

Untersuchungen an Carboxymethylcellulose

I. Viskosität-Molekulargewichtsbeziehung in verschiedenen Lösungsmitteln

Von

J. Schurz, H. Streitzig und E. Wurz

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz und der Cellulosefabrik A. G. St. Michael, Leoben-Hinterberg

Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 11. Juni 1956)

Die Konstanten der *Mark-Howwinkschen* Gleichung für Carboxymethylcellulose in 2% NaCl und in 6% NaOH werden bestimmt. Die Moleküle verhalten sich in 2% NaCl wie ein Polyelektrolyt, in 6% NaOH wie frei durchströmte Knäuelmoleküle. Für Meßzwecke ist 6% NaOH das geeignetere Lösungsmittel.

Kürzlich hat *E. Wurz*¹ durch Eichung mittels osmometrischen Messungen die *Staudinger-K_m*-Konstante für CMC in 2% NaCl- und in 6% NaOH-Lösung bestimmt und damit eine technische DP-Bestimmung ermöglicht. Die Viskositätsmessungen erfolgten dabei im *Höppler-Viskosimeter*, und die Grenzviskositätszahl wurde aus diesen Werten nach der 8. Potenzformel von *Hess-Philippoff*² ermittelt. Nun erhob sich einerseits die Frage, ob bei den Viskositätsmessungen im Höppler einwandfrei der Bereich von η_0 (keine Strukturviskosität) erfaßt wird. Andererseits ist bekannt, daß die einfache *Staudinger-Gleichung* $[\eta] = K_m \cdot M$ nur für beschränkte Bereiche gilt, was auch in der genannten Arbeit in den verhältnismäßig starken Schwankungen der *K_m*-Werte seinen Ausdruck fand. So durfte erwartet werden, daß eine Auswertung der Messungen im Sinne der *Mark-Howwink-Gleichung* $[\eta] = K \cdot M^a$ einerseits eine genauere Molekulargewichtsbestimmung ermöglichen

¹ *E. Wurz*, Österr. Chem.-Ztg. **55**, 215 (1954).

² *K. Hess* und *W. Philippoff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 639 (1937).

würde, andererseits durften durch eine solche Analyse auch weitere Aufschlüsse über den Lösungszustand erwartet werden.

Die Konstante K bezieht sich zunächst stets auf Molekulargewichte. Arbeitet man, wie z. B. in der vorliegenden Untersuchung, mit Polymerisationsgraden, so soll die entsprechende Konstante K_p heißen. Die *Mark-Houwink*-Gleichung lautet dann $[\eta] = K_p \cdot P^a$. K und K_p hängen zusammen nach: $K = K_p/m_D^a$, wobei m_D = Molekulargewicht der Grundeinheit des Cellulosederivates.

Experimentelles

Die wichtigsten Daten der Proben sind in Tabelle I zusammengestellt (vgl. ¹). Es handelt sich in allen Fällen um unfractionierte CMC-Präparate, von einem Substitutionsgrad $s \sim 0,6$ (Mittelwert). Die Strukturviskositätsmessungen wurden in einem Mehrkugelviskosimeter nach *Schurz-Immergut*³ durchgeführt, die Herstellung der Lösung erfolgte wie schon bei *E. Wurz* beschrieben¹. Meßtemperatur war 25° C. Alle Daten sind auf die Konzentrationsangabe in g/ml bezogen. Die Konzentrationsangaben der Lösungsmittel sind bei NaCl Gewichtsprozent, bei NaOH Volumprozent.

Tabelle I

M_p	s	$\bar{P}_{\text{osm.}}$	$[\eta]$ 2% NaCl	$[\eta]$ 6% NaOH
I	0,5	185	176	136
II	0,7	240	243	157
III	0,7	440	576	296
IV	0,5	500	572	362
V	0,95	520	469	300
VI	0,7	540	702	372
VII	1,0	765	846	494

Strukturviskosität

Strukturviskositätsmessungen wurden am Präparat III (DP 440, $c = 2$ g/l — 6% NaOH) durchgeführt, bei kleineren DP-Werten ist der Effekt naturgemäß ebenfalls kleiner. Die Resultate sind in Abb. 1 wiedergegeben, wo auch Kugelfallwerte eingezeichnet sind. Wie man sieht, liegen diese jenseits des durch die Messung erfaßten Bereiches, das heißt, daß unter den vorliegenden Verhältnissen im *Höppler*-Viskosimeter eine Schubspannung kleiner als 12 dyn/cm² (Geschwindigkeitsgefälle < 695 sec⁻¹) herrscht. Diese Werte dürften klein genug sein, um η_0 zu erfassen. Der in der Abb. 1 strichliert eingezeichnete weitere Anstieg ist geschätzt, er würde bei der Schubspannung 0 auf die Kugelfallwerte führen. Auf alle Fälle dürfen wir daher annehmen, daß wir im *Höppler* das η_0 erfassen.

³ *J. Schurz und E. H. Immergut, J. Polymer Sci. 9, 279 (1952).*

Man muß beim *Höppler*-Viskosimeter einen solchen Umweg zur Bestimmung der rheologischen Grundgrößen τ und D wählen, da eine Berechnung auch nur näherungsweise nicht möglich ist. Man kann eine solche durchführen, wenn im Kugelfallversuch der Fallrohrradius genügend größer ist als der Fallkugelradius⁴, aber diese Bedingung ist im *Höppler*

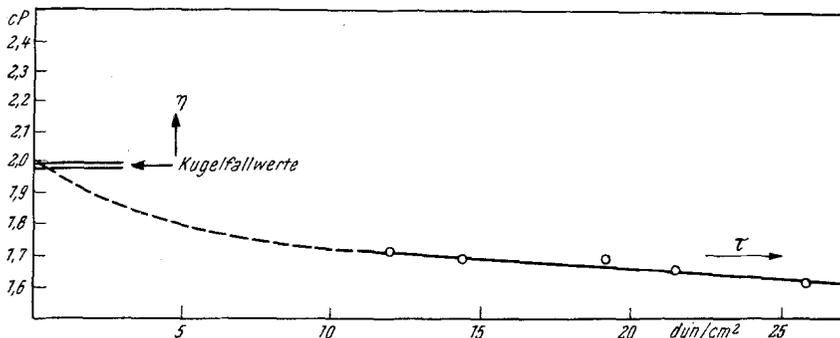


Abb. 1. Die absolute Viskosität in cP einer Lösung von 2 g/l Carboxymethylcellulose ($\bar{P}_{\text{osm}} = 440$) in 6% NaOH in Abhängigkeit von der Schubspannung

in keiner Weise erfüllt, außerdem gleitet die Kugel an der Fallrohrwand und führt noch eine Drehbewegung aus. Eine Berechnung erscheint daher zur Zeit kaum möglich und unsere Bestimmung dürfte der erste Versuch sein, die Schubspannung im *Höppler*-Viskosimeter experimentell abzuschätzen.

Die Viskositäts-Polymerisationsgrad-Beziehung

Trägt man die Meßwerte von *E. Wurz* in doppelt logarithmischer Darstellung auf (Abszisse: Polymerisationsgrade, Ordinate: Grenzviskositätszahlen), so sieht man sofort, daß man durch die Punkte in beiden Fällen recht gut eine Gerade legen kann. Abb. 2 zeigt dies für die 2% NaCl als Lösungsmittel, Abb. 3 für die 6% NaOH als Lösungsmittel. Punkt V fällt in beiden Fällen heraus, was sich leicht aus seinem abweichenden Substitutionsgrad (0,95) erklärt. Ferner fällt auf, daß bei der NaCl-Lösung auch noch weitere Punkte, deren Substitutionsgrad vom mittleren ($\sim 0,6$) abweicht, nicht auf der Geraden liegen, während dies bei der NaOH-Lösung nicht der Fall ist. Wir kommen also zum recht wichtigen Schluß, daß die Viskositätszahlen bei der NaOH-Lösung wesentlich weniger vom Substitutionsgrad beeinflusst werden als bei der NaCl-Lösung.

Grundsätzlich ist es nun möglich, aus den Kurven der Abb. 2 und 3 die Konstanten K_p und a der *Mark-Houwinkschen* Gleichung zu be-

⁴ *J. Schurz* und *R. Bartunek*, Das Papier 10, 97 (1956).

stimmen. Die Steigung der Geraden gibt direkt a , und K_p kann man sich aus einem beliebigen Ordinatenabschnitt berechnen. Liest man z. B. den Ordinatenabschnitt bei $M = 1000$ ab, so errechnet sich K_p nach $\lg K_p = \lg [\eta] - 3 a$.

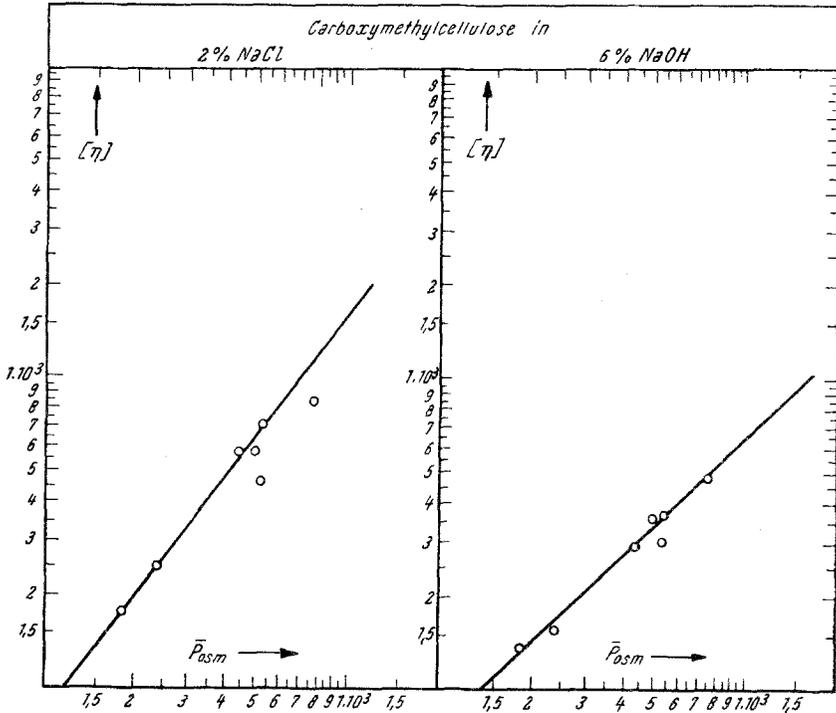


Abb. 2. Die Grenzviskositätszahl $[\eta]$ als Funktion des Polymerisationsgrades \bar{P}_{osm} in doppelt logarithmischer Darstellung in 2% NaCl-Lösung

Abb. 3. Die Grenzviskositätszahl $[\eta]$ als Funktion des Polymerisationsgrades \bar{P}_{osm} in doppelt logarithmischer Darstellung in 6% NaOH-Lösung

Wesentlich genauere Werte für die Konstanten erhält man allerdings, wenn man sie nach der Ausgleichsrechnung bestimmt. Dazu gleichen wir die experimentell ermittelten Punkte durch die Gerade $y = b + a \cdot x$ aus, wobei $y = \lg [\eta]$ und $x = \lg P$. Dann sind die Abweichungen v_i gegeben als:

$$v_i = y_i - (a \cdot x_i + b).$$

Nach dem *Gaußschen* Prinzip soll die Quadratsumme dieser Abweichungen ein Minimum werden, also:

$$\Sigma (a \cdot x_i + b - y_i)^2 = Q(a, b) = \text{Min!}$$

Wir differenzieren die obige Funktion partiell nach a und b und erhalten somit die zwei Bestimmungsgleichungen für a und b :

$$a \Sigma x^2 + b \Sigma x - \Sigma x y = 0,$$

$$a \Sigma x + n b - \Sigma y = 0,$$

wobei $a = a$ und $b = K_p$.

Wir haben die Konstanten nach verschiedenen Methoden ermittelt und erhielten als beste Werte für die *Mark-Houwink*-Gleichung

$$[\eta] = K_p \cdot \bar{P}_{\text{osm}}^a$$

folgende Zahlen:

1. Lösung in 6% NaOH (Punkt V nicht mitverwendet), c in g/ml:

$$K_p = 1,05, \quad a = 0,93.$$

2. Lösung in 2% NaCl (ohne Punkt V und VII), c in g/ml:

$$K_p = 2,25 \cdot 10^{-1}, \quad a = 1,28.$$

Daraus ergibt sich unter Annahme eines mittleren Substitutionsgrades von $s = 0,6$ ($m_D = 210$) für die auf das Molekulargewicht bezogenen K -Werte:

$$6\% \text{ NaOH: } K = 7,3 \cdot 10^{-3}; \quad 2\% \text{ NaCl: } K = 2,33 \cdot 10^{-4}.$$

Diskussion

Diese Befunde sind sehr interessant. Wir werden sie im Lichte der bestehenden Erfahrung wohl so interpretieren dürfen, daß der Carboxymethylcellulose im Lösungsmittel 2% NaCl das Verhalten eines ausgesprochenen Polyelektrolyten zukommt (denn bei solchen findet man a -Werte zwischen 1 und 1,5), es handelt sich also um recht steife und wenig verknäuelte Moleküle. Als versteifende Kraft wird die elektrostatische Abstoßung der Ladungen entlang der Kette wirken, das heißt, die einzelnen Ladungen werden von einer elektrischen Doppelschicht, einem Zeta-Potential umgeben sein. Im Lösungsmittel 6% NaOH ist die Lage nun ganz anders. Der a -Wert von 0,93 entspricht durchaus dem frei durchströmten Knäuelmolekül, wie es z. B. auch bei den übrigen Cellulosederivaten meist realisiert ist. Das heißt, wir haben es hier mit relativ wenig verknäuelten, aber auf jeden Fall mit typischen Knäuelmolekülen zu tun. Übrigens sieht man dies auch schon, wenn man die Grenzviskositätszahlen selbst betrachtet; für einen bestimmten Polymerisationsgrad ist diese in der NaCl-Lösung wesentlich größer als in der NaOH-Lösung, was eindeutig darauf hinweist, daß die Moleküle in der NaOH-Lösung viel verknäuelter sind. Faßt man die Grenzviskositätszahl entsprechend der üblichen Ansicht als das hydrodynamisch wirksame Volumen der Gewichtseinheit des Gelösten auf, so können wir also sagen, daß dieses für Carboxymethylcellulose in der NaCl-Lösung 1,3- bis 1,9mal größer ist als in der NaOH-Lösung.

Diese Unterschiede in den beiden Lösungsmitteln kann man sich gewiß so entstanden denken, daß der starke Elektrolyt NaOH zufolge seiner hohen Konzentration die Ketten elektrostatisch entkoppelt, indem er die Ladungen gewissermaßen „abschirmt“, er baut das Zeta-Potential

zwischen den einzelnen Ladungsträgern ab und eliminiert bzw. reduziert so die elektrostatische Versteifungstendenz. Es paßt auch ausgezeichnet in dieses Bild, daß die NaCl-Lösung in ihrem Viskositätsverhalten viel empfindlicher auf Änderungen des Substitutionsgrades anspricht als die NaOH-Lösung, denn der Substitutionsgrad bestimmt die Zahl der elektrischen Ladungen pro Kette und damit das Ausmaß der Versteifung; wenn diese Ladungen (wie im Falle der NaOH-Lösung) abgeschirmt sind, so wird dieser Einfluß naturgemäß viel geringer sein.

Zuletzt soll noch darauf hingewiesen werden, daß nach diesen Befunden 6% NaOH als das günstigere Lösungsmittel für Untersuchungen an Carboxymethylcellulose anzusprechen ist als 2% NaCl, welche Erkenntnis insbesondere für den Praktiker von einigem Wert sein dürfte.

Der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung sagen wir unseren verbindlichsten Dank für die Unterstützung dieser Untersuchung.