

# Viskositätszahl-Molekulargewichts-Beziehung für Cellulose und Untersuchungen von Nitrocellulose in verschiedenen Lösungsmitteln.

Von

**E. H. Immergut, J. Schurz und H. Mark.**

Aus dem Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn 2, N. Y.

Mit 15 Abbildungen.

*(Eingelangt am 31. Mai 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1952.)*

Von sehr verschiedenen technischen Cellulosen wurden die Viskositäten in Cu-äthylendiaminlösungen, von den aus gleichem Material gewonnenen Nitrocellulosen die osmotischen Drucke in Aceton, die Zähigkeiten in Aceton, Äthylacetat und Äthyl-lactat bestimmt, um zur Viskositätszahl-Molekulargewichts-Beziehung der Primär-cellulosen zu gelangen. Die Viskositäten werden gesondert diskutiert.

## Einleitung.

Die nachfolgende Arbeit wurde mit der Absicht unternommen, eine rasche Charakterisierung technischer Cellulosen zu ermöglichen. Da die mechanischen Eigenschaften einer hochpolymeren Substanz zu einem großen Ausmaß vom Molegewicht abhängen, so ist es natürlich von Interesse, das letztere rasch und möglichst genau bestimmen zu können. Bei den meisten Hochpolymeren kann man das Molegewicht direkt mittels der osmotischen Methode bestimmen, jedoch gelang es bei der Cellulose bisher noch nicht, solche Messungen erfolgreich durchzuführen, da die üblichen Membranen vom Lösungsmittel angegriffen werden. Andere absolute Methoden, wie z. B. Lichtstreuung oder Sedimentations- und Diffusionsgeschwindigkeit, sind bei Celluloselösungen ebenfalls schwer anwendbar und benötigen außerdem komplizierte und teure Meßinstrumente. Für Industriezwecke ist es aber wünschenswert, auf kurzem Wege das Molegewicht oder eine ihm verwandte Größe zu bestimmen. Eine solche Größe ist die Viskositätszahl (intrinsic viscosity)  $[\eta]$ , welche

zum Molgewicht eines Hochpolymeren in einer einfachen Beziehung steht. Diese Beziehung wurde zuerst von *Staudinger*<sup>1</sup> in der Form:

$$[\eta] = K_m M \quad (1)$$

geschrieben. Später stellten *Kuhn*, *Howwink* und *Mark*<sup>2</sup> eine allgemeinere Formel auf:

$$[\eta] = K M^a. \quad (2)$$

Um aber an Hand der Viskositätszahl das Molgewicht ermitteln zu können, muß die Viskosität zuerst mit Lösungen bekannten Molgewichtes geeicht werden. Bei der Cellulose ist nun diese Eichung, das heißt die Bestimmung der Konstanten  $K$  und  $a$  in Gl. (2), nicht direkt möglich und man verwandelt deshalb die Cellulose in ein Derivat, dessen Lösung die osmotische Membran nicht angreift. Solch ein Derivat ist die Nitrocellulose, deren Molgewicht in einem organischen Lösungsmittel, wie Aceton, auf osmotischem Wege bestimmbar ist. Hierbei geht man von dem Gesichtspunkt aus, daß bei dieser chemischen Umwandlung der Polymerisationsgrad  $P$  unverändert bleibt, das heißt daß kein Kettenabbau stattfindet. So wurde z. B. von *Gralèn*<sup>3</sup> gezeigt, daß bei sorgfältiger Nitrierung unter milden Verhältnissen fast keine Kettenglieder zerstört werden und daß daher der Polymerisationsgrad der Nitrocellulose mit dem der Primärcellulose identisch ist. Es ist daher möglich, eine Beziehung zwischen dem Polymerisationsgrad der Nitrate und der Viskositätszahl der Ausgangscellulosen aufzustellen, indem man den osmotischen Druck der Nitrate in Aceton und die Viskositätszahl der Cellulosen in Cupriäthylendiamin (CED) bestimmt.

In dieser Arbeit wird eine solche Beziehung aufgestellt und ihre Genauigkeit geprüft, indem Cellulosen verschiedenen Ursprungs und von weit verschiedenem Molgewicht ( $90 < P < 3000$ ) untersucht wurden. Es war dank verbesserter Instrumente und Auswertungsmethoden und dank der Verschiedenheit der untersuchten Cellulosen zu erhoffen, eine ziemlich genaue und in weitem Umfange anwendbare Gleichung aufstellen zu können.

Für alle untersuchten Proben fanden wir eine Beziehung der Form von Gl. (2) gültig, in welcher sich die Konstanten  $K$  und  $a$  nur wenig mit dem für die Nitrate verwendeten Lösungsmittel ändern.

Um diese Konstanten auch unabhängig vom Instrument des Untersuchers zu machen, wurde die Abhängigkeit der Viskositätszahl vom

<sup>1</sup> *H. Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: Springer-Verlag. 1930.

<sup>2</sup> *W. Kuhn*, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934); **76**, 258 (1936). — *R. Howwink*, J. prakt. Chem. **157**, 15 (1940). — *H. Mark*, Der feste Körper. Leipzig: Hirzel. 1938.

<sup>3</sup> *N. Gralèn*, Dissertation. Uppsala, 1944.

Geschwindigkeitsgefälle des Viskosimeters und auch die Molgewichtsgrenze, unter welcher dieser Effekt unmerklich wird, ermittelt. Der Einfluß des Geschwindigkeitsgefälles auf die Viskositätszahl wird im theoretischen Teil dieser Arbeit eingehender diskutiert.

## Experimenteller Teil.

### 1. Viskositätsmessungen.

Zur Bestimmung der Viskositätszahl der Ausgangscellulosen in Cupriäthylendiamin wurden *Ostwald-Fenske*-Viskosimeter benützt, welche ein Gefälle von ungefähr  $1000 \text{ sek}^{-1}$  hatten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Wie man sieht, stimmen die in verschiedenen Laboratorien ausgeführten Messungen gut überein.

Nach Nitrierung der Cellulosen wurde die Viskositätszahl der Nitrate in den drei verschiedenen Lösungsmitteln Aceton, Äthylacetat und Äthyl-lactat bestimmt. Für diese Messungen wurden „Verdünnungviskosimeter“ nach *Alfrey, Goldberg* und *Price*<sup>4</sup> benützt. Das Geschwindigkeitsgefälle war ebenfalls gegen  $1000 \text{ sek}^{-1}$ .

Der Vorteil dieses Instrumentes liegt darin, daß die beim *Ostwald*-Viskosimeter zwischen verschiedenen konzentrierten Lösungen notwendige Reinigung wegfällt, da die Lösung im Instrument verdünnt wird. Das Viskosimeter wird zuerst für 4 oder 5 verschiedene Volumina (z. B. 5, 7,5, 10, 15, 20 ml) mit reinem Lösungsmittel geeicht. Dann pipettiert man 5 ml der konzentriertesten Lösung in das Viskosimeter. Um weniger konzentrierte Lösungen zu erhalten, wird einfach reines Lösungsmittel zugegeben, wobei das Volumen dieser Zugabe so gewählt wird, daß für das Gesamtvolumen eine Eichmessung mit reinem Lösungsmittel vorliegt. Nach jeder Lösungsmittelzugabe wird die im Viskosimeter befindliche Lösung mit einem schwachen Strom von Stickstoff durchgemischt; bei leichtflüchtigen Lösungsmitteln mit entsprechender Vorsicht und unter Verwendung eines Viskosimeters mit kurzer Durchflußzeit (für Aceton etwa 100 sek). Für die untersuchten Nitrocellulosen wurden meist Ausgangslösungen von 0,2 g/100 ml verwendet.

Aus den Durchflußzeiten bei verschiedenen Konzentrationen wurden die spezifischen Viskositäten berechnet, aus diesen die Viskositätszahl durch lineare Extrapolation eines Auftrags von  $\log \eta_{sp}/c$  gegen  $c$  ermittelt (Abb. 1). Die Ergebnisse für drei Lösungsmittel sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Auch hier stimmen die Resultate der verschiedenen Laboratorien ziemlich gut überein. Die  $k'$ -Werte aus der *Hugginsschen* Gleichung:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (3)$$

wurden errechnet und sind ebenfalls auf Tabelle 1 angeführt.

Bei Lösungen von Nitrocellulosen müssen verschiedene Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden, um reproduzierbare und einwandfreie

<sup>4</sup> *T. Alfrey, A. I. Goldberg* und *J. A. Price*, zitiert von *E. B. Fitzgerald* und *R. M. Fuoss*, Ind. Eng. Chem. **42**, 1603 (1950).

Tabelle

Nitratprobe Nr.	Cellulose-Herkunft	Fraktionierung	% N	Osm. Messungen an Nitrocellulosen		Viskositäts- in	
				$\overline{M}_w$ osm. 25,0° C B. P. I.	$\overline{DP}$ osm.	$[\eta]$ 25,0° C B. P. I.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ Neigung
MS 45	Gealterte Alkali- cellulose, Holz- zellstoff . . . . .	teilw. frakt.	—	27 000	90	1,12	0,2
MS 64	du P 200 . . . . .	unfrakt.	—	34 000	115	1,45	1,00
MS 82	Gealterte Alkali- cellulose, Baum- woll-Linters . . .	frakt.	—	35 000	120	1,29	0,98
MS 46	Gealterte Alkali- cellulose, Baum- woll-Linters . . .	teilw. frakt.	—	54 000	180	2,32	2,7
MS 54	Autoreifen-Kord .	unfrakt.	13,92	78 000	260	2,95	3,33
MS 42	du P # 1 . . . . .	unfrakt.	—	80 000	265	3,00	7,0
MS 37	Autoreifen-Kord .	frakt.	—	90 000	300	3,15	7,7
MS 63	du P IA . . . . .	unfrakt.	13,74	90 000	300	3,58	8,01
MS 65	du P 400 . . . . .	unfrakt.	13,88	100 000	335	3,65	7,7
MS 83	Autoreifen-Kord .	frakt.	—	137 000	460	4,70	11,15
MS 66	du P 600 . . . . .	unfrakt.	13,92	140 000	465	5,63	12,45
MS 47	Gealterte Alkali- cellulose, Baum- woll-Linters . . . .	teilw. frakt.	—	165 000	550	6,35	23,0
MS 52	Viskose, Baum- woll-Linters . . . .	unfrakt.	13,98	190 000	635	6,81	17,2
MS 84	Holzzellstoff . . . .	frakt.	—	194 000	650	7,10	27,8
MS 67	du P 800 . . . . .	unfrakt.	13,90	207 000	690	7,14	22,8
MS 51	91,5 $\alpha$ Holzzell- stoff . . . . .	unfrakt.	13,88	240 000	800	8,04	33,0
MS 38	Holzzellstoff . . . .	frakt.	—	260 000	865	8,65	46,0
MS 50	94,5 $\alpha$ Holzzell- stoff . . . . .	unfrakt.	13,93	270 000	900	9,00	51,0
MS 39	Baumwoll-Linters	frakt.	—	270 000	900	8,89	50,0
MS 43	du P # 2 . . . . .	unfrakt.	—	290 000	965	9,6	56,1
MS 85	Baumwoll-Linters	frakt.	—	292 000	975	9,4	54,5
MS 49	99 $\alpha$ Holzzellstoff	unfrakt.	13,96	300 000	1000	10,4	63,0
MS 68	du P # 4 . . . . .	unfrakt.	—	300 000	1000	9,78	53,2



Fortsetzung von Tabelle 1.

Nitratprobe Nr.	Cellulose-Herkunft	Fraktionierung	% N	Osm. Messungen an Nitrocellulosen		Viskositäts- in	
				$\bar{M}_n$ osm. 25,0° C B. P. I.	$\overline{DP}$ osm.	$[\eta]$ 25,0° C B. P. I.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ Neigung
MS 89	Hochmolekularer Holzzellstoff ...	frakt.	13,96	375 000	1250	12,7	92,9
MS 53	Acetylierungs- Baumwoll- Linters .....	unfrakt.	13,98	430 000	1430	12,9	112
MS 86	Acetylierungs- Linters .....	frakt.	13,95	523 000	1745	16,3	199
MS 40	Baumwoll-Linter	frakt.	—	530 000	1765	15,9	161
MS 90	Baumwoll-Linter	frakt.	13,98	546 000	1830	16,1	175,4
MS 44	du P # 3 .....	unfrakt.	—	650 000	1940	20,4	251,0
MS 91	du P # 3 .....	unfrakt.	13,85	700 000	2330	21,0	285
MS 87	Baumwoll-Linter	frakt.	13,90	710 000	2365	21,2	299
MS 88	Ungebleichte Baumwoll-Linter	frakt.	—	810 000	2700	25,3	349
MS 48	Ungebleichte Baumwoll-Linter	unfrakt.	—	1 000 000	3335	30,0	—

Resultate zu erzielen. Die Nitrocellulose wird nämlich im gelösten Zustande *langsam abgebaut*. Campbell und Johnson<sup>5</sup> konnten z. B. zeigen, daß in den ersten 14 Tagen nach der Auflösung die Viskosität stark abfällt, daß aber hierauf der Abfall langsam und gleichmäßig erfolgt. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf zwei verschiedene Ursachen zurückzuführen, von denen die erste vielleicht eine Art Dissoziation ist und die zweite eine langsame Hydrolyse der Kettenglieder mit entsprechender Erniedrigung des Polymerisationsgrades. Unter Stickstoff und bei 0° C ist dieser Abbau so langsam, daß die Messungen dadurch nicht beeinträchtigt werden, solange immer dieselbe Zeit zwischen dem Ansetzen der Lösung und der Durchführung der Viskositätsmessung

<sup>5</sup> H. Campbell und P. Johnson, J. Polymer Sci. 5, 443 (1950).

messungen an Nitrocellulosen								Viskositätsmessungen in CED an Cellulosen		
Aceton		in Äthylactat		in Äthylacetat				[ $\eta$ ] du Pont	[ $\eta$ ] Rayonier	Cellulose $\overline{M}_n$
$k'$	[ $\eta$ ] 25,0° C du Pont	[ $\eta$ ] 25,0° C B. P. I.	[ $\eta$ ] 25,0° C du Pont	[ $\eta$ ] 25,0° C B. P. I.	[ $\eta$ ] 20,0° C Rayonier	$\overline{DP}$ Rayonier ( $K = 75$ )	$\eta_{sp}$ c Neigung			
0,58	—	—	—	—	25,00	1875	—	—	10,75	203 000
0,67	—	19,1	—	25,35	25,3	1895	—	—	9,68	232 000
0,75	—	—	—	22,0 bis 22,1 du Pont	25,53	1915	—	—	10,95	283 000
0,64	16,5	14,0	19,7	—	25,85	1940	—	12,0	12,35	286 000
0,68	—	—	—	—	28,10	2105	—	—	11,77	296 000
0,60	17,5	16,0	22,0 Herc. (22,0)	—	31,40	2355	8,75	—	13,45	314 000
0,65	—	—	—	22,1 bis 22,7 du Pont	33,45	2510	—	—	14,35	378 000
0,67	—	—	—	27,0 du Pont	33,73	2530	—	—	14,50	384 000
0,55	—	—	—	—	46,40	3480	—	—	19,90	438 000
—	—	—	—	—	50,00	3750	—	—	21,4	541 000

verstrichen ist. Fernerhin ist bei Nitrocellulosen mit einem Polymerisationsgrad ( $P$ ) von mehr als 900 die Viskositätszahl bereits vom Geschwindigkeitsgefälle des Viskosimeters abhängig und man muß daher entweder alle Lösungen bei demselben Gradienten messen oder Messungen bei kontrollierten, verschiedenen Gradienten durchführen, um hieraus auf einen konstanten Gradienten (vorzugsweise Null) zu extrapolieren.

Bei einigen Nitrocellulosen trat auch in trockenem Zustand ein gewisser Abbau auf, und zwar nahmen sowohl die Viskositätszahl wie auch das Molgewicht in solcher Weise ab, daß der neue [ $\eta$ ]- $\overline{M}_n$ -Punkt weiterhin auf die Gerade: [ $\eta$ ] =  $K M^a$  fiel. Dieser Abbau kann jedoch verhindert werden, wenn man die Proben leicht mit absol. Alkohol befeuchtet und sodann in Polyäthylenpholen unter Stickstoff bei 0° C aufbewahrt.

## 2. Bestimmung der Abhängigkeit der Viskosität vom Geschwindigkeitsgefälle.

Für diese Aufgabe war ein einfaches Gerät zu finden, das ohne großen Zeit- und Materialaufwand Viskositätsmessungen bei verschiedenen Geschwindigkeitsgefällen erlaubt und so eine Korrektur der Viskositäts-

werte für das Nicht-Newton'sche Verhalten erlaubt. Da kein bekanntes Gerät dies leistete, wurde ein

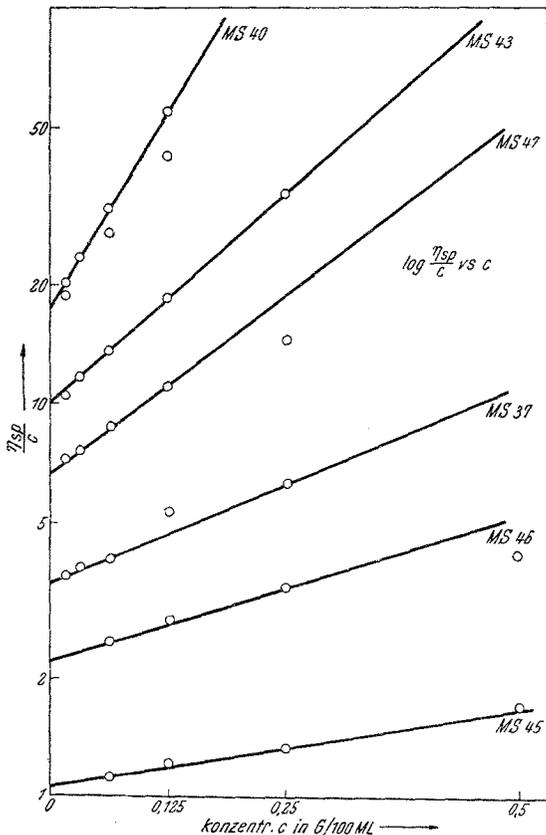


Abb. 1. Viskositätsmessungen an Nitrocellulosen in Aceton.

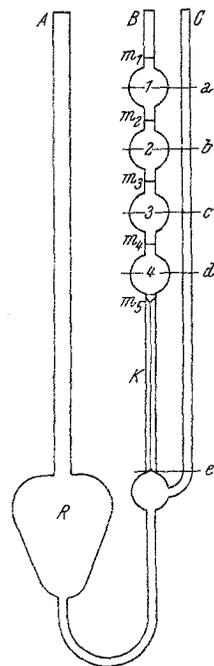


Abb. 2. Viskosimeter zur Bestimmung der Viskositätszahl bei verschiedenem Geschwindigkeitsgefälle.

einfaches, unseren Ansprüchen genügendes neues Instrument entwickelt<sup>6</sup>.

Es ist im wesentlichen ein *Ubbelohde*-Viskosimeter (Abb. 2), in dem verschiedene treibende Höhen der Flüssigkeitssäule zur Anwendung gelangen. An Stelle des einen Ausflußgefäßes eines normalen Viskosimeters haben wir hier vier Kugeln, für deren jede die Durchflußzeit gemessen wird (also

<sup>6</sup> J. Schurz und E. H. Immergut, J. Polymer Sci., 9, 279 (1952).

zwischen den Marken  $m_1 m_2$ ;  $m_2 m_3$  usw.). Das Geschwindigkeitsgefälle wird durch die Höhe der Flüssigkeitssäule zwischen  $e$  und den Linien  $a-d$  bestimmt. Wie man sieht, ist es also für Kugel 1 etwa doppelt so groß wie für Kugel 4. Der besondere Wert des Instrumentes liegt darin, daß es die Vorteile der *Ubbelohde*-Konstruktion (Verdünnung im Instrument, hängendes, unteres Niveau der Flüssigkeitssäule) mit der Anwendung eines veränderlichen Geschwindigkeitsgefälles vereinigt. Die Messung der Abhängigkeit der Viskosität von dem Geschwindigkeitsgefälle nimmt hiermit kaum mehr Zeit in Anspruch als eine einfache Viskositätsmessung. Durch Eichung mit mindestens zwei Eichflüssigkeiten werden in bekannter Weise die kinetische

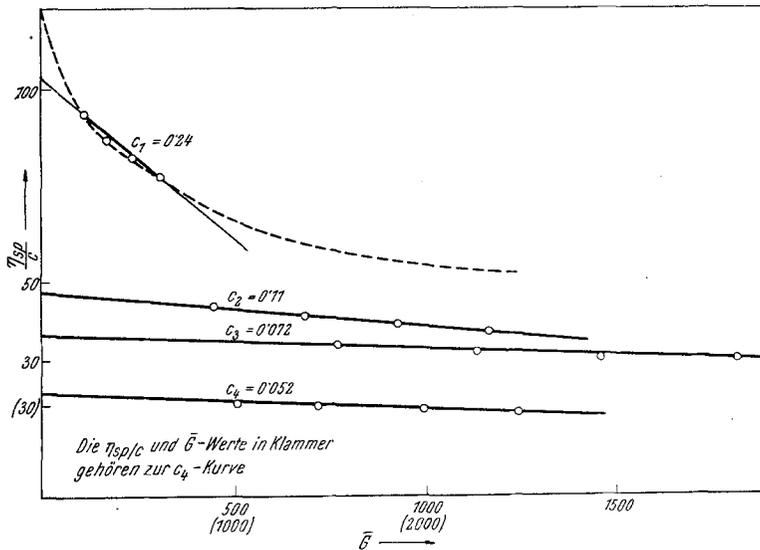


Abb. 3. Einfluß des Geschwindigkeitsgefälles auf die reduzierte Viskosität.

Energiekorrektur sowie die Viskosimeterkonstanten für jede Kugel besonders bestimmt. Hierauf wird die spezifische Viskosität für jede Kugel besonders berechnet (vgl. Anm. 6). Es zeigte sich, daß mit üblichen Ausflußzeiten Schergeschwindigkeiten zwischen einigen hundert und einigen tausend  $\text{sek}^{-1}$  erfaßt werden können. Ein Nachteil der Konstruktion ist, daß man infolge der unveränderlichen Kapillare manchmal recht hohe bzw. recht geringe Ausflußzeiten in Kauf nehmen muß. Durch geeignete Wahl der Konzentration kann man aber diesen Nachteil klein halten.

Um die Abhängigkeit der Viskositätszahl von dem Geschwindigkeitsgefälle zu erhalten, wurde folgender Weg eingeschlagen: Das Instrument liefert uns für eine Lösung bestimmter Konzentration, entsprechend den vier Kugeln, vier Werte für die spezifische Viskosität. Die zugehörigen Werte des Geschwindigkeitsgefälles werden nach der *Kroepelinschen* Formel berechnet:

$$\bar{G} = \frac{8V}{3r^3t} \quad (4)$$

( $\bar{G}$  = mittleres Geschwindigkeitsgefälle;  $V$  = Volumen des Ausflußgefäßes;  $r$  = Radius der Kapillare;  $t$  = Durchflußzeit.) Nun wird die Lösung im Viskosimeter verdünnt und die ganze Prozedur wiederholt. Auf diese Weise erhält man schließlich Viskositätswerte bei vier verschiedenen Werten des Geschwindigkeitsgefälles für eine Anzahl (im allgemeinen vier) verschiedene Konzentrationen. Trägt man nun für jede Konzentration die  $\eta_{sp}/c$ -Werte gegen das mittlere Geschwindigkeitsgefälle auf, so können die erhaltenen Punkte im allgemeinen durch eine Gerade wiedergegeben werden, die auch eine Extrapolation nach  $\bar{G} = 0$  erlaubt (Abb. 3). Wird diese Extrapolation für vier Konzentrationen

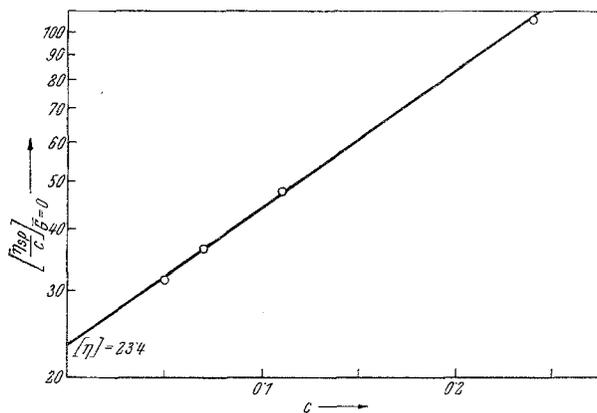


Abb. 4. Extrapolation auf die Viskositätszahl bei  $\bar{G} = 0$ .

durchgeführt, so erhalten wir vier  $\eta_{sp}/c$ -Werte für  $\bar{G} = 0$ . Wir können nun, etwa nach der logarithmierten *Martin*-Gleichung:

$$\log \eta_{sp}/c = \log [\eta] + k [\eta] c, \quad (5)$$

$\log \eta_{sp}/c$  gegen die Konzentration  $c$  auftragen. Extrapolation dieser Geraden auf  $c = 0$  liefert uns schließlich als Ordinatenabschnitt die Viskositätszahl  $[\eta]$  (Abb. 4), die nach dem Gesagten dem Geschwindigkeitsgefälle Null entspricht.

Zur Durchführung der Messungen wurden aus dem reichen Versuchsmaterial dieser Untersuchung fünf Proben ausgewählt, die den Bereich der vorliegenden Molekulargewichte gleichmäßig bestrichen. Die Lösungen (Aceton) wurden 10 Tage vor der Durchführung der Messungen hergestellt, um Störungen durch spontanen Abbau der Nitrocellulose auszuschließen (vgl. S. 224). Unmittelbar vor Durchführung der Messungen wurden die Lösungen durch eine feine Glasfritte filtriert. Zur Berechnung der kinetischen Energiekorrektur wurden Eichungen mit Wasser, Aceton und Anilin durchgeführt, um den gesamten Bereich der zu erwartenden

Ausflußzeiten zu erfassen. Hierauf wurden alle Viskositäten aus den Ausflußzeiten nach der bekannten Gleichung

$$\eta = A \rho t - B \rho / t^2 \tag{6}$$

für kinetische Energie korrigiert, einzeln berechnet und daraus die  $\eta_{sp}/c$ -Werte gebildet. Die Dichteunterschiede Lösung-Lösungsmittel wurden dabei vernachlässigt. Alle Messungen wurden bei 30° C durchgeführt.

Die so erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Spalte 1 gibt hierbei die osmotischen Molekulargewichte, Spalte 2 die Viskositätszahlen, gemessen in üblichen Instrumenten, Spalte 3 die  $[\eta]$ -Werte bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 1000 sek<sup>-1</sup>, Spalte 4 die  $[\eta]$ -Werte bei dem Geschwindigkeitsgefälle 0 (als  $[\eta]_{\infty}$  bezeichnet, erhalten nach der besprochenen Extrapolationsmethode), und Spalte 5 schließlich die Zunahme der Viskositätszahl in Prozent, wenn wir das Geschwindigkeitsgefälle von 1000 auf 0 sek<sup>-1</sup> erniedrigen. Wie man sieht, entsprechen die unkorrigierten  $[\eta]$ -Werte sehr nahe den Werten bei 1000 sek<sup>-1</sup>.

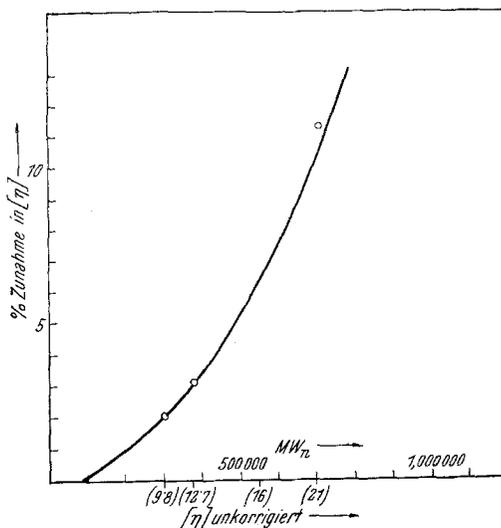


Abb. 5. Prozentuale Erhöhung der Viskositätszahl bei Korrektur auf  $\bar{G} = 0$ .

Um alle in dieser Untersuchung gemessenen Viskositätszahlen auf ihre Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgefälle korrigieren zu können, wurde die prozentuale Zunahme in  $[\eta]$  (von  $[\eta]_{\text{unkorr.}}$  auf  $[\eta]_{\infty}$ ) gegen  $[\eta]_{\text{unkorr.}}$  aufgetragen (Abb. 5), so daß man die Korrektur für jeden

Tabelle 2.

Molgewicht <sub>osm.</sub>	$[\eta]_{\text{unkorr.}}$	$[\eta]_{\bar{G} = 1000}$	$[\eta]_{\infty}$	$\Delta[\eta]$ in %
700 000	21,0	21,1	23,4	11,4
550 000	16,1	16,2	17,1	5,6
375 000	12,7	12,6	13,0	3,2
300 000	9,8	9,8	10,0	2,0
90 000	3,9	3,9	3,9	0,0

$[\eta]$ -Wert ablesen kann. Wie man sieht, wird der Effekt bei einem Molgewicht von etwa 300000 bemerkbar, um etwa vom Molgewicht 600000 an sehr stark zuzunehmen.

### 3. Molgewichtsbestimmungen.

Das Molgewicht der Nitrocellulosen (Zahlenmittel,  $\overline{M}_n$ ) wurde osmotisch gemessen. Hierfür wurden Glasosmometer nach *Zimm* und *Myerson*<sup>7</sup> mit Membranen aus nicht getrockneter, regenerierter Cellulose (Gel-Cellophane von Sylvania Division, American Viscose Corporation) verwendet. Die Osmometer hatten ein Zellvolumen von 1,5 ml und trotz der kleinen Membranoberfläche konnte man Gleichgewichtsdrucke in ungefähr 8 Stdn. erhalten. Die Membranen wurden in üblicher Weise an das Lösungsmittel „gewöhnht“.

Bevor man das Osmometer mit einer Nitrocelluloselösung füllt, wird zuerst die sogenannte „Membrankorrektur“ bestimmt: man füllt die Zelle mit reinem Lösungsmittel, so daß auf beiden Seiten der Membran reines Lösungsmittel ist, und mißt nun die Höhendifferenz zwischen dem Meniskus in der Meßkapillare und dem in der Bezugskapillare, welche im Lösungsmittel außerhalb der Membran steht und dazu dient, die Gleichgewichtssteighöhe für die Kapillaritätswirkung zu korrigieren. Wenn die beiden Kapillaren denselben Durchmesser haben und die Membran in Ordnung ist, so muß der Meniskus in beiden Kapillaren auf derselben Höhe stehen. Zumeist findet man aber eine kleine Differenz, welche meistens auf ungleichmäßige Struktur oder Verunreinigungen der Membran zurückzuführen ist. In der Annahme, daß diese Differenz während der Messungen unverändert bleibt, wird sie als konstante Korrektur auf die gemessenen Steighöhen angewendet. Es ist nicht ratsam, eine Membran mit einer Korrektur  $> 0,05$  cm zu verwenden.

Man füllt das Osmometer zuerst mit der verdünntesten Nitrocelluloselösung. Nach Erreichen der Gleichgewichtssteighöhe wird die Zelle mit der nächsten Lösung gespült (2- bis 3mal) und sodann mit derselben aufgefüllt. In dieser Weise werden mehrere, meistens vier, verschieden konzentrierte Lösungen gemessen und die reduzierten osmotischen Drucke  $\pi/c$  gegen  $c$  aufgetragen. Dies ergibt bei Konzentrationen zwischen 0,1 und 0,5 g/100 ml eine Gerade, welche bei Extrapolation auf  $c = 0$  zum Molekulargewicht führt. Abb. 6 zeigt diese Kurven für einige repräsentative Nitrocellulosen.

Zum Ansetzen der Lösungen wurde chemisch reines Aceton verwendet, welches vor Gebrauch destilliert und getrocknet wurde. Das Lösungsmittel außerhalb der osmotischen Zelle war stets das gleiche wie das in den Lösungen vorhandene.

<sup>7</sup> B. H. Zimm und I. Myerson, J. Amer. Chem. Soc. 68, 911 (1946).

**Diskussion.**

In Tabelle 1 haben wir die Herkunft der Cellulosen, den Stickstoffgehalt der Nitrats, die Molgewichte (osmotisch) und Viskositätszahlen der Nitrats, die Viskositätszahlen der Cellulosen und deren berechnete Molgewichte zusammen-gestellt.

Die meisten Proben waren unfraktioniert, bis auf einige, welche teilweise fraktioniert wurden, indem der ganz niedermolekulare und der ganz hochmolekulare Anteil entfernt wurde. Diese Fraktionierung geschah entweder durch Ausfällung mit Petroläther aus einer Acetonlösung oder durch fraktionierte Auflösung.

Die Viskositätszahlen der Nitrocellulosen wurden in drei verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt und waren für alle Proben am größten in Äthylacetat und am kleinsten in Aceton. Dies stimmt auch mit den Werten des Exponenten  $a$  in Gl. (2) für diese drei Lösungsmittel überein, das heißt  $a$  ist am größten für Äthylacetat und am kleinsten für Aceton.

Da dieser Exponent ein Maß für die Lösungstendenz des Lösungsmittels ist, wäre demnach Äthylacetat das beste und Aceton das schlechteste Lösungsmittel.

Die  $k'$ -Werte der Hugginsschen Gleichung:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c \tag{3}$$

sind charakteristisch für das System (Polymere/Lösungsmittel) und geben Auskunft über die Gestalt des Makromoleküls in diesem bestimmten Lösungsmittel. Simha<sup>8</sup> zeigte auf Grund theoretischer Über-

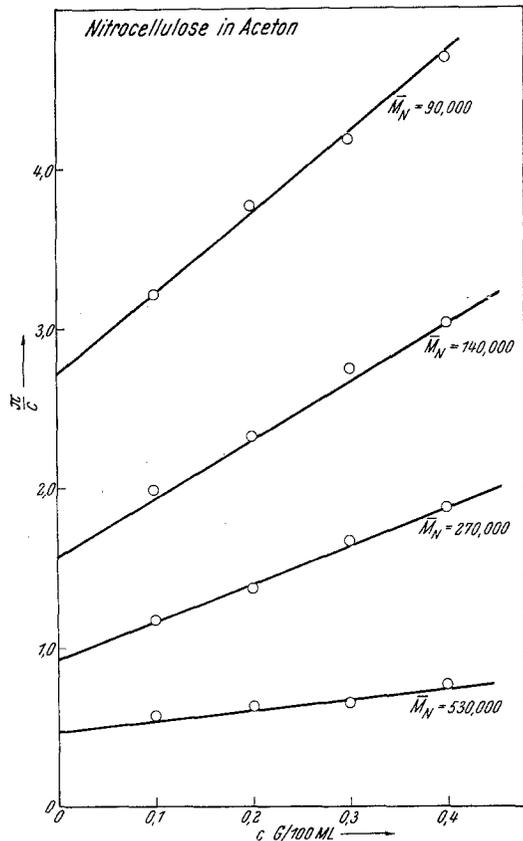


Abb. 6. Osmotische Drucke einiger Nitrocellulosen.

<sup>8</sup> R. Simha, private Mitteilung.

legungen, daß in einem schlechten Lösungsmittel, wo sich das Molekül in sich selber zusammenzieht, ein größeres  $k'$  zu erwarten sei als in einem guten Lösungsmittel, wo das Makromolekül weniger kompakt ist. Auch hier stimmen die experimentellen Ergebnisse mit der Theorie überein und man sieht, daß die  $k'$ -Werte für die Nitrocellulosen in Äthylacetat fast doppelt so groß sind als im schlechteren Lösungsmittel Aceton.

Wenn wir  $\eta_{sp}/c$  gegen  $c$  auftragen, so finden wir, daß die Neigung der Kurven mit dem Molgewicht zunimmt; jedoch, während in Äthyl-

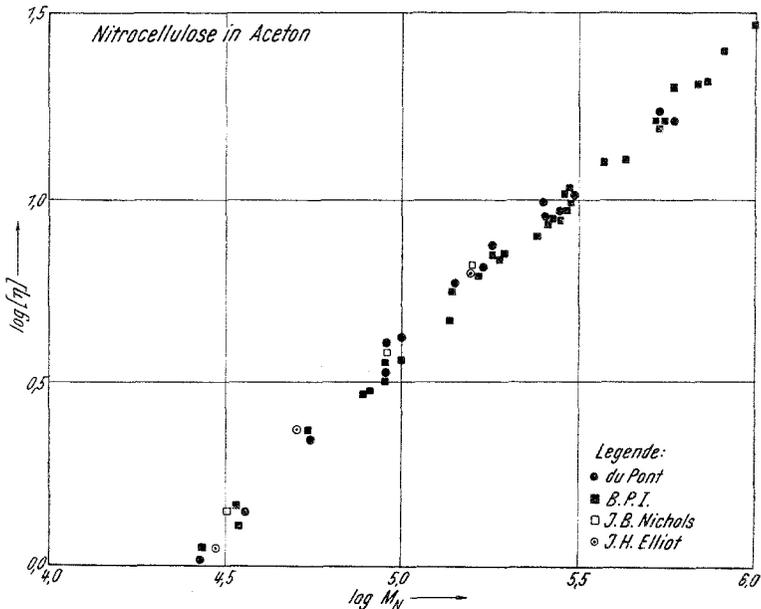


Abb. 7. Nitrocellulose in Aceton.

acetat, bei einer Molgewichtssteigerung von ungefähr 30000 bis 650000, die Neigung von 0,55 auf 8,75 ansteigt, steigt sie in Aceton für dieselbe Molgewichtsveränderung von 1,0 auf 251,0.

Die Neigung der osmotischen Kurven nimmt mit ansteigendem Molgewicht ab, wie es auch Münster<sup>9</sup> für Nitrocellulosen und Bawn<sup>10</sup> für Polystyrole fanden. Diese Beziehung zwischen dem Molgewicht und der Neigung, das heißt dem zweiten Virialkoeffizienten, wenn man schreibt:

$$\pi/c = A_1 + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \quad (7)$$

ist nicht durch eine einfache Gleichung auszudrücken und man muß

<sup>9</sup> A. Münster, Naturwiss. 38, 68 (1951); J. Polymer Sci. 8, 633 (1952).

<sup>10</sup> C. E. H. Bawn, R. F. J. Freeman und A. R. Kamaliddin, Trans. Faraday Soc. 46, 862 (1950).

bedenken, daß eine solche Beziehung eigentlich nur bei Fraktionen von demselben Polymeren zu erwarten ist.

Wenn man nun die osmotischen Molgewichte der Nitrocellulosen in Aceton mit deren Viskositätszahlen in den drei Lösungsmitteln zu verbinden sucht, indem man sie gegeneinander auf einem log-log-Papier nach der *Kuhn-Houwink-Markschen* Gleichung, Gl. (2), aufträgt, so findet man, daß dies in allen drei Fällen zu ziemlich guten Geraden führt (vgl.

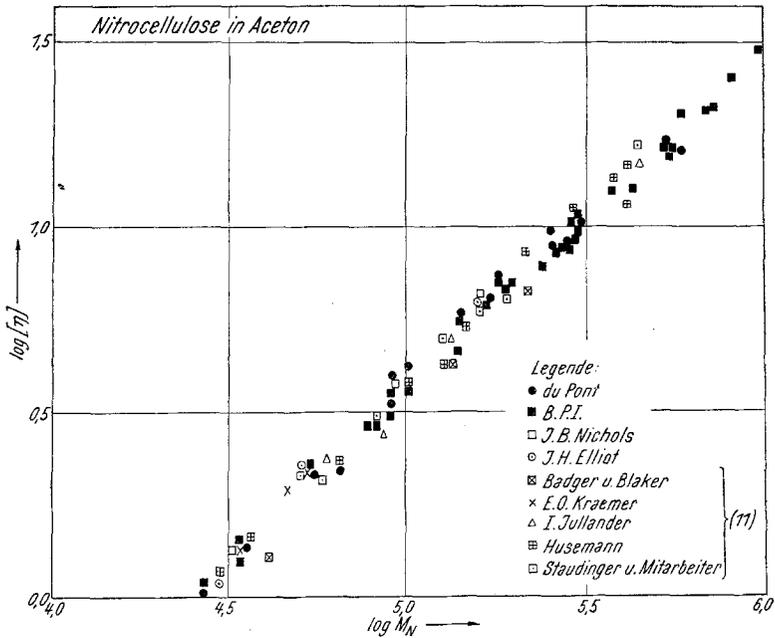


Abb. 8. Nitrocellulose in Aceton.

Abb. 7, 9 und 10). Für den untersuchten Molgewichtsbereich scheint daher Gl. (2) die experimentellen Werte gut zu repräsentieren. Um unsere Messungen mit denen anderer Autoren zu vergleichen, haben wir einige unabhängige Werte für Nitrocellulosen in Aceton der Literatur entnommen<sup>11</sup> und auf Abb. 8 zu unseren eigenen Punkten hinzugefügt.

Für die drei verwendeten Lösungsmittel sind die Werte  $K$  und  $a$  der Gleichung  $[\eta] = K M^a$  in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt:

<sup>11</sup> E. O. Kraemer, Ind. Eng. Chem. **30**, 1200 (1938). — I. Jullander, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A **21**, Nr. 8 (1945). — R. M. Badger und R. H. Blaker, J. Phys. Coll. Chem. **53**, 1056 (1949). — G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem., Abt. B **52**, 1 (1942). — H. Staudinger und G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2327 (1935). — H. Staudinger und R. Mohr, *ibid.* **70**, 2296 (1937).

Tabelle 3.

Lösungsmittel	$K$	$a$
Aceton . . . . .	$1,1 \times 10^{-4}$	0,91
Äthylactat . . . .	$1,22 \times 10^{-4}$	0,92
Äthylacetat . . .	$0,38 \times 10^{-4}$	1,08

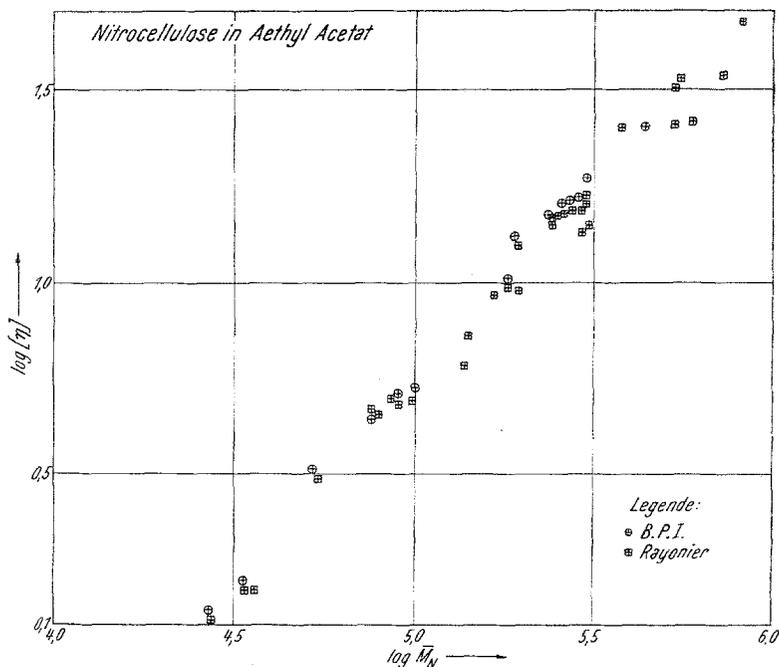


Abb. 9. Nitrocellulose in Äthylacetat.

Alle drei  $a$ -Werte liegen nahe bei Eins und daher sind für Nitrocellulosen in diesen drei Lösungsmitteln die Werte  $\bar{M}_\eta$  (Viskositätsmittel) und  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittel)<sup>12</sup> nahe gleich.

Wenn man nun annimmt, daß der Polymerisationsgrad  $P$  der Nitrocellulosen und der Primärzellulosen derselbe ist (vgl. S. 220), so kann man aus den osmotischen Molgewichten der Nitrocellulosen die der Primärzellulosen berechnen. Die letzteren sind ebenfalls in Tabelle I wiedergegeben, ebenso die Viskositätszahlen der Cellulosen in Cupriäthylendiamin (CED); wenn man diese Werte auf doppel-logarithmischem Papier gegeneinander aufträgt (Abb. 11), so erhält man eine relativ gute Gerade, welche der Gleichung:

$$[\eta] = 1,33 \times 10^{-4} \bar{M}^{0,905} \quad (8)$$

<sup>12</sup> H. P. Frank, J. Polymer Sci. 7, 567 (1951).

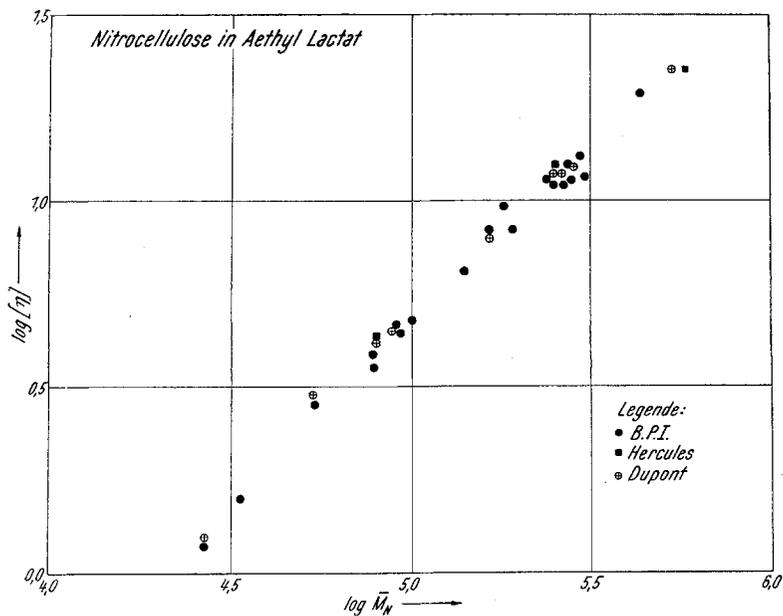


Abb. 10. Nitrocellulose in Äthylactat.

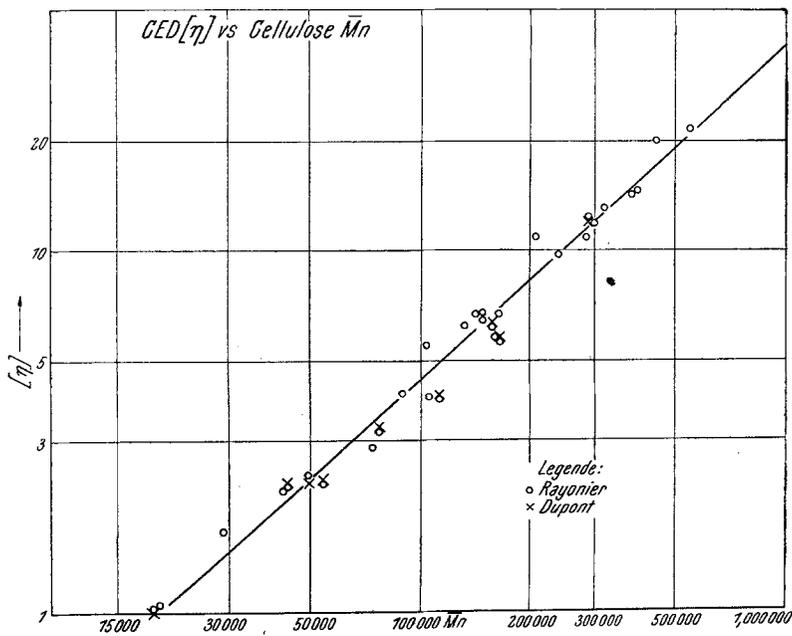


Abb. 11. CED[η] vs. Cellulose  $\bar{M}_n$ .

entspricht. Diese Beziehung zwischen der Viskositätszahl in CED und dem Molgewicht ermöglicht die Ausrechnung des Molgewichtes einer Cellulose durch Bestimmung des  $[\eta]$ -Wertes in CED.

Da auch hier der Exponent  $a$  ungefähr eins ist, so kann man mit annehmbarer Genauigkeit die einfachere *Staudinger*-Formel verwenden, nach welcher gilt:

$$[\eta] = K_m M, \quad (1)$$

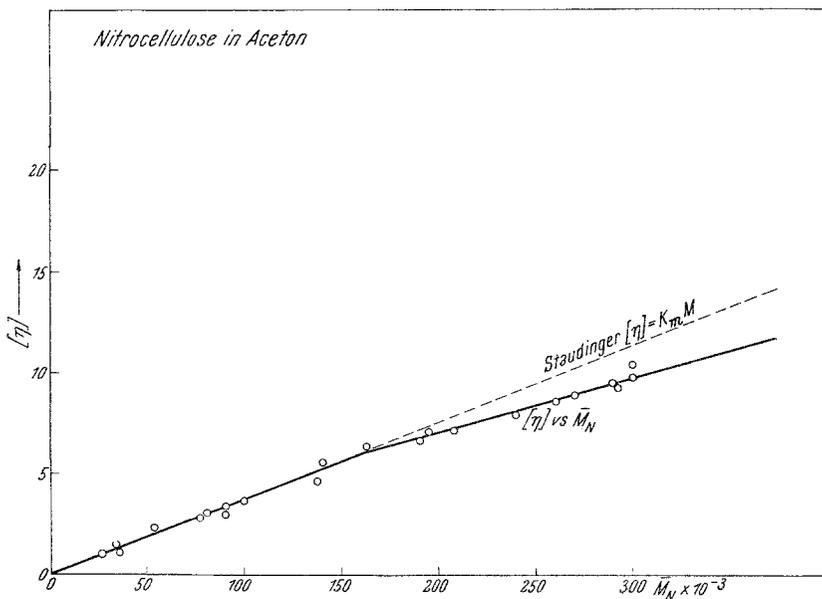


Abb. 12. Abweichung der experimentellen Werte von der *Staudinger*-Gleichung.

oder zur Ausrechnung des Polymerisationsgrades  $P$  die Beziehung:

$$P = (1/k_m) \cdot [\eta]. \quad (9)$$

Abb. 12 zeigt die Abweichung der experimentellen Nitrocellulosepunkte von der *Staudinger*-Gleichung und man sieht, daß erst ab  $P > 600$  eine solche Annäherung nicht mehr möglich ist. Bei den Cellulosen in CED gibt die *Staudinger*-Gleichung bereits ab  $P > 300$  keine gute Annäherung mehr. In der folgenden Tabelle 4 führen wir die Konstante für Gl. (9) an, und zwar geben wir, um wenigstens eine gewisse Annäherung für die höher molekularen Proben zu ermöglichen, zwei verschiedene Konstanten an, die eine für den niederen, die andere für den höheren Molgewichtsbereich:

Tabelle 4.

Polymeres	Lösungsmittel	Gültigkeitsgebiet	$k_m$	$1/k_m$
Cellulose . . . .	Cupriäthylendiamin	$P < 300$	$8,07 \times 10^{-3}$	124
Cellulose . . . .	Cupriäthylendiamin	$300 < P < 3000$	$6,4 \times 10^{-3}$	156
Nitrocellulose	Aceton	$P < 600$	$11,4 \times 10^{-3}$	88
Nitrocellulose	Aceton	$600 < P < 3000$	$9,1 \times 10^{-3}$	110

Die Konstanten von Tabelle 4 können nur zur angenäherten Berechnung von  $P$  dienen; für genauere Bestimmungen sind die Werte  $K$  und  $a$  aus Tabelle 3 zu verwenden.

#### Vergleich der Viskositätsmessungen mit der Theorie.

Obwohl es das Hauptziel dieser Arbeit war, eine möglichst genaue und umfassende Beziehung zwischen Molgewicht und Viskositätszahl für Cellulose aufzustellen, so wollen wir unsere Resultate auch im Hinblick auf die bestehenden Theorien der Viskositätszahl<sup>13</sup> diskutieren. Nach diesen Theorien ist  $[\eta]$  durch den Widerstand, den das geknäuelte Makromolekül dem lamellar strömenden Lösungsmittel darbietet, bedingt.

Eine solche Theorie wurde von *Kuhn*<sup>14</sup>, *Debye*<sup>15</sup> und *Brinkman*<sup>16</sup> und später in einer verbesserten Form von *Debye* und *Bueche*<sup>17</sup> vorgeschlagen. Diese Autoren befassen sich mit einem statistisch geknäuelten Makromolekül von bekanntem Molgewicht, welches sich in einem Felde lamellarer Strömung fortbewegt und mit jedem seiner Kettenelemente dem benachbarten Lösungsmittel einen Widerstand darbietet. Um der größeren Konzentration der Kettenelemente im Innern des Knäuels und der dadurch reduzierten Eindringungskraft des Lösungsmittels Rechnung zu tragen, wird das effektive kugelförmige Volumen, welches vom Makromolekül überstrichen wird, in zwei Teile aufgeteilt: ein „Zentrum“, welches als eine undurchdringliche Kugel behandelt wird, und eine „Haut“, welche vom Lösungsmittel vollkommen durchspült wird. Drei Größen, welche die Dimension einer Länge haben, werden benutzt:

$E$ , die Länge eines Makromoleküls in seinem völlig gestreckten Zustande (wie z. B. in kristallisierter Cellulose); für sie gilt:

$$E = b_0 P, \quad (10)$$

wo  $P$  = Polymerisationsgrad und  $b_0$  = Länge der monomeren Einheit (z. B. 5,15 Å für die Glukoseeinheit).

<sup>13</sup> *H. Mark*, Mh. Chem. **81**, 140 (1950).

<sup>14</sup> *W. Kuhn*, Helv. Chim. Acta **28**, 97 (1944).

<sup>15</sup> *P. Debye*, J. Chem. Physics **14**, 636 (1946).

<sup>16</sup> *H. C. Brinkman*, Physica **13**, 447 (1947).

<sup>17</sup> *P. Debye* und *A. M. Bueche*, J. Chem. Physics **16**, 573 (1948).

$R$ , die Durchschnittsdistanz von einem Ende des statistisch geknäuelten Makromoleküls zum anderen, welche in unmittelbarer Beziehung zum Radius des kugelförmigen Volumens steht, das vom Kettenmolekül im Laufe seiner ungleichmäßigen Rotation in einer strömenden Flüssigkeit überstrichen wird. Man kann auch  $R$  als eine Funktion von  $P$  ausdrücken:

$$R = F b_0 P^{1/2}, \quad (11)$$

wo  $P$  und  $b_0$  die oben angeführte Bedeutung haben;  $F$  ist ein Faktor, der vom Valenzwinkel zwischen aufeinanderfolgenden Kettengliedern und von der Rotation um diese Glieder abhängt. Für eine normale Paraffinkette mit tetraedrischem Valenzwinkel und freier Rotation um die C—C-Bindung ist  $F = 2$  und für Ketten mit behinderter Rotation wird  $F$  um so größer, je steifer die Kette ist.

$L$ , die Tiefe, bis zu welcher die Flüssigkeit frei in das von ihr mitgeführte Makromolekül eindringen kann. Wenn  $L = 0$ , so wird das kugelförmige Volumen, welches das geknäuelte Makromolekül repräsentiert, überhaupt nicht vom Lösungsmittel durchspült. Ist hingegen  $L = R$ , so ist das Volumen völlig durchspült.

Man kann nun die Viskositätszahl als eine Funktion der obigen Größen ausdrücken:

$$[\eta] = \frac{4\pi R^3}{3M} \Phi(\sigma), \quad (12)$$

wo  $\sigma = \frac{R}{L}$  = Abschirmungsverhältnis. Die hydrodynamische Funktion  $\Phi(\sigma)$ , welche mit dem Exponenten  $a$  der Gl. (2) nahe verwandt ist, wurde von *Debye* und *Bueche* berechnet und ist in ihrer Arbeit<sup>17</sup> für verschiedene Werte von  $\sigma$  und  $a$  angeführt. Wenn wir nun für Nitrocellulose in Aceton, unserem  $a$ -Wert von 0,92 entsprechend, die Werte für  $\sigma$  und  $\Phi(\sigma)$  aus der *Debye-Bueche*-Tabelle entnehmen, so finden wir  $\sigma = 1,90$  und  $\Phi(\sigma) = 0,30$ . Dieses Abschirmungsverhältnis von 1,90 bedeutet, daß das Lösungsmittel bis ungefähr zur Hälfte zwischen Oberfläche und Mittelpunkt des vom Makromolekül überstrichenen Volumens eindringen kann. Zum Vergleiche haben wir in den Tabellen 5 und 6 die entsprechenden Werte für einige andere Hochpolymere mit  $0,5 < a < 1,0$  angeführt. Für Kautschuk, Polyisobutylen oder GR-S sind die  $\sigma$ -Werte ziemlich groß, was bedeutet, daß diese Polymere stark geknäuel sind und daß das Lösungsmittel nur in einen ganz geringen Teil des Makromolekülvolumens einzudringen vermag. Polystyrol und Polymethacrylsäuremethylester haben mittlere  $\sigma$ -Werte, während die Cellulosederivate, wie Celluloseacetate und -nitrate, kleine  $\sigma$ -Werte haben und daher weitaus weniger geknäuel sind und leicht von dem sie umströmenden Lösungsmittel durchspült werden.

Tabelle 5.

Polymeres	Lösungsmittel	Temp. °C	$[\eta]$	$\bar{M}_n$	$\bar{P}_n$	$a$	$\sigma$	$\varnothing$	$E$ in Å	$R$ in Å	$L$ in Å
Polyisobutylene .....	Diisobutylene	20	0,63	112 000	2000	0,64	7,9	1,51	5000	115	15
GR-S .....	Toluol	30	0,86	71 500	1180	0,66	7,2	1,42	5000	122	17
Hevea-Gummi .....	Toluol	25	0,85	68 000	1000	0,67	6,8	1,36	5000	120	18
Polystyrol .....	Toluol	25	0,67	200 000	2000	0,70	5,8	1,20	5000	160	28
Polymethacrylsäuremethylester ...	Benzol	25	0,94	200 000	2000	0,76	4,4	0,94	5000	200	45
Celluloseacetat .....	Aceton	30	15,0	262 000	970	0,78	4,0	0,85	5000	565	140
Cellulosenitrat .....	Aceton	30	9,5	292 000	970	0,92	1,9	0,30	5000	713	385

Tabelle 6.

Polymeres	Lösungsmittel	Temp. °C	$[\eta]$	$\bar{M}_n$	$\bar{P}_n$	$a$	$\sigma$	$\varnothing$	$E$ in Å	$R$ in Å	$L$ in Å
Polyisobutylene .....	Diisobutylene	20	0,91	200 000	3560	0,64	7,9	1,51	9000	170	21,5
Polystyrol .....	Toluol	25	0,63	200 000	2000	0,70	5,8	1,20	5000	160	27,5
Cellulosenitrat .....	Aceton	30	7,0	200 000	670	0,92	1,9	0,30	3450	580	306

Tabelle 5 vergleicht sieben Hochpolymere, deren Ketten denselben  $E$ -Wert haben, das heißt die völlig gestreckten Makromoleküle haben alle dieselbe Länge, rund 5000 Å; die  $R$ -Werte sind jedoch sehr verschieden. Die gummiartigen Polymere schrumpfen zu einem kleinen, dichten Knäuel zusammen, wo  $L$  nur ungefähr 12% von  $R$  ausmacht; Polystyrol schrumpft schon viel weniger zusammen, während die Cellulosederivate ziemlich lockere Knäuel darstellen, bei welchen die Eindringungsdistanz  $L$  ungefähr 50% von  $R$  ist. Tabelle 6 vergleicht drei Polymere mit demselben Molgewicht von 200000 und auch hier sehen wir, daß das Polyisobutylenelekül viel stärker zusammenschrumpft als die Nitrocellulose.

Aus den Werten  $a = 0,92$ ,  $\Phi(\sigma) = 0,30$  und  $\sigma = 1,90$  haben wir  $R_s$  nach *Debye* und *Bueche* ausgerechnet und auf Tabelle 7 in der letzten

Tabelle 7. Ausrechnung des mittleren Abstandes der Kettenenden  $R_s$  nach *Debye* und *Bueche*.

Probe Nr.	$\bar{M}_N$ osm. $\times 10^{-3}$	$[\eta]$ ML/GM	$\bar{P}_N$	Länge des völlig gestreckten Moleküls $E$ (Å)	Mittlerer Abstand der Kettenenden statist. Knäuel $R$ (Å)	$R_s$ nach <i>Debye Bueche</i>
45	27	112	90	465	100	158
64	34	145	114	590	112	187
46	54	232	180	930	142	255
54	78	295	260	1340	170	311
63	90	358	300	1550	184	349
83	137	470	455	2350	230	439
47	165	635	550	2840	250	517
84	194	710	650	3350	270	566
38	260	865	865	4450	310	667
85	292	940	970	5000	330	713
68	300	978	1000	5150	334	738
89	375	1270	1250	6480	370	855
86	523	1630	1750	9000	440	1040
90	546	1610	1800	9300	450	1050
91	700	2100	2300	11900	510	1247
88	810	2530	2700	13900	550	1392

Spalte angeführt. Wenn man diese Werte mit den  $E$ - und  $R$ -Werten in den zwei vorangehenden Spalten vergleicht, sieht man, wie weit ein aufgelöstes Cellulosenitratmolekül die Dimensionen eines statistischen Knäuels mit demselben Polymerisationsgrad überschreitet. Mit der Streulichtmethode erhielten *Badger* und *Blaker*<sup>18</sup> für die durchschnitt-

<sup>18</sup> R. M. Badger und R. H. Blaker, J. Phys. Coll. Chem. 53, 1056 (1949).

liche Distanz der Enden einer Nitrocellulose von  $P \cong 1000$  einen Wert von 1250 Å, welcher ungefähr 1,75mal so groß ist als der  $R_s$ -Wert von 738 Å, welchen wir nach der *Debye-Bueche*-Theorie für eine Nitrocellulose desselben  $P$ -Wertes errechneten. Andererseits haben *Outer, Carr* und *Zimm*<sup>19</sup> vor kurzem eine Reihe von Polystyrolfraktionen ebenfalls mit der Streulichtmethode untersucht und eine ihrer Fraktionen (A-7,  $\overline{M}_w = 230000$ ,  $[\eta] = 1,01$ ) ergab in Butanon einen  $R$ -Wert von 163 Å, welcher sehr gut mit dem Ergebnis der *Debye-Buecheschen* Theorie übereinstimmt.

Eine andere Theorie, um den Widerstand, welchen ein statistisch geknäueltes Makromolekül einer strömenden Flüssigkeit darbietet, zu errechnen, wurde von *Kirkwood* und *Riseman* vorgeschlagen<sup>20</sup>. Diese Theorie legt das Hauptgewicht auf die Berücksichtigung der gegenseitigen hydrodynamischen Beeinflussung benachbarter Kettenelemente, und macht keinerlei Voraussetzungen, wie weit das Lösungsmittel in das Makromolekül eindringen kann. Nach dieser Theorie drücken *Kirkwood* und *Riseman* die Viskositätszahl in folgender Weise aus:

$$[\eta] = (N \zeta b^2 P / 3600 \eta_0 M_0) F(\lambda_0 P^{1/2}), \quad (13)$$

wo  $\lambda_0 = \zeta / (6 \pi^3)^{1/2} \eta_0 b$ ;  $\eta_0$  = Viskositätskoeffizient des Lösungsmittels;  $M_0$  = Molgewicht der monomeren Einheit;  $P$  = Polymerisationsgrad =  $M/M_0$ ;  $\zeta$  = Reibungskonstante, welche für die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittelmolekülen und Kettenelementen des Makromoleküls charakteristisch ist;  $b$  = Länge des statistischen Kettenelements oder effektive Bindungslänge. Um nun  $[\eta]$  nach der *Kirkwood-Risemanschen* Theorie für die untersuchten Nitrocellulosen auszurechnen, kann man entweder die von diesen Autoren vorgeschlagene Methode<sup>20</sup> verwenden, wonach man  $b$  und  $\zeta$  vom  $\lim [\eta]/P^{1/2}$  für große  $P$ -Werte und von der Neigung eines  $[\eta]$  gegen  $P$ -Diagrammes auf log-log-Papier erhält. Oder man kann Werte von  $b$  und  $\zeta$  verwenden, welche mit unabhängigen Methoden bestimmt wurden. Solche Werte für Nitrocellulosen in Aceton wurden kürzlich von *Newman*<sup>21</sup> mit Hilfe von Sedimentationsmessungen und von *Badger* und *Blaker*<sup>18</sup> mit Hilfe von Diffusionsmessungen bestimmt. Da die Proben, welche von diesen Autoren untersucht wurden, gut unserer  $[\eta] = K M^a$ -Gleichung folgen (vgl. Abb. 8), haben wir zur Berechnung von  $[\eta]$  nach *Kirkwood-Riseman* diese Werte benützt. Die damit errechneten Viskositätszahlen und  $R$ -Werte sind in Tabelle 8 wiedergegeben. Man ersieht aus dieser Tabelle, daß die  $b$ - und  $\zeta$ -Werte von *Newman* (Sedimentation) eine ziemlich

<sup>19</sup> *P. Outer, C. I. Carr* und *B. H. Zimm*, *J. Chem. Physics* **18**, 830 (1950).

<sup>20</sup> *J. G. Kirkwood* und *J. Riseman*, *J. Chem. Physics* **16**, 565 (1948); **17**, 442 (1949).

<sup>21</sup> *S. Newman*, *J. Phys. Coll. Chem.* **54**, 964 (1950).

Tabelle 8. Viskositätszahl und  $R_{KR}$ -Werte nach *Kirkwood* und *Riseman*.

Probe Nr.	$\bar{P}_N$	$\bar{P}_N^{1/2}$	$\frac{x}{(\lambda_0 P^{1/2})}$	$F(x)$	$[\eta]$ gef.	$[\eta]$ theor. <sup>22</sup>	$[\eta]$ -theor. <sup>23</sup>	$R_{KR}$ theor. <sup>22</sup>	$R_{KR}$ theor. <sup>23</sup>
45	90	9,5	0,41	0,754	1,12	1,29	2,08	285	437
82	120	11,0	0,47	0,728	1,29	1,66	2,62	330	506
46	180	13,4	0,58	0,686	2,32	2,34	3,69	402	617
54	260	12,1	0,69	0,649	2,95	3,21	5,07	483	740
63	300	17,3	0,74	0,634	3,58	3,61	5,70	518	795
83	460	21,4	0,92	0,584	4,70	5,11	8,07	642	985
84	650	25,5	1,10	0,541	7,10	6,67	10,5	765	1170
50	900	30,0	1,29	0,504	9,00	8,63	13,6	900	1380
39	930	30,6	1,32	0,500	8,89	8,88	14,0	918	1410
68	1000	31,6	1,36	0,492	9,78	9,35	14,75	948	1450
89	1250	35,4	1,52	0,465	12,7	11,0	17,4	1062	1630
86	1740	41,8	1,80	0,424	16,3	14,0	22,2	1254	1920
90	1820	42,7	1,83	0,420	16,1	14,5	22,9	1280	1960
91	2350	48,3	2,08	0,389	21,0	17,2	27,2	1450	2220
87	2370	48,7	2,09	0,388	21,2	17,4	27,5	1460	2240
88	2700	52,0	2,23	0,374	25,3	19,2	30,3	1560	2390

gute Voraussage von  $[\eta]$  bis zu  $P \sim 1000$  ermöglichen, aber daß bei höheren  $P$ -Werten unterhalb der experimentellen Viskositätszahlen liegende  $[\eta]$ -Werte erhalten werden. Mit den Parametern nach *Badger* und *Blaker* (Diffusion) erhält man Viskositätszahlen, welche über den ganzen Molgewichtsreich oberhalb der experimentellen Werte liegen. Wenn wir nach der Methode von *Kirkwood* und *Riseman* aus unseren eigenen Messungen  $b$  und  $\zeta$  ausrechnen, so erhalten wir Werte, welche zwischen denen von *Newman* und denen von *Badger* und *Blaker* liegen und ziemlich gut mit den experimentellen  $[\eta]$ -Werten übereinstimmende Resultate liefern. Die letzten zwei Spalten in Tabelle 8 enthalten die  $R$ -Werte, welche wir für eine Anzahl der Proben ausrechneten und die etwas größer sind als die nach *Debye-Bueche* errechneten Werte, aber besser mit unabhängigen Lichtstreuungsresultaten übereinstimmen<sup>18, 19</sup>. Es ist von Interesse, daß unsere  $R$ -Werte, sowohl die nach *Debye-Bueche* errechneten als auch die nach der *Kirkwood-Riseman*-Theorie ausgerechneten, gut mit Werten von *Münster*<sup>24</sup> für Nitrocellulosen ähnlicher Molgewichte übereinstimmen.

<sup>22</sup> Ausgerechnet unter Verwendung der Werte  $b = 30 \text{ \AA}$  und  $\zeta = 11,9 \times 10^{-10}$  von *Newman*<sup>21</sup> (Sedimentation).

<sup>23</sup> Ausgerechnet unter Verwendung der Werte  $b = 46 \text{ \AA}$  und  $\zeta = 8,0 \times 10^{-10}$  von *Badger* und *Blaker*<sup>18</sup> (Diffusion).

<sup>24</sup> A. Münster, Z. physik. Chem. 197, 17 (1951).

Kirkwood und Riseman haben in einer späteren Arbeit<sup>25</sup> für steife, stäbchenförmige Makromoleküle eine Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molgewicht abgeleitet, nach welcher bei solchen Stäbchen eine Gerade resultiert, wenn man  $[\eta]$  gegen  $\overline{M}^2/\log \overline{M}$  aufträgt. Abb. 13 zeigt, daß für unsere Nitrocellulosen bis zu  $P \sim 400$  eine Gerade erhalten wird. Bei höheren  $P$ -Werten weichen jedoch die experimentellen Punkte stark von dieser Geraden ab, in dem Sinne, daß die gefundenen  $[\eta]$ -Werte

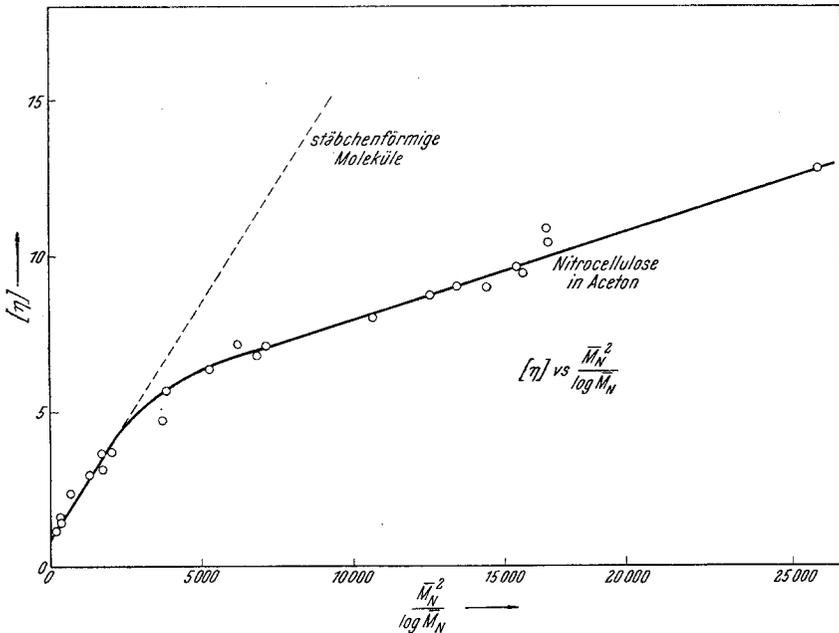


Abb. 13. Abweichung der experimentellen Werte von der Kirkwood-Riseman-Formel für stäbchenförmige Makromoleküle.

viel kleiner sind als die von der Theorie für stäbchenförmige Makromoleküle zu erwartenden Werte. Dies weist darauf hin, daß bei ungefähr  $P = 400$  die Nitrocellulose von einem stäbchenförmigen Molekül in ein gestrecktes, aber bereits geknäueltes Molekül übergeht, welches mit weiter ansteigendem Molgewicht an innerer Beweglichkeit zunimmt<sup>26, 27</sup>.

Eine dritte Theorie zur Auswertung der Viskositätszahl wurde kürzlich von Flory und Fox<sup>28</sup> ausgearbeitet, welche die Wechselwirkung von-

<sup>25</sup> J. G. Kirkwood und J. Riseman, J. Chem. Physics 18, 512 (1950).

<sup>26</sup> A. Peterlin, J. chim. phys. 47, 669 (1950).

<sup>27</sup> A. Münster, J. Polymer Sci. 8, 633 (1952).

<sup>28</sup> P. J. Flory und T. G. Fox, Jr., J. Polymer. Sci. 5, 745 (1950); J. Amer. Chem. Soc. 73, 1904 (1951).

einander entfernter Kettenelemente berücksichtigt und außerdem in Erwägung zieht, daß die einzelnen Kettenelemente ein gewisses Eigenvolumen besitzen, das ein Anschwellen des vom Makromolekül beanspruchten Volumens zur Folge hat. Um diese Theorie experimentell nachzuprüfen, sind jedoch Viskositätsmessungen bei mehreren Temperaturen notwendig und wir können daher die Theorie vorläufig noch nicht an unseren Nitrocellulosen anwenden.

Schließlich wollen wir darauf hinweisen, daß, um experimentelle  $[\eta]$ -Werte mit theoretisch berechneten überhaupt vergleichen zu können, es notwendig ist, vom *Geschwindigkeitsgefälle unabhängige* Viskositätszahlen zu verwenden. Da besonders bei den höher molekularen Nitrocellulosen dieser Einfluß des Geschwindigkeitsgefälles auf die Viskositätszahl beträchtlich wird, so wollen wir hier diesen Effekt etwas näher diskutieren.

#### Die Abhängigkeit der Viskosität vom Geschwindigkeitsgefälle.

Die Viskosität einer Flüssigkeit ist bekanntlich eine Materialkonstante und ein Maß für das Verhältnis der zwischen zwei Flüssigkeitsschichten herrschenden Schergeschwindigkeit und der zwischen diesen wirkenden Kraft. Die Viskositätssteigerung in einer Lösung gegebener Konzentration ist, wie ausgeführt wurde, abhängig von der Natur der gelösten Moleküle, also ebenfalls im allgemeinen eine Stoffkonstante für ein bestimmtes System. Bei Lösungen von Hochpolymeren läßt sich nun zeigen<sup>29</sup>, daß schon bei in üblichen Kapillarviskosimetern herrschenden Geschwindigkeitsgefällen die hydrodynamischen Kräfte in der strömenden Lösung genügend groß sein können, um sowohl eine Ausrichtung der gelösten Moleküle als auch eine Änderung ihrer Gestalt zu bewirken. Es ergeben sich so die bekannten Abweichungen vom *Poiseuilleschen* Ausflußgesetz, die man als „Strukturviskosität“ oder „Nicht-Newton'sches Verhalten“ bezeichnet<sup>30</sup>.

Es hat sich gezeigt, daß man oft die Abhängigkeit der Viskosität vom Geschwindigkeitsgefälle durch folgende Beziehung wiedergeben kann<sup>31</sup>:

$$\eta = \eta_{\infty} - Q(G), \quad (14)$$

wobei  $\eta$  die gemessene Viskosität,  $\eta_{\infty}$  die Viskosität bei dem Geschwindigkeitsgefälle 0 und  $Q(G)$  eine Funktion des Geschwindigkeitsgefälles  $G$

<sup>29</sup> H. Mark, J. Appl. Physics **12**, 41 (1941).

<sup>30</sup> W. Philippoff, Die Viskosität der Kolloide. Dresden und Leipzig: Steinkopff, 1942.

<sup>31</sup> G. de Wind und J. J. Hermans, Rec. trav. chim. Pays-Bas **70**, 521, 615 (1951).

ist, die wir leider nicht kennen. In diesen Fällen beobachten wir also praktisch eine Viskositätsabnahme mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle.

Für die weiteren Betrachtungen erscheint er vorteilhaft, folgende Ursachen des Effektes zu unterscheiden:

1. Die *Orientierung* der Moleküle;
2. ihre *Gestaltsänderungen*, etwa wenn Kettenmoleküle im Strömungsgefälle gestreckt und entknäuelst werden.

Diese beiden Effekte treten für Nitrocellulose in leicht meßbarer Größenordnung erst bei einem Geschwindigkeitsgefälle von einigen  $10^3 \text{ sek}^{-1}$  auf. Da sie das Einzelmolekül betreffen, werden sie auch in sehr verdünnter Lösung nicht verschwinden, vielmehr in diesem Falle die bestimmende Rolle spielen<sup>32</sup>.

3. Erreicht die *Konzentration* eine bestimmte Größe, deren Wert vom Molekulargewicht und der Gestalt des gelösten Moleküls abhängt, so kann *intermolekulare Wechselwirkung* eintreten: es kommt zur Bildung temporärer, übermolekularer Strukturen. Diese „Verfilzungen“ erhöhen die Viskosität in bedeutendem Maße. Wird nun an eine derartige Lösung ein Strömungsgefälle angelegt, so wird dieses die temporären Strukturen zerreißen und damit die Viskosität *erniedrigen*. Dieser Effekt, der bei üblichen Schergeschwindigkeiten von einigen  $10^2 \text{ sek}^{-1}$  wesentlich größer ist als die unter 1 und 2 genannten, ist vor allem bei Polymeren mit hohem Molekulargewicht zu erwarten, insbesondere bei höheren Konzentrationen. Er wird im Gegensatz zu 1 und 2 schon bei sehr geringen Schergeschwindigkeiten auftreten. Wird die Konzentration vermindert, dem Einzelmolekül also mehr Raum zugewiesen, so sollte er schließlich verschwinden.

Betrachtet man nun die experimentelle Abhängigkeit der Viskosität vom Geschwindigkeitsgefälle (Abb. 3), so findet man, daß sie im Bereiche der üblichen Kapillarviskosimeter, das ist etwa  $100 < G < 2000 \text{ (sek}^{-1}\text{)}$ , recht gut durch eine gerade Linie dargestellt werden kann. In hohen Konzentrationen beobachtet man aber bei sehr kleinem Geschwindigkeitsgefälle einen plötzlichen steilen Aufschwung der Kurve (Abb. 3, höchste Konzentration), der wahrscheinlich auf den nun vorherrschenden Effekt 3, nämlich einsetzende intermolekulare Verfilzung, zurückzuführen ist. Leider ist es kaum möglich, den Punkt, wo dieser steile Aufschwung beginnt, einwandfrei festzustellen<sup>33</sup>. Da, wie gesagt, diese steile Viskositätssteigerung Molekülaggregaten zuzuschreiben ist, scheint es uns richtiger, das Verhalten des Einzelmoleküls bei sehr kleinem Geschwindigkeitsgefälle durch eine Extrapolation der geraden Linie in dieses Gebiet darzustellen.

<sup>32</sup> W. Kuhn und H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 28, 1533 (1945).

<sup>33</sup> K. Edelmann, Faserforsch. u. Textiltechn. 8 (1951).

Für den linearen Bereich geht die obige Formel über in

$$\eta = \eta_{\infty} - K \cdot G, \quad (15)$$

wobei  $K$  eine Konstante ist, die vom betreffenden Molekül, seinem Molegewicht, seiner Gestalt in Lösung (und damit vom Lösungsmittel) und der Konzentration abhängt. Diese einfache Gleichung ist in wenig veränderter Form (die Änderungen betreffen Versuche, Näheres über die Konstante  $K$  auszusagen) von einer Anzahl von Autoren vorgeschlagen und zum Teil auch experimentell bestätigt worden<sup>34</sup>. Es soll später gezeigt werden, daß eine sowohl von uns in vorliegender Unter-

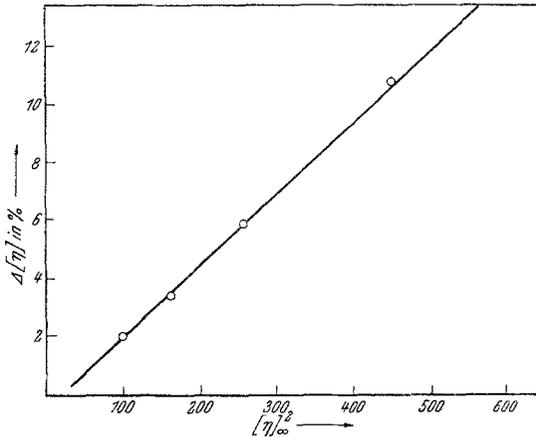


Abb. 14. Abhängigkeit der Zunahme von  $[\eta]_{\bar{G}}$  (bei Korrektur von  $\bar{G}=1000 \text{ sek}^{-1}$  auf  $\bar{G}=0$ ).

suchung als auch von Flory an Polyisobutylenen<sup>35</sup> empirisch gefundene Beziehung die Differentialform dieser Gleichung darstellt.

Als maßgebend für das Einzelmolekül wird die Viskositätszahl (intrinsic viscosity)  $[\eta]$  angesehen, die bekanntlich definiert ist als:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_{rel}}{c}. \quad (16)$$

Es erhebt sich nun die Frage nach der Abhängigkeit der Viskositätszahl vom Geschwindigkeitsgefälle. Nach dem Gesagten müßten wir erwarten, daß beim Grenzwert 0 der Konzentrationseffekt 3 verschwindet, nicht aber Effekt 1 und 2. Es werden daher die Verhältnisse im oben abgegrenzten Bereich, nämlich bei Geschwindigkeitsgefällen von 0 bis etwa  $2000 \text{ sek}^{-1}$ , durch eine gerade Linie angenähert werden können.

<sup>34</sup> H. T. Hall und R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 265 (1951). — G. de Wind und J. J. Hermans, Rec. trav. chim. Pays-Bas **70**, 521 (1951).

<sup>35</sup> T. G. Fox, Jr., J. C. Fox und P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1901 (1951).

Führen wir den Grenzübergang  $c \rightarrow 0$  für unsere Gleichung durch, so erhalten wir:

$$[\eta]_{\bar{G}} = [\eta]_{\infty} - K' \cdot \bar{G}, \quad (17)$$

wobei  $[\eta]_{\bar{G}}$  dem Geschwindigkeitsgefälle  $\bar{G}$ ,  $[\eta]_{\infty}$  jedoch dem Geschwindigkeitsgefälle 0 entspricht, und  $K'$  wieder eine Proportionalitätskonstante ist, auf deren Diskussion wir aber hier nicht eingehen wollen.

In Tabelle 2 ist in Kolonne 5 die Zunahme in  $[\eta]$  in Prozent angeführt, wenn das Geschwindigkeitsgefälle von  $1000 \text{ sek}^{-1}$  auf 0 erniedrigt wird. Tragen wir diese Größe gegen  $[\eta]_{\infty}^2$  auf, so erhalten wir eine Gerade (Abb. 14). Das heißt, es gilt die Gleichung:

$$\frac{d[\eta]}{d\bar{G}} = k [\eta]_{\infty}^2. \quad (18)$$

Formt man diese Gleichung um, indem man anstatt  $d[\eta]/d\bar{G}$  nunmehr  $d \log [\eta]/d\bar{G}$  betrachtet, und führt man ferner die *Mark-Howink*-Gleichung  $[\eta] = K M^a$  ein (wobei  $a$  für Nitrocellulose annähernd gleich 1 ist), so sieht man, daß obige Beziehung identisch ist mit einer Gleichung, die *Flory* kürzlich an Polyisobutylenen<sup>35</sup> empirisch gefunden hat und die lautet:

$$\frac{d \log \eta_{\text{sp}}}{d\bar{G}} = k \frac{[\eta]^2}{M}. \quad (19)$$

Wir können also unsere Beziehung als einen Sonderfall der *Flory*schen Gleichung betrachten.

Ferner können wir annehmen, daß unsere Beziehung das Differentialgesetz für die Viskosität als  $f(\bar{G})$  in unserem Bereich ist, aus dem wir durch Integration folgende allgemeine Beziehung gewinnen können:

$$[\eta]_{\bar{G}} = [\eta]_{\infty} - k \cdot [\eta]_{\infty}^2 \cdot \bar{G}. \quad (20)$$

Wie wir sofort sehen, ist diese Beziehung identisch mit der Näherungsformel von Gl. (17), die, wie wir erwähnten, von mehreren Autoren auf Grund theoretischer Überlegungen vorgeschlagen wurde. Die Konstante  $K'$  dieser Gleichung ergibt sich hierbei zu  $[\eta]_{\infty}^2 \cdot k$ , wobei wir nun  $k$  als die Zahl ansprechen können, die tatsächlich die Größe der Abhängigkeit der Viskosität der betreffenden Polymerenlösung vom Geschwindigkeitsgefälle beschreibt.

Zur Gewinnung der Viskositätszahl aus Messungen der relativen Viskositäten einer Lösung bei verschiedenen Konzentrationen ist bekanntlich eine Extrapolation nach  $c = 0$  durchzuführen, für die eine ganze Reihe von Formeln zur Verfügung steht (etwa von *Schulz*, *Martin*, *Huggins*). Alle diese Formeln sind im wesentlichen gleich, wir führen hier als Beispiel die logarithmierte Gleichung von *Martin* an, die wir

auch in diesem Teil der vorliegenden Arbeit zur Extrapolation verwendet haben:

$$\log \eta_{sp}/c = \log [\eta] + k [\eta] \cdot c, \quad (21)$$

wobei  $k$  die sogenannte „Martin-Konstante“ ist. Es kann nun gezeigt werden<sup>36</sup>, daß sich Abweichungen vom normalen *Newtonschen* Verhalten auch in der Konstanten  $k$  ausdrücken: steigt das Geschwindigkeitsgefälle, so wird letztere kleiner. Dieses Verhalten wurde recht deutlich in einer neueren Arbeit von *Conrad*<sup>37</sup> an Cellulose tatsächlich gefunden. Um zu zeigen, wie sich die *Martin-Konstante* in unserem Falle verhält, haben wir diese für verschiedene Geschwindigkeitsgefälle berechnet und

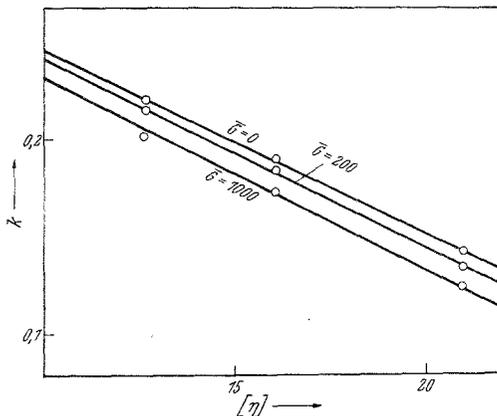


Abb. 15. Abhängigkeit der *Martin-Konstante* von  $[\eta]$  und vom Geschwindigkeitsgefälle.

in Abb. 15 gegen die Viskositätszahl aufgetragen. Wie man sieht, nimmt sie mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle und steigender Viskositätszahl ab, welcher Befund im Einklang mit dem oben Gesagten und mit *Conrads* Beobachtungen steht.

### Zusammenfassung.

Die Viskositätszahlen einer Reihe technischer Cellulosen verschiedenen Ursprungs und mit Molgewichten

$$[\eta] = 1,33 \times 10^{-4} \cdot M^{0,905},$$

eines großen Bereiches wurden in Cupriäthylendiaminlösung bestimmt. Sodann wurden die Cellulosen nitriert (bis zu einem Stickstoffgehalt von ungefähr 13,9%) und die osmotischen Molgewichte der Nitrocellulosen in Aceton gemessen. Ferner wurden die Viskositätszahlen der Nitrocellulosen in Aceton, Äthylacetat und Äthyllactat bestimmt. Diese Messungen ermöglichten die Aufstellung der folgenden empirischen Gleichung zwischen Molgewicht und Viskositätszahl für die Primärcellulosen:

<sup>36</sup> J. Schurz, in Vorbereitung.

<sup>37</sup> C. M. Conrad, V. W. Tripp und T. Mares, J. Phys. Coll. Chem. 55, 1474 (1951).

Von den drei untersuchten Lösungsmitteln für die Nitrocellulosen ist Äthylacetat das beste ( $a$  der *Kuhn-Houwink-Mark*-Gleichung ist am größten), Aceton das schlechteste. Die Viskositätszahl war am größten in Äthylacetat, am kleinsten in Aceton. Die  $k'$ -Werte der *Hugginsschen* Gleichung waren am kleinsten in Äthylacetat, am größten in Aceton. Die Viskositäten wurden fernerhin nach den Theorien von *Debye-Bueche* und von *Kirkwood-Riseman* ausgewertet.

Die Abhängigkeit der Viskositätszahl von Nitrocelluloselösungen in Aceton vom Geschwindigkeitsgefälle wurde mit einem kürzlich entwickelten Instrument, das kurz beschrieben wird, bestimmt. Es wurde gefunden, daß bei Nitrocellulosen mit einem Molgewicht über 300000 der Einfluß des Geschwindigkeitsgefälles merklich wird. Durch lineare Extrapolation der  $\eta_{sp}/c$ -Werte bei verschiedenem Gefälle auf  $\bar{G} = 0$  wurden Näherungswerte für  $[\eta]_{\bar{G}=0}$  erhalten, die sicherlich die Eigenschaften des Makromoleküls besser darstellen als Viskositätszahlen bei unkontrolliertem Geschwindigkeitsgefälle.

Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Messungen wurden unter Zusammenarbeit mit den Versuchslaboratorien der Firmen The Rayonier Corporation, Shelton, Wash. und The E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Richmond, Va. ausgeführt. Es ist uns ein Vergnügen, diesen Firmen hier unseren herzlichen Dank auszudrücken. Fernerhin wurden einige der Messungen zur Kontrolle von anderen Laboratorien nachgeprüft, und wir möchten daher Herrn Dr. *J. B. Nichols* (Chem. Dept. of E. I. du Pont de Nemours & Co.), Herrn Dr. *J. H. Elliott* (Hercules Powder Co.) und Herrn Dr. *H. P. Frank* (I. Chem. Universitätslaboratorium, Wien) dafür aufrichtig danken.