

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Rostock

Über den Anstieg der spezifischen Viscosität makromolekularer Lösungen im Bereich kleiner Konzentrationen¹⁾

Von G. V. Schulz und Gertrud Sing

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. Oktober 1942)

Eine früher angegebene Gleichung zur Berechnung der Viscositätszahl Z_η aus Messungen bei beliebigen Konzentrationen wird durch Viscositätsmessungen an Polyisobutylenen, Polymethacrylsäureestern, Polystyrolen und Polyoxyundecansäuren bestätigt. Es ergibt sich, daß die in der Gleichung vorkommende Konstante K_η , die den Anstieg der η_{sp}/c -Werte mit der Konzentration erfaßt, innerhalb ihrer Streugrenzen unabhängig von der Art des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels, dem Molekulargewicht und anscheinend auch von der Molekülverzweigung ist. Hierdurch ergibt sich eine sehr einfache Methode, aus Messungen bei Konzentrationen, in denen die η_{sp}/c -Werte bereits erheblich über ihrem Grenzwert für verschwindende Konzentration liegen, die Z_η -Werte zu berechnen. — Einige Fragen über den Begriff der Grenzkonzentration und die gegenseitige Beeinflussung der gelösten Moleküle werden erörtert.

I. Fragestellung und Methode

Zur raschen und bequemen Charakterisierung eines makromolekularen Stoffes benutzt man zweckmäßig die Viscositäts-erhöhung, die er in einem Lösungsmittel hervorruft, und die, wie Staudinger und Mitarbeiter²⁾ an zahlreichen Beispielen zeigten, mit Größe und Gestalt seiner Moleküle in engem Zusammenhang steht. Um eine einfache Kennzahl für den Stoff zu erhalten, dividiert man seine spezifische Viscosität η_{sp} (d. h. die relative Viscosität der Lösung vermindert um 1) durch die

¹⁾ 15. Mitteilung über Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen. 14. Mitteilung: J. prakt. Chem. 161, 147 (1942).

²⁾ Vgl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 222 (1930); H. Staudinger, Organische Kolloidchemie (2. Aufl.), Braunschweig 1942.

Konzentration c . Der Ausdruck η_{sp}/c erweist sich aber leider schon in geringen Konzentrationen als konzentrationsabhängig, so daß man, um eine reine Stoffkonstante zu erhalten, noch einen Grenzübergang zur Konzentration $c=0$ zu machen hat. Man definiert demgemäß als Viscositätszahl eines Stoffes den Ausdruck

$$(1) \quad Z_{\eta} \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c},$$

zu dessen Ermittlung im allgemeinen eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Konzentrationen gemacht werden muß.

Man hat vorgeschlagen¹⁾, als Grenzwert den Ausdruck

$$(2) \quad \left[\frac{d \eta_{sp}}{d c} \right]_{c \rightarrow 0} \quad \text{bzw.} \quad \left[\frac{d \ln \eta_r}{d c} \right]_{c \rightarrow 0}$$

zu verwenden. Dieser Grenzwert ist mit dem durch (1) definierten übereinstimmend. Indessen geht man bei der praktischen Ermittlung des Grenzwertes nicht von den Differentialquotienten (2) aus, die nur sehr ungenau aus den Messungen ermittelt werden können, sondern von dem sich wesentlich unmittelbarer aus den Versuchen ergebenden Ausdruck (1).

Für die Konzentration verwendet man bisher verschiedene Einheiten²⁾. Im folgenden messen wir die Konzentration in g gelöster Stoff/Liter-Lösung, wie es in zahlreichen bisherigen Arbeiten geschehen ist. Die Wahl dieser Einheit schließt sich am engsten an die übliche Art der Herstellung einer Lösung, Einwägung der Substanz in ein Meßkölbchen, an. Wir geben also Z_{η} in der Einheit Liter/ g an.

In vorangegangenen Arbeiten³⁾ wurde der Versuch gemacht, den Grenzübergang dadurch präziser zu gestalten, daß man seine graphische Ermittlung durch eine rechnerische Auswertung ersetzte. Hierzu braucht man eine möglichst allgemein anwendbare Gleichung für die Konzentrationsabhängigkeit des Quotienten η_{sp}/c , wobei man grundsätzlich jede Gleichung, die mit den Experimenten in Übereinstimmung steht, verwenden kann. In einer früheren Arbeit wurde die unmittelbar aus den Versuchen sich ergebende Gleichung

$$(3) \quad Z_{\eta} = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_{\eta} \eta_{sp}}$$

vorgeschlagen, in welcher K_{η} innerhalb einer polymerhomologen Reihe eine Konstante ist.

¹⁾ A. Matthes, *Angew. Chem.* 54, 517 (1942).

²⁾ Vgl. W. Philippoff, *Kolloid-Z.*

³⁾ G. V. Schulz u. F. Blaschke, *J. prakt. Chem.* [2] 158, 136 (1941); E. Husemann u. G. V. Schulz, *Z. physik. Chem.* (B) 52, 1 (1942).

Wir hatten ursprünglich angenommen, daß K_η eine für jede polymerhomologe Reihe charakteristische Konstante ist. Ausgedehnte Meßreihen zeigten indessen, daß K_η bei allen bisher untersuchten Reihen annähernd denselben Wert hat. Würde sich K_η als eine (wenn auch nur annähernd) universelle Konstante erweisen, so ergäbe sich daraus der große praktische Vorteil, daß man für einen beliebigen Stoff aus einer einzigen Messung nach (3) die Viscositätszahl ausrechnen könnte.

In der vorliegenden Arbeit wird weiteres Material über diese Frage gebracht. Es wurden Messungen an Polyisobutylenen und Polystyrolen mitgeteilt, deren Ziel es war, die K_η -Werte dieser Reihen zu ermitteln. Ferner werden frühere Messungen am Polymethacrylsäureestern und Polyoxyundecansäuren noch einmal durchgerechnet. Es zeigt sich dabei, daß in allen bisher untersuchten Reihen die K_η -Werte innerhalb ihrer Streugrenzen übereinstimmen. — Ferner wurde untersucht, bis zu welchen Konzentrationen bzw. spezifischen Viscositäten Gleichung (3) anwendbar ist.

Zur Methodik sei folgendes bemerkt. Experimentell wurde in der gleichen Weise vorgegangen wie in den früheren Arbeiten¹⁾. Um bei der Ermittlung der K_η -Werte von jeder Willkür frei zu sein, wurde diese Größe aus jeder einzelnen Konzentrationsreihe nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgerechnet. Es zeigte sich dabei, daß K_η für die verschiedenen Vertreter einer polymerhomologen Reihe etwa 10% um einen Mittelwert streut, und es ist die Frage zu beantworten, ob dieser Effekt reell ist. Hierzu ist die Fehlergrenze der Messung zu bestimmen. Nun zeigte sich, daß die spezifische Viscosität mit einem durchschnittlichen Fehler von etwa 1% bestimmt wird²⁾. Da K_η im Rahmen dieser Messungen nur ein Korrekturglied ist, bekommt diese Größe dadurch einen Fehler von etwa 5—10%. Die Streuung der K_η -Werte beruht demnach zum größten Teil auf den Meßfehlern, doch scheint außerdem ein gewisser Anteil von den Stoffen selbst herzurühren.

¹⁾ Vgl. Anm. 3, S. 162. Bei der Auswertung von η_r bzw. η_{sp} wurden die Dichten von Lösung und Lösungsmittel gleich gesetzt. Der hierdurch bedingte Fehler ist beträchtlich kleiner als die anderweitig bedingten Schwankungen und kann daher vernachlässigt werden.

²⁾ E. Husemann u. G. V. Schulz, a. a. O.

II. Experimentelle Prüfung von Gleichung (3)

a) Polyisobutylene in Chloroform

Tab. 1 zeigt Messungen an 3 Polyisobutylenen in Chloroform. Es handelt sich um fraktionierte Präparate, die aus einer früheren Arbeit¹⁾ stammen. Legt man die neuerdings²⁾

Tabelle 1
Viscositätsanstieg bei Polyisobutylen in Chloroform

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^3$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0,26$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0,28$
1. Fraktion III. DP = 3200				
0,5	0,0900	18,01	17,61	17,57
1	0,1849	18,49	17,63	17,58
2	0,397	19,87	18,00	17,90
4	0,880	22,03	17,94	17,68
8	2,144	26,8	17,23	16,78
2. Fraktion II. DP = 6050				
0,5	0,1719	34,35	32,87	32,74
1	0,365	36,5	33,32	33,10
2	0,8113	40,63	33,50	33,15
4	2,06	50,95	33,20	33,35
3. Fraktion I. DP = 7950				
0,25	0,1125	44,99	43,65	43,58
0,5	0,2302	46,01	43,45	43,20
1	0,4926	49,26	43,65	43,27
2	1,128	56,38	43,60	42,86
3	1,99	66,3	43,70	42,68

durch Vergleich osmotischer und viscosimetrischer Messungen bestimmten K_m -Werte zugrunde, so ergeben sich nach der Staudingerschen Gleichung aus den Z_η -Werten die in den Überschriften angegebenen Werte für den Durchschnittspolymerisationsgrad DP.

Aus den in den beiden ersten Spalten der Tab. 1 verzeichneten Messungen wurde nach der Fehlerquadratmethode K_η und Z_η für jedes Präparat ausgerechnet. Die so erhaltenen Werte stehen in der 2. und 3. Spalte der Tab. 2. Wie man

¹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 30, 379 (1935).

²⁾ Nach H. Staudinger, G. Berger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 160, 95 (1942), ist für Polybutylene in Toluol $K_m = 0,42 \cdot 10^{-4}$. Vergleichende Viscositätsmessungen an Polyisobutylen in Toluol und Chloroform zeigten, daß die Viscositätszahl in Chloroform um den Faktor 1,31 höher ist. Wir setzen daher für Chloroform $K_m = 0,42 \cdot 1,31 \cdot 10^{-4} = 0,55 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 2

Z_η - und K_η -Werte für Polyisobutylene in Chloroform aus den Werten der Tab. 1 nach der Fehlerquadratmethode ermittelt

Nr.	$Z_\eta \cdot 10^3$	K_η	$Z_\eta \cdot 10^3$ nach (3) mit $K_\eta = 0,26$	$Z_\eta \cdot 10^3$ nach (3) mit $K_\eta = 0,28$
1	17,63	0,254	17,68	17,50
2	33,18	0,264	33,27	32,84
3	43,57	0,264	43,61	43,20

Mittelwert: $K_\eta = 0,260 \pm 0,005$

sieht, stimmt K_η bei den 3 Präparaten recht gut überein und beträgt im Mittel 0,26. In der 4. Spalte der Tab. 1 sind dann mit diesem gemittelten K_η -Wert die Z_η -Werte aus jeder Einzelmessung nach (3) ausgerechnet, wobei sich zeigt, daß diese innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Konzentration sind. Hierbei ist zu beachten, daß die η_{sp} -Werte bei den höheren Konzentrationen bereits ziemlich hoch, nämlich etwa gleich 2 sind, und daß infolgedessen die η_{sp}/c -Werte bereits bis zu 50% über dem Grenzwert liegen.

Die individuell für jede Meßreihe nach der Fehlerquadratmethode ausgerechneten Z_η -Werte stimmen mit den nach Gleichung (3) mit $K_\eta = 0,26$ berechneten innerhalb der Fehlergrenzen überein (vgl. Spalte 2 und 4 in Tab. 2).

b) Polymethacrylsäure-methylester in Chloroform

In Tab. 3 u. 4 sind die Messungen aus einer früheren Arbeit¹⁾ noch einmal nach der Fehlerquadratmethode durchgerechnet worden. In der erwähnten Arbeit waren die K_η -Werte graphisch bestimmt worden, und als Mittelwert wurde 0,30 angegeben. Auswertung nach der Fehlerquadratmethode ergibt die in der 3. Spalte von Tab. 4 zusammengestellten Werte. Aus ihnen gewinnt man den Mittelwert 0,29 mit einer maximalen Streuung von 10%. Rechnet man aus den Einzelmessungen mit diesem Mittelwert nach (3) die Z_η -Werte aus, so erhält man die in der 4. Spalte von Tab. 3 angegebenen Zahlen. Sie unterscheiden sich nur um fast unmerkliche Beträge von denen, die mit $K_\eta = 0,30$ in der früheren Arbeit berechnet wurden²⁾.

¹⁾ G. V. Schulz u. F. Blaschke, a. a. O.

²⁾ Die Z_η -Werte sind dort in Tab. 1 mit η_{sp}/c (korr.) bezeichnet.

Tabelle 3

Viscositätsanstieg bei Polymethacrylsäure-methylestern in Chloroform

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$Z_{\eta} \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_{\eta} = 0,29$	$Z_{\eta} \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_{\eta} = 0,28$
I. unfraktioniert				
1,96	0,049	2,50	2,465	2,46
4,06	0,102	2,51	2,44	
8,06	0,209	2,61	2,46	
15,59	0,435	2,79	2,48	
II. unfraktioniert				
0,647	0,053	8,19	8,07	8,11
1,33	0,113	8,50	8,225	
2,73	0,234	8,57	8,03	
5,20	0,480	9,23	8,11	
III. unfraktioniert				
0,1865	0,049	26,3	25,92	25,82
0,3385	0,090	26,6	25,92	
0,7073	0,194	27,4	25,93	
1,480	0,425	28,7	25,52	
IV. unfraktioniert				
0,01556	0,057	36,6	36,03	35,97
0,0403	0,150	37,2	35,68	
0,0540	0,205	38,0	35,90	
0,07345	0,284	38,7	35,75	
0,1280	0,54	42,2	36,48	
				36,04
V. unfraktioniert				
0,0883	0,043	48,35	47,75	47,93
0,1800	0,089	49,15	47,90	
0,3523	0,178	50,45	47,95	
0,6929	0,370	53,4	48,30	
0,9005	0,492	54,6	47,76	
				48,04
A. fraktioniert				
0,3535	0,047	13,3	13,13	13,34
0,5152	0,070	13,6	13,33	
0,6484	0,089	13,7	13,37	
1,0	0,142	14,2	13,64	
2,0	0,292	14,6	13,46	
4,0	0,62	15,5	13,13	
B. fraktioniert				
0,2242	0,063	28,1	27,60	27,68
0,3520	0,101	28,7	27,90	
0,4620	0,133	28,8	27,74	
0,8682	0,259	29,8	27,74	
1,8806	0,605	32,2	27,40	

Tabelle 4

Z_η - und K_η -Werte für Polymethacrylsäure-methylester in Chloroform aus den Werten der Tab. 3 nach der Fehlerquadratmethode ermittelt

Nr.	$Z_\eta \cdot 10^2$	K_η	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0,29$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0,28$
I	2,45	0,320	2,46	2,46
II	8,11	0,281	8,11	8,12
III	26,04	0,248	25,82	25,87
IV	35,46	0,330	35,97	36,04
V	47,73	0,299	47,93	48,04
A	13,34	0,279	13,34	13,36
B	27,82	0,263	27,68	27,71

Mittelwert: $K_\eta = 0,29 \pm 0,03$

c) Polystyrole in Toluol

Bei den bisherigen Versuchen zeigte es sich, daß in einer polymerhomologen Reihe K_η innerhalb der Fehlergrenzen eine Konstante ist. Von besonderem Interesse ist nun die Frage, ob K_η von der Gestalt der Moleküle beeinflußt wird, ob insbesondere Molekülverzweigungen Einfluß auf den Viscositätsanstieg haben. Geeignet zur Untersuchung dieser Frage sind die Polystyrole. Wegen ihres besonderen Viscositätsverhaltens mußte bei diesen die Annahme gemacht werden, daß ihre Moleküle verzweigt sind, und zwar je nach den Herstellungsbedingungen in verschieden starker Weise¹⁾. Ein Maß des Verzweigungsgrades ist der K_m -Wert der Staudingerschen Viscositätsgleichung. Je höher K_m bei einem bestimmten Präparat ist, um so geringer ist dessen Verzweigung.

In den Tab. 5 und 6 sind Messungen an 9 Polystyrolen zusammengestellt. Sie sind nach sehr unterschiedlichen Methoden hergestellt worden (thermisch bei verschiedenen Temperaturen, durch Peroxyde, durch Emulsionspolymerisation) und dementsprechend unterscheiden sich auch ihre K_m -Werte. Letztere sind in der 4. Spalte der Tab. 6 eingetragen. Betrachten wir die nach der Fehlerquadratmethode ausgerechneten K_η -Werte, so zeigen diese etwa die gleiche Streuung wie in allen

¹⁾ Vgl. H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2920 (1935); G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 44, 227 (1939); G. V. Schulz u. A. Dinglinger, J. prakt. Chem. [2] 158, 136 (1941); R. Signer, Helv. chim. Acta 19, 1 (1937).

bisher untersuchten Reihen. Sie schwanken mit ungefähr 10% um den Mittelwert 0,27. Ein Zusammenhang dieser Schwankungen mit denen der K_m -Werte ist nicht zu erkennen. Eher scheint K_η leicht mit wachsendem Molekulargewicht abzufallen. Allerdings liegt dieser Effekt zu hart an der Fehlergrenze, um ohne weiteres als reell angesehen werden zu können.

Tabelle 5
Viscositätsanstieg bei Polystyrolen in Toluol

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0,27$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0,28$
1. mit Peroxyd aus 10% Toluollösung polymerisiert. $\bar{P} \approx 240$				
5	0,0799	1,60	1,57	1,56
10	0,1612	1,61	1,54	1,54
20	0,352	1,76	1,61	1,60
40	0,756	1,89	1,57	1,56
60	1,364	2,27	1,65	1,65
2. Wärmepolymerisat (145°), Fraktion II. $\bar{P} \approx 450$				
2,5	0,0592	2,365	2,33	2,33
5	0,120	2,40	2,33	2,32
10	0,2495	2,495	2,33	2,33
20	0,545	2,725	2,37	2,37
40	1,278	3,195	2,36	2,36
3. mit Peroxyd aus 40% Toluollösung polymerisiert. $\bar{P} = 530$				
2,5	0,0866	3,46	3,38	3,38
5	0,1892	3,78	3,60	3,60
10	0,384	3,84	3,48	3,47
20	0,862	4,31	3,50	3,47
30	1,465	4,883	3,50	3,47
4. Wärmepolymerisat (200°), Fraktion I. $\bar{P} = 1510$				
1,25	0,0785	6,28	6,13	6,14
2,5	0,163	6,52	6,24	6,23
5	0,346	6,92	6,32	6,31
10	0,772	7,72	6,39	6,35
20	1,840	9,20	6,16	6,09
5. Wärmepolymerisat (80°), Fraktion III. $\bar{P} = 2230$				
0,625	0,0846	13,6	13,3	13,3
1,25	0,1712	13,7	13,1	13,1
2,5	0,3647	14,6	13,3	13,3
5	0,800	16,0	13,2	13,1

Tabelle 5 (Fortsetzung)

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0,27$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0,28$
6. Wärmepolymerisat (135°), Fraktion I. $\bar{P} = 2900$				
0,625	0,0887	14,2	14,0	13,9
1,25	0,184	14,7	14,0	14,0
2,5	0,387	15,5	14,0	14,0
5	0,848	17,0	13,8	13,8
			13,95	13,9
7. Wärmepolymerisat (80°), Fraktion I. $\bar{P} = 4030$				
0,25	0,0715	28,6	28,1	28,0
0,50	0,153	30,6	29,4	29,3
1,0	0,317	31,7	29,2	29,1
2,0	0,678	33,9	28,6	28,5
4,0	1,695	42,4	29,1	28,5
			28,9	28,7
8. Wärmepolymerisat (60°), Fraktion II. $\bar{P} = 5950$				
0,125	0,0520	41,6	41,1	41,1
0,25	0,1056	42,24	41,0	41,0
0,5	0,219	43,8	41,7	41,3
1,0	0,4615	46,15	41,0	40,8
2,0	1,028	51,4	40,4	40,0
			41,05	40,8
9. Emulsionspolymerisat, unfraktioniert. Sehr hochmolekular				
0,125	0,0792	63,3	62,0	61,9
0,25	0,160	64,0	61,2	61,2
0,5	0,3295	65,86	60,4	60,3
1,0	0,749	74,9	62,0	62,0
2,0	1,76	88,0	59,7	59,0
			61,1	60,9

Tabelle 6

Z_η - und K_η -Werte für Polystyrole in Toluol aus den Werten der Tab. 5 nach der Fehlerquadratmethode ermittelt

Nr.	$Z_\eta \cdot 10^2$	K_η	$K_m \cdot 10^4$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0,27$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0,28$
1	1,55	0,310	0,46	1,59	1,58
2	2,325	0,295	0,50	2,345	2,34
3	3,415	0,291	0,46	3,49	3,48
4	6,29	0,246	0,45	6,25	6,22
5	13,22	0,267	0,62	13,2	13,2
6	13,98	0,262	0,51	13,95	13,9
7	28,79	0,278	0,62	28,9	28,7
8	41,34	0,245	0,79	41,05	40,8
6	61,85	0,249	unbekannt	61,1	60,9

Mittelwert: $K_\eta = 0,27 \pm 0,03$

Aus den von Daneš¹⁾ ausgeführten Versuchen an Polystyrolen in Benzol läßt sich für das höchstmolekulare Produkt ($Z_n = 41 \cdot 10^{-2}$) ein K_n -Wert von 0,18 ausrechnen. Eigene Versuche an einem sehr hochmolekularen, bei Zimmertemperatur hergestellten und fraktionierten Polystyrol ergab etwa 0,2 für K_n (für genauere Versuche war das Material zu knapp). Danach scheint es, als ob die sehr hochmolekularen, bei tiefer Temperatur hergestellten Polystyrole mit den höchsten K_m -Werten (geringster Verzweigung) niedrigere K_n -Werte haben. Um dieses genauer festzustellen, müssen weitere Versuche gemacht werden.

d) Polystyrole in Methyläthylketon

Es war weiter von Interesse, festzustellen, ob das Lösungsmittel Einfluß auf K_n hat. Am ehesten wäre ein solcher Einfluß aufzufinden, wenn man ein gutes und ein möglichst schlechtes Lösungsmittel miteinander vergleicht²⁾. In schlechten Lösungsmitteln ist im allgemeinen die spezifische Viscosität und damit auch der K_m -Wert niedriger als in guten Lösungsmitteln³⁾. Für Polystyrole ist Methyläthylketon ein sehr schlechtes Lösungsmittel. In diesem wurden 2 Polystyrole mit stark verschiedenen Molekulargewichten gemessen. Das Ergebnis ist in den Tab. 7 und 8 angegeben. Es zeigt sich, daß die K_n -Werte zwar etwas höher zu liegen scheinen als in Toluol, daß dieser Effekt sich aber innerhalb der Streugrenzen der Bestimmungen hält, so daß man ihm keine Realität zusprechen kann.

e) Gültigkeitsbereich der Gleichung (3)

Es wurde schließlich untersucht, bis zu welchen Konzentrationen bzw. spezifischen Viscositäten hinauf Gleichung (3) ihre Gültigkeit behält. In einer früheren Arbeit mit E. Husemann⁴⁾ zeigte sich, daß für Nitrocellulose in Aceton bis zu

¹⁾ Daneš, Koll.-Z. 68, 110 (1934).

²⁾ Schlechte Lösungsmittel sind solche mit sehr geringer positiver oder negativer Lösungswärme. Ferner braucht man in einem schlechten Lösungsmittel eine geringere Menge eines Fällungsmittels, um den gelösten Stoff daraus auszufällen. Vgl. z. B. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 179, 321 (1937).

³⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) 171, 129 (1934).

⁴⁾ E. Husemann u. G. V. Schulz, a. a. O.

Tabelle 7
Viscositätsanstieg bei Polystyrol in Methyläthylketon

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^3$	$Z_{\eta} \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_{\eta} = 0,20$	$Z_{\eta} \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_{\eta} = 0,28$
1. Wärmepolymerisat (137°), unfractioniert				
2	0,09735	4,87	4,74	4,74
4	0,2013	5,02	4,74	4,75
8	0,4326	5,41	4,81	4,83
16	1,011	6,31	4,88	4,93
32	2,773	8,66	4,80	4,88
			4,79	4,83
2. Emulsionspolymerisat, unfractioniert				
0,125	0,0337	27,0	26,76	26,74
0,25	0,0680	27,2	26,80	26,66
0,5	0,138	27,5	26,42	26,46
1	0,292	29,2	26,90	27,02
2	0,625	31,3	26,50	26,64
			26,68	26,7

Tabelle 8

Z_{η} - und K_{η} -Werte für Polystyrol in Methyläthylketon aus den Werten der Tab. 7 nach der Fehlerquadratmethode ermittelt

Nr.	$Z_{\eta} \cdot 10^2$	K_{η}	$Z_{\eta} \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_{\eta} = 0,29$	$Z_{\eta} \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_{\eta} = 0,28$
1	4,80	0,300	4,79	4,83
2	26,72	0,283	26,68	26,7

Mittelwert: $K_{\eta} = 0,29 \pm 0,01$

einer spezifischen Viscosität von 9 (bzw. relativen Viscosität von 10) keine Abweichung zu bemerken ist. Entsprechende Versuchsreihen wurden an einigen der hier behandelten Präparate angestellt. Tab. 9 enthält die Ergebnisse.

Es zeigt sich, daß Gleichung (3) bei den hier untersuchten Polymerisaten keinen so großen Gültigkeitsbereich hat wie bei Nitrocellulose. Ihre Gültigkeitsgrenze liegt etwa bei $\eta_{sp} = 2$. Darüber hinaus erhält man abfallende Werte für Z_{η} . Immerhin ist aber der Konzentrationsbereich, innerhalb dessen Gleichung (3) gültig ist, groß genug, um ihre praktische Anwendbarkeit bei der Ausrechnung der Viscositätszahlen zu sichern.

Tabelle 9
Messungen bis zu höheren Konzentrationen

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$Z_{\eta} \cdot 10^2$ nach (3) K_{η} nach Tab. 11	$Z_{\eta} \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_{\eta} = 0,28$
1. Polyisobutylen (Fraktion I) in Chloroform				
0,25	0,1125	44,99	43,65	43,58
0,5	0,2302	46,01	43,45	43,20
1	0,4926	49,26	43,65	43,27
2	1,128	56,38	43,60	42,86
3	1,99	66,3	43,70	42,68
4	3,073	76,8	42,75	41,27
5	4,558	91,1	41,74	40,05
7	8,92	127,5	38,4	36,45
9	12,89	143,3	32,9	31,15
2. Polymethacrylsäure-methylester 11,9 in Chloroform				
1,17	0,1456	12,44	11,94	11,95
2,34	0,3070	13,12	12,05	12,08
5	0,7035	14,08	11,69	11,77
10	1,618	16,18	11,02	11,14
15	2,772	18,48	10,24	10,40
20	4,185	20,93	9,44	9,64
30	7,712	25,69	7,94	8,13
3. Polymethacrylsäure-methylester 49,7 in Chloroform				
0,5	0,265	52,77	49,1	49,1
1	0,587	58,68	50,2	50,4
2	1,374	68,62	49,1	49,6
3	2,28	76,00	50,4	51,1
4	3,35	83,72	42,5	43,2
6	6,32	105,4	37,2	38,1
4. Polystyrol (Wärmepolymerisat 80°, Fraktion I) in Toluol				
0,25	0,0715	28,6	28,1	28,0
0,5	0,153	30,6	29,4	29,3
1	0,317	31,7	29,2	29,1
2	0,678	33,9	28,6	28,5
4	1,671	41,8	28,8	28,6
6	2,81	46,9	26,7	26,3
8	4,29	53,2	24,7	24,2
10	5,97	59,7	22,9	22,4
12	8,18	68,1	21,2	20,7

f) Polyoxyundecansäuren in Tetrachloräthan
nach Messungen von Kraemer und van Natta¹⁾

In der Literatur finden sich leider nur wenig Meßreihen
in dem hier behandelten Konzentrationsgebiet, an denen die

¹⁾ E. O. Kraemer u. F. J. van Natta, J. phys. Chem. 36, 3175 (1932).

Gültigkeit der Gleichung (3) nachkontrolliert werden kann. Eine solche Reihe ist die von Kraemer und van Natta an Polyoxyundecansäuren gemessene, die in Tab. 10 zusammengestellt ist. In Spalte 4 ist Z_η nach (3) mit $K_\eta = 0,28$ berechnet. Die Messungen sind nicht genau genug, um nach der Fehlerquadratmethode sinnvoll ausgewertet werden zu können. Es wurde daher der Rechnung der wahrscheinlichste Wert für K_η (vgl. den nächsten Abschnitt) zugrunde gelegt.

Tabelle 10
Viscositätsanstieg bei Poly- ω -oxyundecansäuren in Tetrachloräthan

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^3$	$Z \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0,28$
1. $M = 780$			
4,562	0,0449	0,985	0,973
9,077	0,0894	0,985	0,962
31,43	0,3583	1,140	1,036
53,38	0,7077	1,328	1,108
88,1	1,3536	1,538	1,115
2. $M = 1710$			
1,807	0,0245	1,357	1,348
4,449	0,0663	1,494	1,468
22,89	0,395	1,727	1,555
47,07	0,9053	1,926	1,536
78,65	1,7949	2,284	1,523
3. $M = 5670$			
3,020	0,1172	3,880	3,75
5,969	0,2409	4,035	3,78
15,01	0,6425	4,280	3,63
29,41	1,5843	5,384	3,73
59,28	4,3302	7,300	3,30
4. $M = 9330$			
0,8886	0,0495	5,575	5,50
1,802	0,1023	5,675	5,52
7,483	0,4772	6,37	5,62
15,06	1,0795	7,14	5,49
24,23	2,6036	10,75	6,22
38,70	3,9055	10,09	4,84
5. $M = 25200$			
0,2983	0,04795	16,08	15,86
0,7601	0,1302	17,14	16,53
1,510	0,2497	16,54	16,46
3,003	0,5316	17,70	15,42
6,054	1,2208	20,17	14,90
10,564	2,2335	21,15	13,05
16,53	4,7649	28,83	12,35

Man sieht, daß der Gültigkeitsbereich von Gleichung (3) mit $K_\eta = 0,28$ in dieser polymerhomologen Reihe bis etwa $\eta_{sp} = 1,5$ geht. Oberhalb dieses Wertes treten Abweichungen auf, die allerdings nicht eindeutig in einer bestimmten Richtung liegen. Am stärksten sind die Abweichungen bei den beiden Produkten mit niedrigstem Molekulargewicht. Dieses ist auch zu erwarten, da deren Molekulargewichte noch weit unterhalb des makromolekularen Bereiches liegen. In solchen Fällen treten allgemein noch nicht die Gesetzmäßigkeiten auf, welche für makromolekulare Stoffe charakteristisch sind. Im vorliegenden Fall sind jedoch die Unregelmäßigkeiten auch dadurch bedingt, daß der Assoziationszustand dieser Säuren je nach Konzentration und Molekulargewicht etwas variiert¹⁾.

III. Diskussion der Ergebnisse

a) Zur Frage der Allgemeingültigkeit von K_η

Die bisherigen Messungen reichen noch nicht dazu aus, die Frage der Universalität von K_η endgültig zu beantworten, sie zeigen aber mit großer Deutlichkeit, daß diese Konstante bei den verschiedenen Stoffklassen nur innerhalb eines sehr engen Spielraumes variiert. Der Unterschied zwischen den hier untersuchten Stoffen mit einfacher Kette und der früher untersuchten Nitrocellulose²⁾ ist etwas größer. Im allgemeinen überdecken sich die Streubereiche der K_η -Werte, wie Tab. 11 zeigt, vollständig. Für Stoffe mit einfacher Kette ergibt sich als wahrscheinlichster Mittelwert $K_\eta = 0,28$.

Tabelle 11

K_η -Wert in verschiedenen polymerhomologen Reihen

Reihe	Lösungsmittel	Zahl der Messungen	K_η	Streubereich
1. Nitrocellulose	Aceton	8	0,315	0,275—0,350
2. Polyisobutylen	Chloroform	3	0,26	0,254—0,264
3. Polymethacrylsäureester	Chloroform	7	0,29	0,26 —0,33
4. Polystyrol	Toluol	9	0,27	0,245—0,310
5. Polystyrol	Methyl-äthylketon	2	0,29	0,288—0,300

Mittelwert aus Reihe 2—5: $K_\eta = 0,28$

¹⁾ Vgl. H. Staudinger u. O. Nuss, J. prakt. Chem. [2] 157, 284 (1941).

²⁾ E. Husemann u. G. V. Schulz, a. a. O.

Rechnet man mit diesem aus sämtlichen Messungen erhaltenen Mittelwert noch einmal die Z_η -Werte nach Gleichung (3) aus, wie es in der 5. Spalte der Tab. 1, 3, 5, 7 und 10 geschehen ist, so zeigt sich, daß man gegenüber der Auswertung mit Hilfe des für jede einzelne Reihe ermittelten K_η -Wertes kaum eine Abweichung erhält. Man gewinnt also aus den bisherigen Messungen bereits eine Konstante, mit der man für eine erhebliche Anzahl von Stoffen aus η_{sp} -Werten die Viscositätszahl mit genügender Genauigkeit ausrechnen kann. Setzt man den Zahlenwert ein, so erhält man aus (3)

$$(4) \quad Z_\eta = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + 0,28 \eta_{sp}}$$

Diese Gleichung läßt sich bei den bisher untersuchten Stoffen bis zu spezifischen Viscositäten von 1,5 allgemein verwenden, wodurch eine große Vereinfachung in der Praxis der Bestimmung von Viscositätszahlen erreicht ist.

Bemerkenswert ist eine Folgerung, die sich unmittelbar aus Gleichung (4) ergibt. Der Korrekturfaktor $(1 + 0,28 \eta_{sp})$ ist nur von der spezifischen Viscosität der Lösung, jedoch nicht von der Art der Substanz und des Lösungsmittels oder dem Molekulargewicht abhängig. Beispielsweise beträgt die Korrektur bei $\eta_{sp} = 0,1$ immer $2,8\%$, bei $\eta_{sp} = 1$ dann 28% usw. Aus Abb. 1 ist der Korrekturfaktor unmittelbar abzulesen.

Für eine genauere Diskussion der hier behandelten Fragen ist noch zu berücksichtigen, daß die Viscositätszahl in zweifacher Weise ein Grenzwert ist, nämlich im Hinblick auf die Konzentration und das Geschwindigkeitsgefälle G :

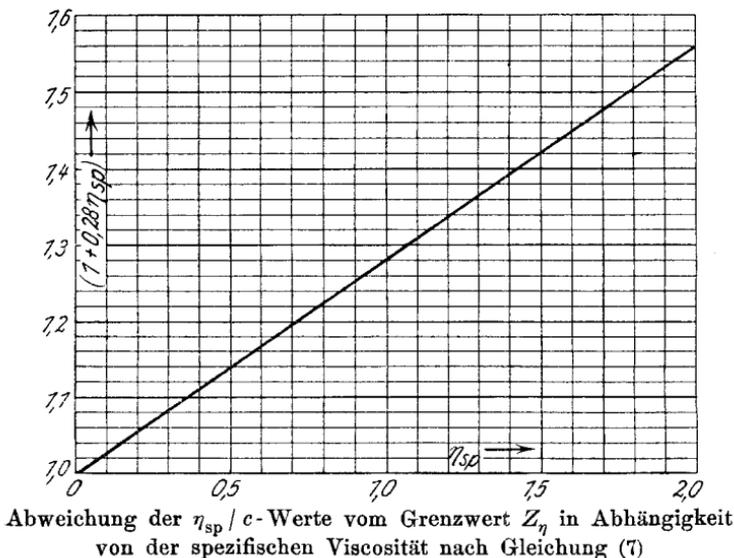
$$(5) \quad Z_\eta \stackrel{!!!}{=} \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ G \rightarrow 0}} (\eta_{sp}/c).$$

Aus den ausgedehnten Untersuchungen Staudingers¹⁾ geht hervor, daß im allgemeinen der Wert η_{sp}/c bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 1000 sec^{-1} dem Grenzwert für $G = 0$ hinreichend nahe liegt. Daher werden, wie schon früher ausgeführt wurde²⁾, Viscosimeter verwendet, in denen etwa $G = 10^3$ ist. Bei den höchstmolekularen Produkten können jedoch bei diesem Geschwindigkeitsgefälle bereits Fehler bis zu 10% auftreten. Der scheinbare Gang im K_η -Wert mit dem Molekulargewicht

¹⁾ H. Staudinger, Die hochmol. organ. Verbb. S. 188, 426, 470; u. M. Sorkin, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1993 (1937).

²⁾ G. V. Schulz, Z. Elektrochem. 43, 479 (1937).

(z. B. bei den Polystyrolen) könnte auf derartige Erscheinungen zurückgeführt werden. Auch bei höheren Konzentrationen werden die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz größer. Dies wird aber bei den hier durchgeführten Messungen dadurch ausgeglichen, daß alle Konzentrationen im gleichen Viscosimeter durchgemessen wurden. In dem Maße wie bei wachsender Konzentration die Durchflußzeit kleiner wird, nimmt dann auch das Geschwindigkeitsgefälle ab, so daß ein automatischer Ausgleich dieses Fehlers eintritt.



b) Theoretische Überlegungen

Selten ist eine Erscheinung mit solcher Ausführlichkeit untersucht worden wie der Anstieg der Viscosität kolloider Lösungen mit der Konzentration¹⁾. Das Ziel der Bearbeiter war es meistens, auf Grund der Messungen eine Gleichung zu finden, welche mit möglichst wenigen empirischen Stoffkonstanten einen möglichst großen Konzentrationsbereich erfaßt. Trotz beachtlicher Teilerfolge²⁾ sind wir heute noch recht weit von

¹⁾ Vgl. W. Philippoff, Viscosität der Kolloide, Leipzig 1942.

²⁾ Besonders bemerkenswert sind die Versuche, eine einkonstantige Gleichung zu finden. Vgl. H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) **171**, 129 (1934); K. Hess u. W. Philippoff, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 639 (1937); H. L. Bredée u. J. de Booy, Kolloid-Z. **79**, 31, 42 (1937).

diesem Ziel entfernt. Zur vollständigen Erfassung der Zusammenhänge wäre vor allem auch eine mathematische Behandlung der Wechselwirkung der gelösten Teilchen auf hydrodynamischer Grundlage notwendig, die wegen der Kompliziertheit des Problems bis heute noch nicht durchgeführt werden konnte.

Die Schwierigkeit liegt neben anderem darin, daß die gegenseitige Beeinflussung der Teilchen auf einer Reihe recht verschiedenartiger Effekte beruhen kann¹⁾. In den nichtpolaren Systemen, die in vorliegender Arbeit untersucht sind, kommen hierfür neben der rein hydrodynamischen Wechselwirkung langgestreckter Teilchen²⁾ noch Solvatations-, Assoziations- und Richteffekte der gelösten Moleküle hinzu, welche besonders in den höheren Konzentrationen von Einfluß sein können.

Es erscheint uns daher als lohnend, im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen, die darauf ausgingen, einen möglichst großen Konzentrationsbereich zu erfassen, zunächst einmal den Bereich kleiner Konzentrationen genau zu untersuchen. In diesem Bereich besteht die Aussicht, daß die rein hydrodynamische Wechselwirkung überwiegt, so daß die anderen oben genannten Effekte vernachlässigt werden können³⁾.

Stellt man die Konzentrationsabhängigkeit durch Gleichung(3) dar, so äußert sich die gegenseitige Wechselwirkung der Teilchen in der Konstanten K_η . Allgemeingültigkeit dieser Konstanten würde bedeuten, daß zwei verschiedenartige Effekte, nämlich die Erhöhung der Viscosität der Lösung über die des Lösungsmittels durch jedes einzelne Teilchen, sowie die zusätzliche Viscositäts-erhöhung durch die gegenseitige Störung der Teilchen, von einer und derselben Stoffeigenschaft abhängen, die durch die Stoffkonstante Z_η gemessen wird. Im Bereich geringer Konzentrationen ergibt sich also ein besonders einfaches Verhalten, ein Befund, der für spätere hydrodynamische Berechnungen eine experimentelle Grundlage geben kann.

¹⁾ W. Philippoff, a. a. O., S. 176.

²⁾ Auf die Bedeutung dieses Effektes hat besonders H. Staudinger hingewiesen; vgl. Die hochmol. organ. Verbindungen, Berlin 1942.

³⁾ Daß Assoziation der Makromoleküle in guten Lösungsmitteln nicht in merklichem Ausmaß vorkommt, geht aus Messungen der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes hervor. Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 180, 1 (1937).

Es sei noch auf einen Zusammenhang von Gleichung (3) mit einer früher veröffentlichten Gleichung eingegangen, auf den kürzlich Bredée¹⁾ aufmerksam machte. Eine einfache Umformung von Gleichung (3) ergibt

$$\eta_{sp} - Z_{\eta} c K_{\eta} \eta_{sp} = Z_{\eta} c,$$

$$(6) \quad \eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{Z_{\eta} c}{1 - Z_{\eta} c K_{\eta}}.$$

Vor längerer Zeit veröffentlichten Fikentscher und Mark²⁾ folgende Gleichung für die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität

$$(7) \quad \eta_r - 1 = a \frac{bc}{1 - bc}.$$

Man sieht, daß Übereinstimmung zwischen (6) und (7) besteht, wenn man

$$(8) \quad Z_{\eta} = ab$$

und

$$(9) \quad K_{\eta} = \frac{1}{a}$$

setzt.

Fikentscher und Mark leiteten ihre Gleichung unter der Voraussetzung ab, daß b das Solvatationsvolumen der gelösten Substanz und a der Faktor 2,5 aus der Einsteinschen Viscositätsgleichung ist. Die spätere Entwicklung des Gebietes zeigte, daß diese Interpretation der Gleichung nicht zutrifft. Zur Zeit ist überhaupt eine sichere und qualitativ begründete Diskussion empirischer Viscositäts-Konzentrationsgleichungen nicht durchführbar, weil die hydrodynamischen Grundlagen fehlen. Interessant ist aber der Befund, daß sich für den „Einsteinschen“ Faktor a aus unseren Messungen nach (9) $1/0,28 = 3,6$ ergibt, ein Wert, der, wie sich zeigte, ziemlich allgemeingültig ist und nicht sehr stark von 2,5 abweicht.

Qualitativ ist es einleuchtend, daß die gegenseitige Störung der Teilchen, die zum Anstieg der Größe η_{sp}/c führt, durch einen Volumfaktor hervorgerufen wird. Dies ist erstmals von

¹⁾ H. L. Bredée, J. prakt. Chem. [2] 159, 146 (1941); vgl. dazu G. V. Schulz und F. Blaschke, ebenda S. 153.

²⁾ H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Z. 49, 135 (1929).

Staudinger¹⁾ richtig erkannt worden, der den Anstieg auf eine gegenseitige mechanische Störung der gelösten Moleküle zurückführte. Die Größe der Störung hängt vom Wirkungsbereich der Moleküle ab, den Staudinger gleich einem flachen Zylinder mit der Länge der Teilchen als Durchmesser und ihrer Dicke als Höhe ansetzt. Das Auftreten einer solchen Volumengröße ist so zu verstehen, daß die Moleküle durch das Geschwindigkeitsgefälle in eine rotierende Bewegung versetzt werden, und das die gegenseitige Störung dann einsetzt, wenn den Molekülen für ihre Rotation nicht mehr genügend Raum zur Verfügung steht.

Schließlich sei noch auf den Begriff der Grenzkonzentration eingegangen, der von den verschiedenen Autoren nicht ganz einheitlich verwendet wird. Nach Staudinger ist die Grenzkonzentration diejenige Konzentration, bei welcher der Zustand der Sollösung in den der Gellösung übergeht. Das tritt dann ein, wenn die Summe der Wirkungsbereiche aller Moleküle gleich dem Gesamtvolumen der Lösung ist.

Von anderen Autoren wird die Grenzkonzentration dadurch definiert, daß unterhalb derselben η_{sp} linear von c abhängt, oberhalb jedoch stärker als linear ansteigt²⁾. Für die meisten Eigenschaften binärer Systeme läßt sich ein derartiger Grenzwert angeben, welcher jedoch immer noch etwas von der Genauigkeit der Messung abhängt³⁾. Die praktische Bedeutung der Grenzkonzentration liegt darin, daß man einen unterhalb von ihr gemessenen η_{sp}/c -Wert als innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmend mit Z_η ansehen kann. Bei den bisherigen Messungen ergab sich als Regel, daß bis zur spezifischen Viscosität von 0,1 genügende Konstanz von η_{sp}/c vorlag³⁾. Die hier mitgeteilten Meßergebnisse bei kleinen Konzentrationen zeigen indessen, daß der Begriff der Grenzkonzentration (bzw. Grenzviscosität) eine Idealisierung enthält, die gegenüber genauen Messungen

¹⁾ H. Staudinger, Z. physik. Chem. (A) 153, 391 (1930); Die hochmol. organ. Verbindungen, 1932.

²⁾ W. Philippoff, a. a. O., S. 176.

³⁾ H. Staudinger, a. a. O. Auf Grund der hier vorgelegten Meßergebnisse liegt bei $\eta_{sp} = 0,1$ der η_{sp}/c -Wert um 2,8% höher als der Grenzwert Z_η . Bei vielen Untersuchungen, insbesondere bei technischen Fragestellungen, wird dieser Fehler zu vernachlässigen sein.

nicht aufrecht erhalten werden kann. Auch bei den kleinsten bisher bestimmten Viscositäten ist ein Anstieg der η_{sp}/c -Werte mit der Konzentration zu beobachten. Will man den durch (1) definierten Limeswert ermitteln, so ist es daher exakter, ihn aus dem bei einer beliebigen Konzentration gemessenen η_{sp}/c -Wert nach einer den Viscositätsanstieg berücksichtigenden Gleichung auszurechnen, wie es in dieser Arbeit geschehen ist. Hierbei ergibt sich noch der Vorteil, daß man die Messung bei höherer Konzentration vornehmen kann, was eine weitere Verbesserung der Genauigkeit zur Folge hat.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg begonnen und im Institut für physikalische Chemie der Universität Rostock zu Ende geführt.