

Viskosität und Molekulargewicht makromolekularer Lösungen.

Von

H. Mark, korr. M. d. Österr. Akad. d. Wiss.

Institute of Polymer Research; Polytechnic Institute of Brooklyn,
Brooklyn, N. Y.

(Eingelangt am 19. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

1. Einleitung.

Eine der auffallendsten Erscheinungen lyopniler kolloidaler Lösungen ist ihre hohe Viskosität, die in mannigfaltigen Beziehungen zur Struktur der dispersen Phase steht. Während die Viskosität von Elektrokolloiden durch *Wolfgang Pauli* und seine Schule Förderung und Entwicklung fand, vollzog sich auf dem Gebiete der organischen Kolloide eine interessante Verknüpfung zwischen Viskosität und Molekulargewicht, die in den letzten zwei Jahren einen gewissen Abschluß fand, dessen kurzer Darstellung der vorliegende Beitrag gewidmet ist.

2. Empirische Beziehungen.

*Berl*¹ und *Biltz*² haben früh erkannt, daß zwischen dem Molekulargewicht eines Hochpolymeren und der Viskosität seiner Lösungen eine Beziehung in dem Sinne besteht, daß eine Vergrößerung des ersteren auch eine Erhöhung *der letzteren* zur Folge hat.

Diese ersten qualitativen Anzeichen für die Existenz einer allgemeinen Beziehung zwischen Viskosität und Molekulargewicht makromolekularer Lösungen wurden später von *Staudinger*³ in mehrfacher Hinsicht ver-

¹ *E. Berl*, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 5, 82 (1910).

² *W. Biltz*, Z. physik. Chem. 73, 481 (1910); 83, 625, 683 (1913); 91, 705 (1916).

³ *H. Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, S. 60. Berlin: Springer-Verlag. 1930.

schärft und ausgebaut. Erstens wies dieser Autor darauf hin, daß es nicht die Viskosität einer hochpolymeren Lösung selbst ist, welche in einfachen Beziehungen zum Molekulargewicht steht, sondern vielmehr die *relative Viskositätszunahme*, die das Lösungsmittel durch die Anwesenheit der gelösten makromolekularen Substanz erfährt. Diese Größe wurde *spezifische Viskositätszunahme* genannt; sie ist gegeben durch

$$\eta_{sp} = \eta_c - \eta_0/\eta_0 = \eta_r - 1. \quad (1)$$

η_0 = Viskosität des reinen Lösungsmittels; η_c = Viskosität einer Lösung von der Konzentration c ; η_r = relative Viskosität; η_{sp} = spezifische Viskosität.

Ferner betonte *Staudinger*, daß man einfache Verhältnisse nur in verdünnten Lösungen erwarten könne und empfahl, alle einschlägigen Messungen im Bereiche kleiner Konzentrationen vorzunehmen. Schließlich zeigte er durch zahlreiche Beobachtungen, daß im Gebiete verdünnter Lösungen die spezifische Viskosität in gewissen Fällen proportional dem Molekulargewicht und der Konzentration der gelösten Substanz ist:

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

Wenn diese *Staudingersche Gleichung* auch später nur als ein Spezialfall einer allgemeinen Beziehung erkannt wurde, so hat ihre Formulierung und Prüfung doch der Entwicklung unseres Verständnisses auf diesem Gebiete in wesentlicher Weise geholfen.

Zu einem gewissen Abschluß gelangte die Formulierung und Definierung der maßgebenden Größen bei Viskositätsmessungen dieser Art durch *Kuhn*⁴, *Kraemer*⁵, *Huggins*⁶ und *Flory*⁷. Sie fanden, daß die spezifische Viskositätszunahme makromolekularer Lösungen selbst im sehr verdünnten Gebiet nicht eine *lineare*, sondern eine *quadratische* Funktion der Konzentration ist und schlugen daher vor, die Größe

$$\eta_{sp}/c = \eta_{red}$$

besonders ins Auge zu fassen, welche *reduzierte Viskositätszunahme* genannt wurde. Sie ist nunmehr über einen Bereich von 0,1 bis zu 1,0% eine *lineare* Funktion der Konzentration und kann daher als

$$\eta_{red} = A + B \cdot c \quad (3)$$

geschrieben werden. Die Werte der beiden Konstanten A und B können leicht aus mehreren (vier oder fünf) Messungen von η_c durch lineare Extrapolation ermittelt werden. A ist der Grenzwert der reduzierten Viskosität für *unendliche* Verdünnung; er wird *Viskositätszahl* genannt⁸.

⁴ *W. Kuhn*, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934); **76**, 258 (1936).

⁵ *E. O. Kraemer* und *W. D. Lansing*, J. Phys. Chem. **39**, 153 (1935).

⁶ *M. L. Huggins*, J. appl. Physics **10**, 700 (1939); **14**, 246 (1943).

⁷ *P. J. Flory*, J. chem. Physics **11**, 521 (1943).

⁸ Die englische Bezeichnung „intrinsic viscosity“ ist nicht besonders

Es ist üblich, alle jene Viskositätsmessungen, die nach Gl. (3) ausgewertet werden sollen, im Bereiche unter 0,5% Konzentration durchzuführen, wobei c meist in Gramm Gelöstes pro 100 ml Lösung ausgedrückt wird.

Alle gegenwärtige Erfahrung deutet darauf hin, daß die Viskositätszahl A eine Größe ist, die leicht experimentell bestimmt werden kann und gleichzeitig auch für eine theoretische Analyse geeignet ist; ihre Beziehung zum Molekulargewicht der gelösten polymeren Substanz ist daher von besonderem Interesse.

Im Sinne der obigen Ausführungen nimmt die *Staudinger*-Gleichung die Form an:

$$A = K M. \quad (4)$$

Theoretische Überlegungen, genauere Messungen der Viskosität von Lösungen bekannten Molekulargewichtes und besonders Messungen mit fraktionierten Hochpolymeren führten aber *Houwink*⁹, *Kuhn*⁴ und *Mark*¹⁰ bald zu der Überzeugung, daß (4) nur als Spezialfall einer allgemeinen Beziehung

$$A = K M^a \quad (5)$$

aufzufassen sei, daß man also die *beiden* Größen K und a benötigt, um eine wirklich gültige Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht herzustellen. Beide Größen hängen von der Temperatur und von der Natur des Lösungsmittels, aber nicht mehr von der Konzentration und von dem Molekulargewicht ab. Es sei hier bemerkt, daß neuerlich Messungen an fraktionierten Präparaten von Celluloseacetat, Polystyrol und Polyisobutylene, die sich über ein sehr weites Gebiet von M erstrecken, darauf hindeuten, daß der Exponent „ a “ nicht gänzlich vom Molekulargewicht unabhängig ist, sondern mit zunehmendem Molekulargewicht langsam abnimmt. Wir wollen uns in diesem Beitrag jedoch im wesentlichen auf jenes (immer noch ziemlich große) Gebiet von M -Werten beschränken, in dem „ a “ eine konstante Größe hat, und gehen daher nun zur Frage der theoretischen Ableitung der Beziehung (5) über.

3. Theoretische Analyse der Viskositätszahl.

Alle Bemühungen einer theoretischen Analyse der Viskosität von Lösungen gehen auf eine Arbeit von *Einstein*¹¹ zurück, in der die Viskositäts-erhöhung berechnet wurde, welche von starren suspendierten

glücklich gewählt, weil sie den Eindruck erweckt, als ob A eine Viskosität wäre. In Wirklichkeit hat A die Dimension einer reziproken Konzentration und stellt jenes hydrodynamisch wirksame Volumen dar, welches ein Gramm der gelösten Substanz in der Lösung einnimmt.

⁹ *R. Houwink*, J. prakt. Chem. **157**, 15 (1940).

¹⁰ *H. Mark*, Der feste Körper, S. 103. Leipzig: Hirzel. 1938.

¹¹ *A. Einstein*, Ann. Physik (4), **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).

Kugeln in einer Flüssigkeit hervorgebracht wird, wenn die Kugeln groß gegen die Flüssigkeitsmoleküle und klein gegen die Dimensionen der Apparatur sind und wenn die Suspension so verdünnt ist, daß man von gegenseitigen Störungen der Teilchen absehen kann. *Einstein* fand, daß unter diesen Voraussetzungen die spezifische Viskositätserhöhung durch die Gleichung

$$\eta_{sp} = 2,5 \cdot c_v = 2,5 \cdot v/V \quad (6)$$

gegeben ist, wobei c_v die Volumkonzentration der Suspension darstellt. Der Koeffizient 2,5 ist ein *hydrodynamischer Faktor*, der im wesentlichen zum Ausdruck bringt, daß die Reibung an der Oberfläche aller Kugeln der Strömung der Flüssigkeit ein Hindernis entgegengesetzt, das 2,5mal ihrem Gesamtvolumen gleichkommt. Das zunächst befremdlich erscheinende Ergebnis, daß die Viskositätserhöhung nur vom Gesamtvolumen v der dispersen Phase und nicht von der Größe der individuellen Teilchen abhängt, ist experimentell von mehreren Autoren, zuletzt besonders von *Eirich*¹² bestätigt worden, der auch mit großer Genauigkeit den Wert 2,5 für den hydrodynamischen Oberflächen-Reibungsfaktor festlegte. Zum besseren Vergleich mit den empirischen Gleichungen des letzten Paragraphen wollen wir c_v in die konventionelle Konzentration c umrechnen und gleichzeitig auf der linken Seite die Viskositätszahl A an Stelle der spezifischen Viskositätserhöhung setzen. Auf diese Weise erhalten wir:

$$A = 0,025 \cdot 4 \pi R^3/3 \cdot 1/M, \quad (7)$$

wobei R den Radius und M die Masse der suspendierten Kugeln mißt. Gl. (7) bringt klar zum Ausdruck, daß A die Dimension einer reziproken Konzentration besitzt und daß der hydrodynamische Koeffizient 2,5 eine dimensionslose Zahl ist, wie er es nach Gl. (6) sein muß. Gleichzeitig läßt Gl. (7) erkennen, daß die Viskositätszahl als aus drei Faktoren bestehend angesehen werden kann, nämlich aus:

1. einem hydrodynamischen Reibungsfaktor;
2. einem Faktor, der das Volumen der dispergierten Teilchen enthält;
3. einem Faktor, der ihr reziprokes Gewicht beinhaltet.

Die Zerlegung von A in diese drei Faktoren wird später die Beschreibung der neueren Entwicklung auf diesem Gebiete erleichtern. Eine solche Entwicklung ist nämlich offensichtlich notwendig, weil die *Einsteinsche* Gleichung in zwei Hinsichten das Verhalten typisch makromolekularer Lösungen nicht richtig wiederzugeben vermag.

1. Nach ihr sollten die Viskositätszahlen aller Lösungen von der Größenordnung 0,025 sein, während die A -Werte hochpolymerer Lösungen im allgemeinen zwischen 0,2 und 4,0 liegen und in manchen Fällen Werte bis 20 und 25 erreicht haben.

¹² *Eirich*, Kolloid-Z. **74**, 276 (1936); **81**, 7 (1937).

2. Da das Gewicht M der suspendierten Kugeln proportional dem Kubus des Radius R ansteigt, ist nach (7) die Viskositätszahl A vom Molekulargewicht unabhängig. Dies widerspricht der empirisch gefundenen Beziehung (5), nach welcher der Exponent „ a “ Werte zwischen 0,50 und 1,4 annehmen kann (vgl. Tabelle 3).

Die Bestrebungen, Gl. (7) an die empirische Beziehung (5) anzugleichen, werden offenbar der Tatsache Rechnung tragen müssen, daß gelöste Makromoleküle nicht mit starren Kugeln von hoher Volumdichte identifiziert werden können und daß daher die beiden Faktoren 2,5 und $4\pi R^3/3$ modifiziert werden müssen. Den ersten Schritt in dieser Richtung unternahm *W. Kuhn*⁴, indem er den Volumfaktor einer genaueren Analyse unterzog und eine Modifikation vorschlug, die von einer kompakten Kugel zu einem lockeren Knäuel führte. Das Versagen der *Einsteinschen* Gleichung im Gebiete kettenförmiger Makromoleküle ist ja nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, welcher großer Unterschied zwischen einem dispergierten Schwefelteilchen oder Öltröpfchen und einem in Lösung befindlichen Kautschuk- oder Polyisobutylenelement besteht. Die erstgenannten Teilchen sind dichtgepackte, kugelförmige Gebilde, welche das spezifische Gewicht des reinen Schwefels oder Öles haben und um die das Lösungsmittel herumfließen muß, ohne in ihr Inneres eindringen zu können, wenn sie sich in einer Flüssigkeit bewegen. Gelöste Makromoleküle hingegen dürften in vielen Fällen besser als lose rundliche Knäuel regellos gefalteter Kettenmoleküle angesehen werden, die im Laufe ihrer ungleichmäßigen Rotation in einer strömenden Flüssigkeit ein im wesentlichen kugelförmiges Volumen überstreichen, das viel größer ist als das Eigenvolumen jenes dünnen, molekularen Fadens, der das Rückgrat des Knäuels bildet. Wohlbekannte statistische Betrachtungen¹³ führen zu dem Ergebnis, daß der Radius dieses als Kugel gedachten überstrichenen Volumens proportional \sqrt{M} , das heißt der Quadratwurzel des Molekulargewichtes gesetzt werden kann, wobei der Proportionalitätsfaktor von der Biegsamkeit der Hauptkette, von der Gegenwart von Verzweigungsstellen und Substituenten, sowie endlich auch vom Lösungsmittel und von der Temperatur, jedoch nicht mehr von der Gesamtlänge der Kette, das heißt vom Molekulargewicht abhängt. Fassen wir all die genannten Einflüsse in einem Faktor F zusammen, der die statistische Faltbarkeit der betrachteten Makromoleküle in einem gegebenen Lösungsmittel bei gegebener Temperatur charakterisiert, so können wir für den effektiven Radius der den Viskositätszuwachs erzeugenden Kugeln setzen:

$$R_e = F\sqrt{M}. \quad (8)$$

¹³ Vgl. *E. Guth* und *H. Mark*, *Mh. Chem.* **65**, 93 (1935); sowie *W. Kuhn*, *Anm.* 4.

W. Kuhn, der die hier kurz angedeuteten Verhältnisse in einer Reihe wichtiger Veröffentlichungen ausführlich besprochen hat, führte nun R_e in Gl. (7) an Stelle von R ein und erhielt

$$\begin{aligned} A &= 0,025 \cdot 4 \pi R_e^3 / 3 \cdot 1/M \\ &= 0,025 \cdot 4 \pi / 3 \cdot F^3 \cdot M^{1/2}. \end{aligned} \quad (9)$$

Je nach der Biegsamkeit der Kettenmoleküle nimmt R_e Werte an, die fünf- bis zehnmal so groß sind als die entsprechenden Werte von R . Dies macht das effektive überstrichene Volumen 100- bis 1000mal größer als früher und gibt für die Viskositätszahl Werte zwischen 2,5 und 25, was mit den Beobachtungen gut übereinstimmt. Die *Kuhnsche* Einführung von R_e anstatt R bringt daher zwei wichtige Verbesserungen der Theorie:

1. Die Viskositätszahl bekommt die vom Experiment geforderte Größenordnung und

2. die Viskositätszahl wird abhängig vom Molekulargewicht.

Noch nicht völlig befriedigend ist allerdings die Art dieser Abhängigkeit, indem die *Kuhnsche* Rechnung $M^{1/2}$ ergibt, während experimentell für den Exponenten „ a “ Werte zwischen 0,5 und 1,4 gefunden wurden. Den Ausgangspunkt für die Weiterentwicklung der Theorie, die durch *Kramers*¹⁴, *Kirkwood*¹⁵, *Debye*¹⁶, *Brinkman*¹⁷ und *W. Kuhn*¹⁸ selbst erfolgte, bildete die Erkenntnis, daß die Ersetzung von R durch R_e , die von Gl. (6) zu Gl. (7) führt, nur den Volumsfaktor betrifft und den hydrodynamischen Faktor 0,025 unverändert von der *Einstein*-Theorie fester starrer Kugeln übernimmt. Dieser Faktor beschreibt, wie schon erwähnt, die Verwandlung mechanischer Strömungsenergie in Wärme infolge der Reibung, die an den einzelnen Oberflächenelementen der von der Strömung mitgeführten Kugel stattfindet. Er ist offenbar völlig am Platze, wenn das Lösungsmittel nicht in die Teilchen eindringen kann; aber es ist von vorneherein zu erwarten, daß beim Vorliegen eines losen Knäuels Reibung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Molekül nicht nur an der Oberfläche der überstrichenen Kugel mit dem Radius R_e , sondern auch in ihrem Innern mit den verschiedenen gefalteten Segmenten der langen Kette stattfindet. Für ein solches „völlig durchspültes“ Knäuel kann daher der *Einsteinsche* Faktor 0,025 nicht einfach übernommen, sondern muß durch einen neuen hydrodynamischen Faktor ersetzt werden, welcher der Energiezerstreuung im Innern des mit-

¹⁴ *H. A. Kramers*, J. chem. Physics **14**, 415 (1946).

¹⁵ *G. J. Kirkwood*, J. chem. Physics **14**, 180, 347 (1946).

¹⁶ *P. Debye*, J. chem. Physics **14**, 636 (1946).

¹⁷ *A. C. Brinkman*, Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch. Amsterdam **50**, Nr. 6 (1947).

¹⁸ *W. Kuhn* und *H. Kuhn*, Helv. chim. Acta **26**, 1394 (1943).

geführten Knäuels Rechnung trägt. Dieser Schritt ist von den vorher genannten Autoren durchgeführt worden. Im Falle völliger Durchspülung und gänzlicher Regellosigkeit des Knäuels erhält man an Stelle von 0,025 eine *hydrodynamische Funktion* Φ , die von der Biegsamkeit der Makromoleküle abhängt und proportional der Quadratwurzel des Molekulargewichtes ansteigt. An Stelle von (9) können wir nun schreiben:

$$A = \Phi \cdot 4\pi/3 \cdot F^3 \cdot M. \quad (10)$$

Die vereinigten Faktoren $4\pi/3 \cdot \Phi \cdot F^3$ hängen wieder von der inneren Beweglichkeit der Makromoleküle, vom Lösungsmittel und von der Temperatur, nicht aber mehr vom Molekulargewicht ab. Die Abhängigkeit von diesem ist eine direkte Proportionalität, was der *Staudingerschen* Gleichung entspricht, aber der vom Experiment geforderten Beziehung (5) nicht besser Genüge tut, als die *Kuhnsche* Gleichung (9). Offenbar ist die Theorie in der bisher geschilderten Form noch nicht elastisch genug, um einen von System zu System veränderlichen Exponenten „ a “ wiederzugeben. Eine Erweiterung in dieser Richtung wurde aber unlängst in etwas verschiedener Weise von drei Seiten in Angriff genommen:

Debye und *Bueche*¹⁹ nahmen eine Veränderung der *hydrodynamischen Funktion* Φ in dem Sinne vor, daß sie auch eine nur *teilweise* Durchspülung der molekularen Knäuel in Betracht zogen.

*Flory*²⁰ und *Hermans*²¹ berücksichtigten, daß bei höherem Molekulargewicht der effektive Radius der Molekülknäuel durch die Volumbeanspruchung der einzelnen Segmente eine Vergrößerung erfährt und modifizierten den *Volumsfaktor* $4\pi/3 \cdot R^3$.

Kirkwood und *Riseman*²² endlich unterzogen das ganze Problem einer tiefgreifenden Analyse und gelangten zu sehr allgemeinen Formeln, in denen die einfache Trennung in hydrodynamische und molekulare Beiträge nicht mehr beibehalten wird und die einen hohen Grad von Anpassungsfähigkeit besitzen, ohne neue empirische Konstanten einzuführen.

Debye und *Bueche*¹⁹ machen darauf aufmerksam, daß die effektive Dichte eines von der Flüssigkeit mitgeführten Molekülknäuels im Zentrum am größten sein und nach der Oberfläche zu allmählich abnehmen wird; sie folgern daraus, daß das Lösungsmittel das mitgeführte Teilchen nicht überall gleichmäßig, sondern an der Oberfläche völlig, im Innern aber immer weniger durchspülen wird. Man kann daher eine Länge L definieren, die angibt, bis zu welcher Tiefe die Flüssigkeit frei in das von ihr mitgeführte Teilchen eindringen kann. Das Verhältnis des effektiven

¹⁹ *P. Debye* und *A. M. Bueche*, *J. chem. Physics* **16**, 573 (1948).

²⁰ *P. J. Flory*, *J. chem. Physics* **17**, 303 (1949).

²¹ *J. J. Hermans*, im Erscheinen begriffen.

²² *J. G. Kirkwood* und *J. Riseman*, *J. chem. Physics* **16**, 565 (1948).

Radius R_e zu L wurde das *Abschirmungsverhältnis* genannt; seine Größe ist von der Natur des Molekülknäuels und des Lösungsmittels abhängig und stellt uns jenen zweiten Parameter zur Verfügung, der für die Angleichung an die zweikonstantige Formel (5) nötig ist. Nennen wir das Abschirmungsverhältnis $R_e/L = \sigma$, so kann das Ergebnis der Analyse von *Debye* und *Bueche* im Anschluß an die früheren Gleichungen geschrieben werden:

$$A = \Phi(\sigma) \cdot 4\pi R_e^3/3 \cdot 1/M, \quad (11)$$

wobei die neue hydrodynamische Funktion $\Phi(\sigma)$ durch

$$\Phi(\sigma) = (1 + 3/\sigma^2 - 3/\sigma \coth \sigma) / [1 + 10\sigma^2 \cdot (1 + 3/\sigma^2) - 3/\sigma \cdot \coth \sigma] \quad (12)$$

gegeben ist. Für schwache Abschirmung, das heißt für kleine Werte von σ (große Eindringungstiefe L) kann $\Phi(\sigma)$ angenähert werden durch

$$\Phi(\sigma) = \sigma^2/10 \cdot (1 - 2/35 \cdot \sigma^2 + \dots). \quad (13)$$

Setzt man dies in (11) ein, so erhält man eine Beziehung, die sich von Gl. (10) nur durch einen numerischen Faktor unterscheidet und Proportionalität von A mit $M^{1,0}$ ergibt. Dies ist der bereits besprochene Grenzfall, der von *Brinkman*, *Debye*, *Hermans*, *Kirkwood*, *Kramers* und *Kuhn* behandelt wurde (vgl. S. 145). Für große Werte von σ , das heißt für geringe Eindringungstiefe und daher starke Abschirmung kann $\Phi(\sigma)$ ersetzt werden durch

$$\Phi(\sigma) = 5/2 (1 - 3/\sigma + \dots). \quad (14)$$

Einsetzen in (11) ergibt jetzt

$$A = 0,025 \cdot 4\pi R_e^3/3 \cdot 1/M.$$

Das ist nichts anderes als die *Einsteinsche* Gleichung mit der *Kuhnschen* Verbesserung, die offenbar bei sehr dichter Packung der Molekülknäuel, das heißt bei *sehr* starker Abschirmung, als zweiter Grenzfall herauskommen muß und die Proportionalität von A mit $M^{0,5}$ ergibt. Die *Debye-Buechesche* Theorie bringt also zum Ausdruck, daß die Viskositätszahl frei durchspülter Makromoleküle proportional $M^{1,0}$ sein und daß der Exponent „ a “ allmählich beim Übergang zu höheren Molekulargewichten von 1,0 zu 0,5 herabsinken soll. Tabelle 1 gibt einige Werte von $\Phi(\sigma)$ und „ a “ für verschiedene Abschirmungsverhältnisse.

Die *Debye-Bueche-Rechnung* zielt auf eine Verbesserung der hydrodynamischen Strömungsfunktion hin und erreicht einen veränderlichen Exponent durch Einführung der plausiblen Annahme teilweiser Durchspülung.

Auf ganz anderem Wege hat neuerdings *Flory*²⁰ die von der Erfahrung geforderte Veränderlichkeit des Exponenten „ a “ zum Ausdruck gebracht und durch eingehende Messungen an Polyisobutylen ge-

prüft²³. Er weist zunächst darauf hin, daß für *biegsame* Kettenmoleküle in mäßig guten Lösungsmitteln die „ a “-Werte der Gl. (5) in dem verhältnismäßig engen Bereich zwischen 0,6 und 0,8 liegen und daß diese Werte für den Exponenten in einfacher Weise erreicht werden können, wenn man die *Debyesche* Gleichung (10) zugrunde legt und berücksichtigt,

Tabelle 1. $\Phi(\sigma)$ und „ a “ für verschiedene Werte von σ .

σ	$\Phi(\sigma)$	a
0	0	1,0
2	0,327	0,910
5	1,07	0,731
10	1,70	0,611
20	2,10	0,549
	2,50	0,500

daß die einzelnen Segmente des gefalteten Makromoleküls ein gewisses *Eigenvolumen* besitzen, welches die Lokalisierung späterer Teile des Moleküls einschränkt und daher, ähnlich wie bei der *van der Waalsschen* Volumskorrektur b , ein *Anschwellen* des von dem Molekülknäuel beanspruchten Volumens zur Folge hat. *Flory* führt diesen Effekt in Gl. (11) mit Hilfe eines *Expansionsfaktors* α ein:

$$A = \Phi \cdot 4 \pi R_e^3 / 3 \cdot \alpha^3 \cdot 1/M; \quad (15)$$

seine Korrektur bezieht sich also nicht, wie die von *Debye-Bueche* und *Kirkwood-Riseman*, auf die hydrodynamische Funktion Φ , die von den früheren Autoren einfach übernommen wird, sondern auf das effektive Volumen des geknäuelten Makromoleküls, dem an Stelle von R_e ein „expandierter“ Radius αR_e zugeschrieben wird. Den Hauptteil der Theorie bildet die Berechnung von α ; statistische Betrachtungen einer aus Segmenten von endlichem Volumen bestehenden Kette führen zu dem Ausdruck:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = C (1 - 2 B V / R T) \cdot M^{1/2}. \quad (16)$$

Hierin ist C eine Konstante, die für ein gegebenes Polymeres nur wenig vom Lösungsmittel, Temperatur und Molekulargewicht abhängt, B ist die osmotische Steigungskonstante, V das Molvolumen des Lösungsmittel und M das Molekulargewicht des Polymeren. Hat man nun z. B. mehrere Fraktionen eines Polymeren von bekanntem Molekulargewicht M in einem Lösungsmittel, für das V und B bekannt sind, und kennt man eine größere Zahl von A -Werten für diese Fraktionen bei mehreren Temperaturen, dann kann man die Gl. (15) und (16) für zwei zusammengehörige A - und M -Werte hinschreiben und für die beiden unbekanntes α und C lösen. Sind diese Parameter einmal für ein gegebenes System Lösungsmittel—Polymeres aus zwei Punkten bestimmt, dann verlangt die Theorie, daß auch alle anderen Punkte über den ganzen Molekulargewichts- und Temperaturbereich durch (15) und (16) richtig wiedergegeben werden. In der Tat ist es *Fox* und *Flory* gelungen, auf diese Weise die Viskositätszahlen von etwa 20 Polyisobutylfraktionen, die sich von $M = 1000$

²³ *T. G. Fox* und *P. J. Flory*, *J. Phys. Chem.* **53**, 197 (1949).

bis $M = 1\,500\,000$ erstreckten, im Temperaturbereich von -10°C bis $+90^\circ\text{C}$ in vier Lösungsmitteln in bemerkenswerter Weise wiederzugeben.

Die jüngste und wahrscheinlich tiefstgreifende Analyse der Viskositätszahl haben *Kirkwood* und *Riseman*^{15, 22} unternommen; sie konzentrieren ihre Bemühungen ebenso wie *Debye* und *Bueche* auf die Berechnung einer besseren hydrodynamischen Widerstandsfunktion eines losen Molekülknäuels mit dem effektiven Radius R_e und legen das Hauptgewicht auf die Berücksichtigung der gegenseitigen hydrodynamischen Beeinflussung benachbarter Kettenelemente.

Unter Verwendung von Methoden, die von *Hermans*, *Kramers* und *Kirkwood* ausgearbeitet wurden, gelangen sie zu folgendem Ausdruck für die Viskositätszahl:

$$A = F(M^{1/2} \lambda) \cdot 4 \pi R_e^3 / 3 \cdot 1/M. \quad (17)$$

Der Parameter λ enthält nur Größen, die vom Molekulargewicht und der Konzentration nicht mehr abhängen, wie: die Länge der statistischen Kettenelemente, die Viskosität des reinen Lösungsmittels usw.; die Funktion F bringt die Abhängigkeit der gegenseitigen Beeinflussung benachbarter Kettenelemente von ihrer eigenen Größe und vom Molekulargewicht zum Ausdruck; sie ist maßgebend für die Größe des Exponenten in Gl. (5). Tabelle 2 enthält einige Werte des Argumentes $x = M^{1/2} \cdot \lambda$ und die dazugehörigen Werte von $F(x)$ und „ a “.

Wie die Tabelle 2 zeigt, liefert die *Kirkwood-Risemansche* Theorie für „ a “ ebenso wie die *Debye-Buecheschen* Werte im Bereiche von 1,0 bis 0,5, wenn die Kettenlänge der untersuchten Makromoleküle ansteigt. Dies bedeutet eine Abwärtskrümmung der Kurve im $\log A - \log M$ -Diagramm im Gebiete größerer M -Werte. Solche Abweichungen von der Geraden sind in der Tat unlängst experimentell festgestellt worden²⁴, doch reicht zur Zeit weder die Zahl der gemessenen Punkte, noch die Genauigkeit jedes einzelnen dazu aus, um zwischen den beiden Theorien

zu entscheiden. Keine der hier kurz beschriebenen Theorien ist in der Lage, quantitativ das Vorkommen von Exponenten über Eins zu erklären, doch weisen alle in dieselbe Richtung für eine solche Erklärung. Wenn nämlich die Knäuelung der gelösten Makromoleküle nicht regellos ist, sondern wegen gewisser innerer Steifheit starke Abweichung von

Tabelle 2. $F(x)$ und „ a “ für verschiedene Werte von x .

x	$F(x)$	a
0	1,0	1,000
0,5	0,717	0,862
1,0	0,564	0,791
2,0	0,400	0,715
3,0	0,312	0,674
5,0	0,218	0,632
20,0	0,070	0,562
	0	0,500

²⁴ *W. J. Badgley* und *H. Mark*, *Frontiers in Chemistry*; Vol. VI; Interscience Publishing Company, New York 1948.

isotroper Kugelform zeigt, dann ist die *Einsteinsche* Rechnung als Ausgangspunkt nicht mehr geeignet und man muß die Mitführung eines Rotationsellipsoids und seine Durchströmung von der Flüssigkeit betrachten. Dies ist bisher noch nicht quantitativ durchgeführt worden, doch zeigen frühere Rechnungen mit stäbchenförmigen Teilchen, daß hierbei Werte des Exponenten zwischen 1,0 und 1,5 zu erwarten sind²⁵. Wahrscheinlich können in dieser Weise jene hohen „*a*“-Werte erklärt werden, die für Amylose und andere Polymere gefunden worden sind. Tabelle 3 stellt einige von ihnen mit einer Reihe anderer vielgebrauchter Werte für *K* und *a* zusammen.

Tabelle 3. Werte von *K* und *a* der Gl. (5) für verschiedene makromolekulare Lösungen.

System	Temperatur °C	<i>K</i>	<i>a</i>
Cellulose in Cuprammoniak	25	$0,85 \times 10^{-4}$	0,81
Celluloseacetat in Aceton	25	1,49	0,82
Celluloseacetat-butyrat in Aceton	25	1,37	0,83
Amylose in Äthylendiamin	—	—	1,5
Pektinsäure in NaCl-Lösung	25	0,014	1,35
Polyisobutylen in Diisobutylen	20	3,60	0,64
Kautschuk in Toluol	25	5,02	0,67
Polystyrol in Toluol	30	3,7	0,62
Polyvinylacetat in Aceton	25	1,88	0,69
Polyvinylalkohol in Wasser	50	5,9	0,67

²⁵ A. J. Goldberg, W. P. Hohenstein und H. Mark, J. Polymer Sci. 2, 503 (1947). — H. H. Ewart, C. P. Roe, P. Debye und J. R. McCarthney, J. chem. Physics 14, 687 (1946).