\eta_0}$$

¹⁾ Molekulargewichtsbestimmungen VIII: Z. physik. Chem. Abt. B 47, 155 (1940); gleichzeitig 265. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen; 264. Mitteilung erscheint demnächst in der Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem.

²⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932; Organische Kolloidchemie, Braunschweig 1940.

definiert, in der η_l die Viscosität der Lösung, η_0 die des Lösungsmittels ist. Ist die Viscositätserhöhung der Konzentration proportional, so gilt demnach

$$(2) \quad \eta_{sp} = k c.$$

Die Konzentration c wird in g/Liter gerechnet.

Die Konstante k hängt nun, wie Staudinger¹⁾ zeigte, vom Molekulargewicht bzw. vom Polymerisationsgrad ab, und zwar ist sie in vielen Fällen dem Molekulargewicht proportional. Es gilt dann die bekannte Staudingersche Gleichung

$$(3) \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = K_m P,$$

worin P der Polymerisationsgrad ist. In anderen Fällen²⁾ gilt nicht die einfache Gleichung (3), jedoch findet man auch dann meistens eine eindeutige Beziehung zwischen der Viscositätszahl η_{sp}/c und dem Molekulargewicht, so daß viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen ohne weiteres möglich sind.

Vielfach gilt nun Gleichung (2) auch in sehr geringen Konzentrationen nicht oder nur annähernd. Dann ist der Ausdruck η_{sp}/c keine eindeutige Stoffkonstante, da er noch von der Konzentration abhängt. Man kann sich beim Auftreten derartiger Abweichungen vielfach dadurch helfen, daß man die Viscositätsmessung bei einer so kleinen Konzentration vornimmt, daß die Abweichung von zu vernachlässigender Größe ist. Sicherer ist es jedoch, als Viscositätszahl den Grenzwert $\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$ zu verwenden, da dieser naturgemäß von der Konzentration unabhängig ist. Um diesen Grenzwert zu finden, muß man Messungen bei mehreren Konzentrationen ausführen und dann die für die verschiedenen Konzentrationen ermittelten η_{sp}/c -Werte nach der Konzentration 0 zurück-extrapolieren, was bisher immer auf graphischem Wege geschehen ist³⁾. Diese Methode weist jedoch folgende Mängel auf. Erstens sind zur Bestimmung an einem Stoffe mehrere Messungen nötig, zwei-

¹⁾ Vgl. Anm. 2, S. 130.

²⁾ H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 261 (1940); R. Houwink, ebenda 157, 15 (1940); G. V. Schulz u. A. Dinglinger, nachfolgende Arbeit.

³⁾ Vgl. z. B. R. Signer u. H. Gross, Z. physik. Chem. Abt. A 165, 161 (1933); H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

tens geht bei einer Extrapolation, auch wenn diese als solche einwandfrei ist, der Meßfehler verstärkt in das Endresultat ein.

Diese Unvollkommenheiten wären zu vermeiden, wenn für die Konzentrationsabhängigkeit von η_{sp}/c eine Gleichung zur Verfügung stünde, mit deren Hilfe man aus den gemessenen Werten den Grenzwert ausrechnen könnte. Das böte den weiteren Vorteil, daß man bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen messen könnte, bei denen der Meßfehler von η_{sp}/c stark zurückgeht. Wir unternahmen in dieser Richtung Versuche an einer Reihe fraktionierter und unfraktionierter Polymethacrylsäure-methylester, die wir im Laufe einer Untersuchung über die Kinetik der Polymerisationsreaktionen erhalten haben, und deren Viscositätszahlen in einem großen Bereich (0,02 bis 0,47) variieren.

Von jedem Präparat wurde eine Reihe von Lösungen verschiedener Konzentration in Chloroform viscosimetrisch durchgemessen. Die Konzentrationen waren so gewählt, daß die spezifische Viscosität im Bereich von etwa 0,05 bis 0,6 lag. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Man sieht, wie die Viscositätszahl mit wachsender Konzentration ansteigt (3. Spalte). Die Versuchsergebnisse sind in der Abb. aufgetragen, und zwar η_{sp}/c gegen die spezifische Viscosität (entgegen der sonst üblichen Auftragung: η_{sp}/c gegen c).

Es zeigt sich, daß die η_{sp}/c -Werte eine lineare Abhängigkeit von η_{sp} haben. Die Neigung der Geraden ergibt sich als sehr genau proportional ihrem Ordinatenabschnitt, also dem jeweiligen Limeswert von η_{sp}/c . Dies wird durch die Gleichung

$$(4) \quad \frac{d(\eta_{sp}/c)}{d\eta_{sp}} = K_{\eta} \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)$$

zum Ausdruck gebracht, in der K_{η} eine Konstante ist. Aus (4) ergibt sich durch Integration unter Berücksichtigung des Anfangswertes

$$(5a) \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) [1 + K_{\eta} \cdot \eta_{sp}].$$

Diese Gleichung läßt sich am einfachsten prüfen, indem man aus einer Meßreihe den Limeswert nach der aus (5a) unmittelbar folgenden Gleichung

$$(5b) \quad \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_{\eta} \eta_{sp}}$$

**Viscositätsdaten von Polymethacrylsäure-methylester
verschiedenen Molekulargewichtes**

c (g/Liter)	η_{sp}	$\eta_{sp}/c \cdot 10^2$	$\eta_{sp}/c \cdot 10^2$ korr. nach Gl. (5b)
I. unfraktioniert			
1,96	0,049	2,50	2,46
4,06	0,102	2,51	2,44
8,02	0,209	2,61	2,46
15,59	0,435	2,79	2,47
II. unfraktioniert			
0,647	0,053	8,19	8,06
1,33	0,113	8,50	8,22
2,73	0,234	8,57	8,01
5,20	0,480	9,23	8,07
III. unfraktioniert			
0,1865	0,049	26,3	25,9
0,3385	0,090	26,6	25,9
0,7073	0,194	27,4	25,9
1,480	0,425	28,7	25,8
IV. unfraktioniert			
1,556	0,057	36,6	36,0
4,03	0,150	37,2	35,6
5,40	0,205	38,0	35,8
7,345	0,284	38,7	35,65
12,80	0,54	42,2	36,0
V. unfraktioniert			
0,0883	0,043	48,35	47,7
0,1800	0,089	49,15	47,85
0,3523	0,178	50,45	47,9
0,6929	0,370	53,4	48,1
0,9005	0,492	54,6	47,6
A. fraktioniert			
0,3535	0,047	13,3	13,1
0,5152	0,070	13,6	13,3
0,6484	0,089	13,7	13,35
1,0	0,142	14,2	13,75
2,0	0,292	14,6	13,4
4,0	0,62	15,5	13,05
B. fraktioniert			
0,2242	0,063	28,1	27,6
0,3520	0,101	28,7	27,85
0,4620	0,133	28,8	27,7
0,8682	0,259	29,8	27,65
1,8806	0,605	32,2	27,25

ausrechnet. Hierbei muß sich bei Gültigkeit der angenommenen Beziehung für jeden Stoff einer polymerhomologen Reihe ein von der Konzentration unabhängiger \lim -Wert ergeben, wobei K_η eine für eine ganze polymerhomologe Reihe gültige, empirisch zu ermittelnde Konstante ist.

In der 4. Spalte der Tabelle ist diese Prüfung vorgenommen worden, wobei $K_\eta = 0,30$ gesetzt wurde. In der

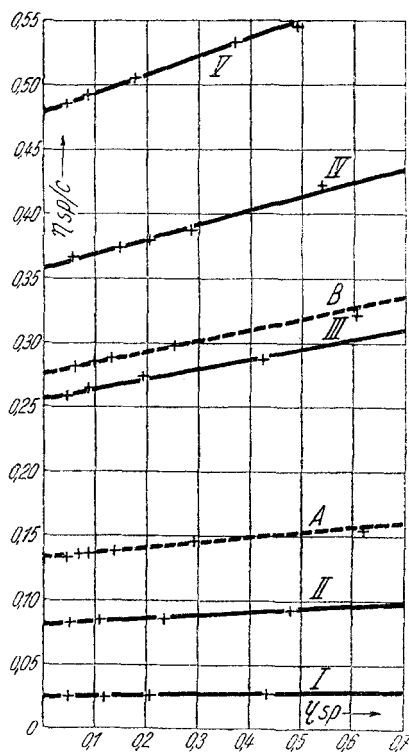


Abb. 1. Viscositätszahl gegen spezifische Viscosität bei fraktionierten und unfraktionierten Polymethacrylsäure-methylestern

Abb. 1 sind die ausgezogenen Linien nach (5a) berechnet. Wie man sieht, werden hierdurch die Versuchsergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen genau wiedergegeben. Um festzustellen ob die Konstante K_η oder überhaupt Gleichung (5) von der Polymolekularität der Stoffe beeinflußt wird, wurden bei der Prüfung teils fraktionierte (A und B), teils unfraktionierte Prä-

parate (I—V) verwendet. Es zeigte sich, daß hierdurch kein Einfluß ausgeübt wird.

Durch die oben beschriebene Beziehung ist eine wesentliche Erleichterung für viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen gegeben. Der Hauptvorteil in experimenteller Hinsicht liegt darin, daß man nicht wie bisher an einen sehr engen Konzentrationsbereich gebunden ist, und daß man ferner die Bestimmung bei höheren η_{sp} -Werten ausführen kann, bei denen die Meßgenauigkeit wesentlich erhöht ist. Voraussetzung ist natürlich, daß die Konstante K_η bekannt ist. Um diese für eine bestimmte polymerhomologe Reihe zu ermitteln, sind an einigen ihrer Vertreter Viscositätsmessungen bei mehreren Konzentrationen auszuführen. Dieser Mehraufwand an Messungen wird jedoch dadurch aufgewogen, daß man nach Kenntnis der Konstanten die Viscositätszahl eines Stoffes bereits durch eine Einzelmessung bestimmen kann. Es wird sich also besonders bei solchen Untersuchungen lohnen, bei denen größere Reihenmessungen erforderlich sind. Eine Prüfung der Beziehung an Cellulosederivaten, bei denen der Anstieg der η_{sp}/c -Werte besonders ausgeprägt ist, ist im Gange.

Experimentelles. Das verwendete Ostwald-Viscosimeter genügte den Bedingungen, die a. a. O.¹⁾ für einwandfreie Bestimmungen angegeben wurden. Die Capillarenlänge betrug 11 cm, ihr Durchmesser 0,3 mm. Die Ausflußzeit bei 20° war 170,1 sec. Das mittlere Strömungsgefälle beträgt bei diesen Abmessungen 1280 sec⁻¹. Der durch Vernachlässigung der Hagenbach-Korrektur bedingte Fehler beträgt unter diesen Bedingungen 1,3%. Er ist für alle gemessenen Stoffe gleich groß und kann daher vernachlässigt werden. — Die Messungen wurden in einem Thermostaten vorgenommen, dessen Temperatur innerhalb 0,05° konstant gehalten wurde. — Die verwendeten Substanzen sind in der nachfolgenden Arbeit beschrieben.

¹⁾ G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 479 (1937).