

# Untersuchungen an Carboxymethylcellulose

## II. Rheologische Messungen und deren molekulare Interpretation

Von

**J. Schurz und H. Streitzig**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 11 Abbildungen

*(Eingelangt am 4. August 1956)*

Nach einer kurzen Diskussion der Platzwechseltheorie und der Strukturmechanik wird über Strukturviskositätsmessungen an Carboxymethylcellulosen berichtet und deren Fließkurven in 6% NaOH mitgeteilt. Es wird gezeigt, daß zwischen dem Wendepunkt  $\hat{D}$  der Fließkurven und dem Molekulargewicht  $M$  der Carboxymethylcellulosen die Beziehung besteht:

$$\hat{D} = 2,83 \cdot 10^{21} \cdot M^{-3,5}.$$

Auf einige weitere empirische Zusammenhänge wird hingewiesen.

### Einleitung

In Fortführung unserer Arbeiten über den Lösungszustand von Carboxymethylcellulose (CMC) haben wir nunmehr die vollständigen Fließkurven von mehreren Präparaten verschiedenen Polymerisationsgrades aufgenommen. Der Diskussion und Auswertung dieser Experimente ist die folgende Arbeit gewidmet. Da hierbei zum Teil wenig bekannte und erst unlängst entwickelte Methoden verwendet werden, soll eine kurze Besprechung der Fließkurve sowie ihrer molekulartheoretischen Interpretation vorausgeschickt werden.

### Die Fließkurve und ihre molekulartheoretische Interpretation

Die meisten Lösungen Hochpolymerer erweisen sich bekanntlich als nicht-Newton'sche Flüssigkeiten, das heißt, der Proportionalitätsfaktor

zwischen Schubspannung  $\tau$  und Fließgeschwindigkeit ist nicht die konstante Viskosität  $\eta$ , wie bei den *Newtonschen* Flüssigkeiten, sondern ebenfalls eine Funktion der Schubspannung. Um eine solche Flüssigkeit zu beschreiben, muß man daher ihr Viskositätsverhalten in einem möglichst großen Schubspannungsbereich angeben. Im allgemeinen findet man hierbei bei sehr geringen Schubspannungen eine konstante Anfangsviskosität  $\eta_0$ , in mittlerem Schubspannungsbereich nimmt dann die Viskosität mit der Schubspannung ab, und zwar derart, daß der Viskositäts-Schubspannungsgradient durch ein Maximum geht. Bei ganz hohen Schubspannungen findet man schließlich wieder die konstante Endviskosität  $\eta_\infty$ . Trägt man eine mittlere Fließgeschwindigkeit gegen die Schubspannung auf, so gibt der Kehrwert der Anfangstangente der Kurve das  $\eta_0$  und ebenso die Endtangente das  $\eta_\infty$ . Der Fließgeschwindigkeits-Schubspannungsgradient ist die Krümmung der Kurve; diese ist für  $\eta_0$  0, erreicht dann bei einer bestimmten Ordinate ein Maximum, um anschließend wieder bis auf Null (bei  $\eta_\infty$ ) abzunehmen. Da sich der Bereich von  $\eta_0$  bis  $\eta_\infty$  zumeist über 4 bis 6 Zehnerpotenzen erstreckt, hat es sich eingebürgert, doppellogarithmische Darstellung anzuwenden, man trägt z. B., wie es besonders *Philippoff*<sup>1</sup> einführte,  $\log \tau$  (Schubspannung) gegen  $\log D$  ( $D$  mittleres Geschwindigkeitsgefälle nach *Weißenberg*) auf. In diesem Falle sind die konstante Anfangs- und Endviskosität Gerade mit einer Neigung von  $45^\circ$  und das dazwischenliegende Kurvenstück hat *s*-Form; der maximalen Krümmung (das ist dem maximalen Fließgeschwindigkeits-Schubspannungsgradienten) entspricht in dieser Darstellung der Wendepunkt der Fließkurve; die Koordinaten im Wendepunkt bezeichnet man nach dem Vorschlag von *Umstätter*<sup>2</sup> mit  $\hat{\tau}$  und  $\hat{D}$ . Die Fließkurve ist heute im wesentlichen eine empirische Kurve, das heißt, wir sind nicht imstande, ihre Gleichung hinzuschreiben. Wohl sind einige Theorien und Näherungen bekanntgeworden, doch alle diese sind nicht von strenger Gültigkeit. In der letzten Zeit haben verschiedene Autoren (*Umstätter-Edelmann*<sup>3</sup>, *Meskat*<sup>4</sup> sowie der eine von uns<sup>5</sup>) begonnen, die Fließkurve molekulartheoretisch zu interpretieren. Hier erscheint uns als sehr wichtiger Befund die zuerst von *Umstätter*<sup>6</sup> beobachtete Tatsache, daß zwischen dem Wendepunkt der Fließkurve und dem Teilchen-

<sup>1</sup> *W. Philippoff*, Viskosität der Kolloide. Leipzig: Verlag Steinkopff. 1942.

<sup>2</sup> *H. Umstätter*, Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie. Berlin: Springer-Verlag. 1952.

<sup>3</sup> *H. Umstätter*, Z. Elektrochem. **54**, 374 (1950); Kolloid-Z. **139**, 120 (1954). — *K. Edelmann*, Faserforsch. Textiltechn. **5**, 59, 325 (1954).

<sup>4</sup> *W. Meskat*, Dechema Monographie **25**, 9 (1955); Chem. Ing. Techn. **24**, 333 (1952). — *F. Linsert*, Dissertation Köln (1950).

<sup>5</sup> *J. Schurz*, Kolloid-Z. **147**, 57 (1956).

<sup>6</sup> *H. Umstätter*, Kolloid-Z. **116**, 18 (1950).

bzw. Molekulargewicht der gelösten Substanz ein Zusammenhang besteht, für den kürzlich von dem einen von uns<sup>5</sup> die Gleichung

$$\hat{D} = a \cdot M^{-b}$$

angegeben wurde.  $a$  und  $b$  sind empirische Konstante; die obige Beziehung wurde bisher für 4 Systeme nachgewiesen. Eines der wesentlichsten Anliegen dieser Arbeit ist daher der Nachweis, daß diese Beziehung auch im Falle der CMC erfüllt ist.

Als die brauchbarste Betrachtungsweise für Transportphänomene in konzentrierteren Lösungen hat sich die Platzwechseltheorie erwiesen. In ihr wird das Fließen diskontinuierlich betrachtet, nämlich als Aufeinanderfolge von Platzwechselforgängen der kinetischen Einheiten, welche Einzelmoleküle oder, insbesondere in konzentrierteren Lösungen, Molekülgruppen sein können. Bei jedem Platzwechsel muß ein Potentialberg überwunden werden, wozu eine Aktivierungsenergie benötigt wird. Zunächst sind Platzwechsel in allen Richtungen des Raumes gleich wahrscheinlich, durch ein überlagertes Potentialfeld jedoch wird die eine Richtung bevorzugt und es kommt zu einer Transporterscheinung. So bewirkt z. B. das Anlegen einer Schubspannung das viskose Fließen. Die quantitative Entwicklung wurde bekanntlich von *Eyring*<sup>7</sup> und *Prandtl*<sup>8</sup> gegeben. Wir wollen sie im folgenden kurz rekapitulieren und einige Folgerungen ableiten. Zunächst führen wir die Platzwechselzahl  $j$  ein (= Anzahl der Platzwechsel eines Teilchens pro Sek.), diese ist gegeben als:

$$j = j_0 e^{-E/kT}$$

$E$ : Aktivierungsenergie,

$j_0$ :  $2vK$ , wobei  $2v$  = Schwingungsfrequenz des Teilchens.  $K$  = Proportionalitätsfaktor

(über  $j_0$  wird später noch ausführlicher zu sprechen sein). Ist  $l$  die Sprungweglänge und  $\tau$  die Schubspannung, so wirkt auf ein Teilchen die Kraft  $\tau l^2$  auf dem Weg  $l/2$ , wobei die Arbeit  $\varphi = \tau l^3/2$  geleistet wird. Für Sprünge in der Richtung der Schubspannung (Fließrichtung) wird also die Aktivierungsenergie  $E$  um  $\varphi$  erniedrigt, für Sprünge in der umgekehrten Richtung um denselben Betrag erhöht. Daher wird die Differenz der Sprungzahlen  $\vec{j} - \overleftarrow{j} = \Delta j$  (die Pfeile deuten die Sprungrichtung an):

$$\Delta j = \frac{j_0}{6} \left\{ e^{-\frac{E+\varphi}{kT}} - e^{-\frac{E-\varphi}{kT}} \right\}$$

und mit  $\varphi = \frac{\tau l^3}{2}$  und  $j = j_0 e^{-E/kT}$

$$\Delta j = \frac{j}{3} \sinh \frac{\tau l^3}{2kT}.$$

<sup>7</sup> H. Eyring, J. Chem. Physics 4, 283 (1936).

<sup>8</sup> L. Prandtl, Z. angew. Math. Mech. 8, 85 (1928).

(Der Faktor  $1/6$  kommt daher, daß alle 6 Richtungen des Raumes zunächst gleichwertig sind.) Setzt man weiterhin  $\beta = \sqrt[3]{2} k T$ , so ergibt dies weiter:

$$\Delta j = \frac{j}{3} \sinh \beta \tau.$$

$\Delta j \cdot l$  ist die Geschwindigkeit  $c$  des Teilchens unter der Einwirkung der Schubspannung  $\tau$ , daher ist  $c/l = \Delta j$  das Geschwindigkeitsgefälle  $q$ , und weiter:

$$q = (j/3) \sinh \beta \tau.$$

Daraus ergeben sich sofort zwei Näherungen für große und kleine Werte von  $\tau$ :

$$1. \tau \ll k T, \sinh x \rightarrow x$$

$$q = (j/3) \cdot \beta \tau.$$

Dies ist das *Newtonsche* Gesetz  $q = (1/\eta) \tau$ . Koeffizientenvergleich und Einsetzen ergeben sofort:

$$\eta = \frac{6 k T}{j_0 l^3} e^{\frac{E}{k T}}; \quad \frac{6 k T}{j_0 l^3} = \eta_0; \quad \eta = \eta_0 e^{\frac{E}{k T}}.$$

$$2. \tau \gg k T, \sinh x \rightarrow e^x$$

$$q = (j/3) e^{\beta \tau}.$$

Dies ist im wesentlichen gleichbedeutend mit der *Meskat-Schurz*schen Näherung<sup>9</sup>, also Abfall des Logarithmus der Viskosität mit der Schubspannung. Diese Näherung wurde bei bestimmten Systemen gültig gefunden (z. B. Viskose, Cuoxam); sie kann auch aus einer thermodynamischen Betrachtung über die Entropie abgeleitet werden, wie kürzlich gezeigt wurde<sup>10</sup>.

Es bleibt uns nun noch, einiges über die Konstante  $j_0$  zu sagen. Man nennt sie die Sprungwahrscheinlichkeit, sie nimmt mit wachsender Teilchengröße ab. Es gilt:  $j_0 = 2 v K$ , wobei  $K$  ein Proportionalitätsfaktor ist und  $v$  die Frequenz, mit der das Teilchen im Kraftfeld der Nachbarn schwingt ( $2 v$  nennt man die „Stoßzahl“). Faßt man die Stoßzahl als „Wärmebewegung“ innerhalb eines Bereiches mit der Dimension  $d$  auf (das heißt keine rücktreibende Kraft), so erhält man nach *Fowler* und *Slater*<sup>11</sup>:

$$2 v = (3/2 d) \cdot 2 \sqrt{2 k T / \pi m} = f(\sqrt{1/m})$$

( $m$ : Masse des Teilchens). Faßt man  $v$  als harmonische Schwingung mit der Rückstellkraft  $a$  auf, so erhält man<sup>11</sup>:

$$v = 1/(2 \pi \sqrt{m/a}) = f(1/\sqrt{m}).$$

<sup>9</sup> W. Meskat, Chem. Ing. Techn. 24, 333 (1952). — J. Schurz, Das Papier 9, 45 (1955).

<sup>10</sup> J. Schurz, Kolloid-Z. 148, 76 (1956).

<sup>11</sup> Vgl. K. Wirtz, Z. Naturforsch. 3 a, 672 (1948).

Nach beiden Modellen (die gewiß beide keineswegs zutreffen) sollte also  $v$  bzw.  $j_0$  der Wurzel aus der Teilchenmasse verkehrt proportional sein. Wir sehen also hier einen Weg, aus rheologischen Messungen absolute Aussagen über die Teilchengröße zu gewinnen. Vielleicht gelingt es, später den Zusammenhang zwischen  $j_0$  und  $m$  genau anzugeben; jedenfalls glauben wir, daß Betrachtungen dieser Art auch zu einer theoretischen Fundierung des Zusammenhanges zwischen dem Wendepunkt der Fließkurve und dem Molekulargewicht führen werden. Über diese Frage soll in einem späteren Artikel Näheres ausgeführt werden.

Eine andere Betrachtungsweise ist die Strukturmechanik von *Umstätter*<sup>12</sup>, gegen die allerdings verschiedentlich kritische Einwände gemacht werden<sup>13</sup>. Ohne auf die Polemik einzugehen, sollen die hier wichtigen Betrachtungen referiert werden, insbesondere soweit sie die Errechnung des Molekulargewichtes aus dem Wendepunkt der Fließkurve betreffen, welche, wie *Umstätter* meint, auf diese Weise absolut möglich ist.

In Flüssigkeiten erfolgt der Impulstransport durch elastische Querwellen. Nimmt man an, daß die Viskosität der Wahrscheinlichkeit proportional ist, daß ein Energiezentrum eine bestimmte Ausbreitungsgeschwindigkeit hat, so liefert dies:

$$\eta = \eta_0 e^{E/RT}.$$

Diese Gleichung, auch als *Andrade-Sheppard*-Gleichung<sup>14</sup> bekannt, haben wir auch bereits aus der Platzwechseltheorie erhalten; verschieden jedoch ist die Auffassung über das Wesen der Fließaktivierungsenergie  $E$ . Wird sie nämlich bei *Eyring* als Produkt aus Molekülmasse und Eigengeschwindigkeit des Moleküls aufgefaßt, so betrachtet sie *Umstätter* als Produkt aus der Masse des Energiezentrums  $m$  (die räumlich nicht abgrenzbar ist) und seiner Ausbreitungsgeschwindigkeit  $c$ . Mit  $c = \sqrt{\epsilon/\rho}$ ,  $\eta = \epsilon t$  und  $E = m c^2/2$  ergibt dies:

$$\frac{d \ln \eta}{d \ln T} = \frac{m \eta}{2 \rho t R T}; \quad \frac{m}{\rho} = \frac{2 R T t d \ln \eta / d \ln T}{\eta}.$$

Die mechanische Relaxationsdauer  $t$  erhält man aus der Fließkurve, da in ihrem Wendepunkt gilt:  $\hat{D} \cdot t = 1$ . Ferner ist in der Kapillare  $D = 2/3 D_{\max}$ , daher:

$$\frac{m}{\rho} = \frac{3 R T d \ln \eta / d \ln T}{\eta \hat{D}}.$$

<sup>12</sup> *H. Umstätter*, Strukturmechanik. Leipzig: Verlag Steinkopff. 1948. — Kolloid-Z. **139**, 120 (1954).

<sup>13</sup> *W. Kochanowski*, Kolloid-Z. **142**, 32 (1955). — *H. Kroepelin*, Naturwiss. **38**, 483 (1951).

<sup>14</sup> *S. E. Sheppard*, Nature **125**, 489, 709 (1930). — *E. N. Andrade*, Phil. Mag. J. Science (7) **17**, I. 497, II. 698 (1934).

Für kugelförmige Teilchen ist  $d \ln \eta / d \ln T = 1$ , für nicht kugelförmige ist es verschieden von 1 und muß experimentell bestimmt werden. Die Masse des Energiezentrums ist aber nicht die des Moleküls, sondern die der kinetischen Fließeinheit. Die Äquivalenzpunkte der Aggregation zeigen sich als Extrema im Verlauf der Viskositäts-Konzentrationskurve, man kann sie durch eine „viskosimetrische Titration“ bestimmen. Die Konzentration  $\check{c}$ , bei der ein Minimum in der Viskosität auftritt, gibt das Verhältnis an, in dem Lösungsmittel und Gelöstes miteinander in Wechselwirkung treten, daher muß die obige Gleichung noch mit dem Faktor  $\check{c}$  rechts multipliziert werden, damit man das Molekulargewicht  $M$  erhält. Also<sup>15</sup>:

$$M = \frac{3 \rho R T d \ln \eta / d \ln T}{\eta} \cdot \frac{\check{c}}{\hat{D}} \quad \text{oder} \quad M = (K \cdot \check{c}) / \hat{D}.$$

Ohne auf die vielen Einwände gegen diese Methode einzugehen, muß doch gesagt werden, daß insbesondere die Verwendung von  $\check{c}$  nicht ausreichend fundiert erscheint, da man heute geneigt ist, das Auftreten von derartigen Extrema Adsorptionseffekten zuzuschreiben<sup>16</sup>, die natürlich nichtsdestoweniger molekulargewichtsabhängig sein können. Um unseren Standpunkt zu präzisieren: wir sind überzeugt, daß man aus dem Wendepunkt der Fließkurve das Molekulargewicht berechnen kann, doch bezweifeln wir, daß dies auf absolute Weise nach der Methode der Strukturmechanik möglich ist.

Die Strukturmechanik ergibt für die Fließkurve Gammafunktionen<sup>2</sup>, die in bestimmten Fällen bekanntlich mit der *Gauß*schen Fehlerkurve identisch werden. Folglich sollte eine entsprechende Auftragung der Fließkurve eine Gerade ergeben. Betrachtet man außerdem nicht  $\eta$ , sondern den Ausdruck  $\frac{\ln \eta / \eta_\infty}{\ln \eta_0 / \eta_\infty}$ , das heißt, führt man gewissermaßen das Verhältnis  $\eta_0 / \eta_\infty$  als Einheit des verwendeten Maßstabes ein, so wird man unabhängig von Konzentration und Polymerisationsgrad. *Umstätter* und *Edelmann*<sup>17</sup> tragen den obigen Ausdruck gegen  $\ln D$  in einem Summenwahrscheinlichkeitsnetz auf und erhalten so Gerade, wobei allerdings der experimentell recht schwer bestimmbare Wert  $\eta_\infty$  mehr den Charakter einer Anpassungskonstanten erhält. Wir glauben, daß diese Darstellungsmethode ebenfalls als eine Näherung anzusehen ist, ihre besondere Nützlichkeit liegt darin, daß der meist bedeutende Einfluß von Polymerisationsgrad und Konzentration auf die Strukturviskosität

<sup>15</sup> K. Edelmann, Faserforsch. Textiltechn. 5, 326 (1954).

<sup>16</sup> H. G. Fendler, H. Rohleder und H. A. Stuart, Makromol. Chem. 18/19, 383 (1956).

<sup>17</sup> Diskussionsbeitrag H. Umstätter in K. Edelmann, Kautschuk u. Gummi 5, 120 (1952), vgl. auch Anm. 2.

eliminiert ist, so daß in der Tat die Neigung dieser Geraden ein recht gutes Maß für die Polydispersität der Proben sein könnte<sup>18</sup>.

Experimentelles

Alle Strukturviskositätsmessungen wurden im Umstätter-Strukturviskosimeter durchgeführt, an dem die bereits beschriebenen kleineren Modifikationen<sup>10</sup> angebracht waren. Meßtemperatur war 25° C, als Lösungsmittel wurden 6% NaOH und Wasser verwendet. Als  $\eta_0$ -Wert wurde der im Höppler-Viskosimeter erhaltene verwendet. Für alle Messungen wurden 10 cm lange Kapillaren verwendet, Durchmesser 0,1 bis 0,8 mm; die Eichung des Viskosimeters erfolgte empirisch durch Messung mit einem Eichöl des Materialprüfungsamtes Berlin ( $\eta_{25^\circ} = 3,3 \text{ P}$ ), die erhaltene Eichgerade ist in Abb. 1 wiedergegeben. Diese Eichmessung zeigt auch, daß Anlaufeffekte, Erwärmung u. dgl. bei unseren Messungen nicht ins Gewicht fallen. Bestimmt wurde stets das mittlere Geschwindigkeitsgefälle nach Weissenberg  $D$  als Funktion der Schubspannung  $\tau$ , wobei diese beiden Größen gegeben sind als:

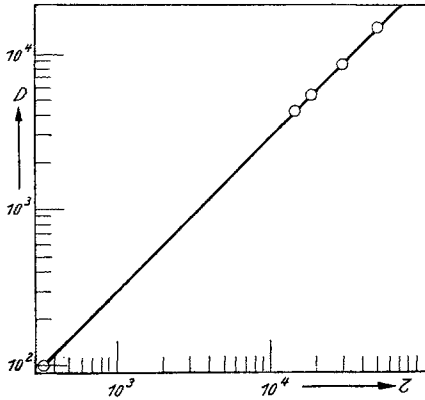


Abb. 1. Eichgerade für das Strukturviskosimeter

keitsgefälle nach Weissenberg  $D$  als Funktion der Schubspannung  $\tau$ , wobei diese beiden Größen gegeben sind als:

$$D = \frac{4V}{\pi r^3 t} \text{ (sek}^{-1}\text{)}, \quad \tau = \frac{rp}{2l} \text{ (dyn/cm}^2\text{)}.$$

- $l$ : Länge der Kapillare,
- $r$ : Radius der Kapillare,
- $p$ : treibender Druck,
- $V$ : Durchflußvolumen,
- $t$ : Durchflußzeit.

Die Auftragung erfolgte im doppelt logarithmischen Maßstab.

Das im Wendepunkt der Fließkurve herrschende Geschwindigkeitsgefälle bezeichnen wir mit  $\hat{D}$ . Die Anfangs- und Endbereiche der Fließkurve (Gerade mit 45° Steigung) sind die konstanten Anfangs- und Endviskositäten  $\eta_0$  und  $\eta_\infty$ .

Die verwendeten Proben wurden uns von der Cellulosefabrik Hinterberg freundlicherweise zur Verfügung gestellt, es handelte sich um folgende Präparate (alle unfraktioniert):

	DP	Veräthe- rungsgrad $s$	% Quellkörper
Tylose KZ.....	115	0,64	0,33
Carbose D.....	295	0,58	38,8
Polyfibron C, Spezial ..	380	0,74	28,0
Tylose MGC 2000 .....	440	0,70	20,3
Polyfibron C.....	510	0,70	41,0

<sup>18</sup> K. Edelmann, Faserforsch. Textiltechn. 5, 59 (1954).

Die Bestimmung von DP, Verätherungsgrad und Quellkörpermenge erfolgte von Herrn Dr. E. Wurz (Cellulosefabrik Hinterberg), wofür ihm herzlich gedankt sei.

Die Lösung erfolgte durch vielstündige Behandlung auf der Schüttelmaschine. Alle wesentlichen Messungen wurden in 6% NaOH ausgeführt, da einerseits in diesem Lösungsmittel der Einfluß des Verätherungsgrades innerhalb der bei uns auftretenden Variationen unwesentlich wird<sup>19</sup>, andererseits praktisch keine Quellkörper auftreten (nach den Untersuchungen von Wurz<sup>20</sup> bei den hochviskosen Proben 0,2 bis 1,3%). Dennoch haben wir alle Lösungen vor den Messungen zentrifugiert, um eventuelle Quellkörper zu entfernen. Überhaupt haben ja bereits veröffentlichte Messungen gezeigt, daß sich CMC in 6% NaOH wie ein frei durchströmtes Makromolekül verhält, während sie in Wasser ein typischer starker Polyelektrolyt ist<sup>19</sup>.

Wir arbeiten hier zunächst mit dem Polymerisationsgrad  $P$ . Aus diesem errechnet sich leicht das Molekulargewicht nach  $M = P \cdot m_D$ , wobei  $m_D$  das Molekulargewicht der Grundeinheit ist. Der Substitutionsgrad  $s$  (hier der Verätherungsgrad) gibt an, wie viele Fremdgruppen pro Grundeinheit aufgenommen sind. Ist  $m_D$  das Molekulargewicht der Grundeinheit des Cellulosederivates und  $m_S$  das des eintretenden einwertigen Substituenten, so gilt:

$$m_D = 162 + s \cdot (m_S - 1).$$

Will man angeben, wieviel Prozent eines Bestandteiles  $n$  im Cellulosederivat  $m_D$  vorhanden sind, so rechnet man:

$$\%n = s \cdot m_n \cdot 100/m_D,$$

wobei  $m_n$  Molekulargewicht des Bestandteiles  $n$  ist.

Die Umkehrung ergibt:

$$s = 162 \cdot \%n/100 \cdot m_n + \%n - \%n \cdot m_S.$$

### Die Meßergebnisse

Zunächst haben wir die CMC mit DP = 510 in Wasser untersucht, die Fließkurven der beiden gemessenen Konzentrationen sind in Abb. 2 wiedergegeben. Es fällt zunächst auf, daß beim Übergang von der Konzentration 2,5% auf 0,5% der Wendepunkt von  $1,5 \cdot 10^4$  auf  $4 \cdot 10^4 \text{ sek}^{-1}$  ansteigt. Dies bedeutet im Lichte unserer Vorstellungen, daß sich die Teilchengröße bei der Verminderung der Konzentration ebenfalls wesentlich vermindert, woraus wir schließen können, daß wir es hier mit einer micellaren Lösung zu tun haben. Der Vergleich mit der Fließkurve derselben Substanz in 6% NaOH (Abb. 3, Kurve 2,5%) zeigt einerseits, daß im System CMC/Wasser der Wendepunkt wesentlich tiefer liegt und daß außerdem die Fließkurve viel steiler und stärker

<sup>19</sup> J. Schurz, H. Streitzig und E. Wurz, Mh. Chem. 87, 520 (1956).

<sup>20</sup> E. Wurz, Österr. Chem.-Ztg. 55, 215 (1954).



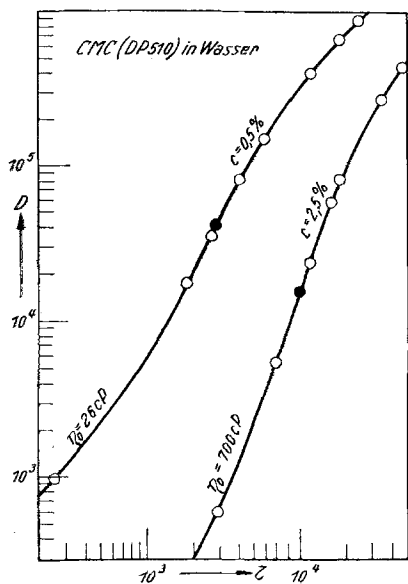


Abb. 2. Fließkurven von Carboxymethylcellulose (DP = 510) in Wasser

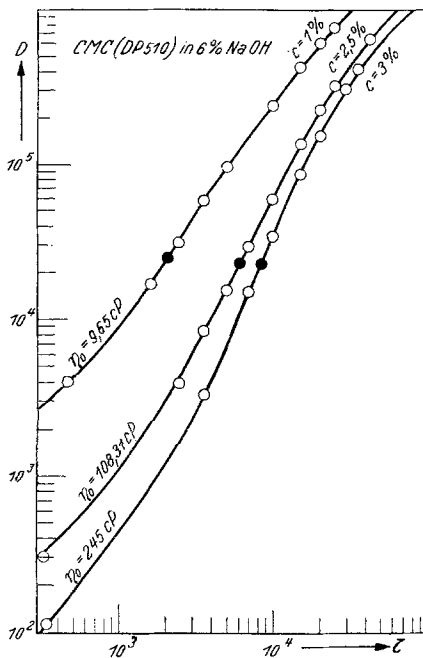


Abb. 3. Fließkurven von Carboxymethylcellulose (DP = 510) in 6% NaOH

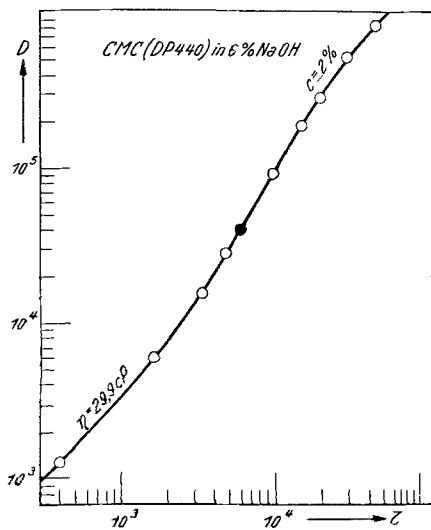


Abb. 4. Fließkurve von Carboxymethylcellulose (DP = 440) in 6% NaOH

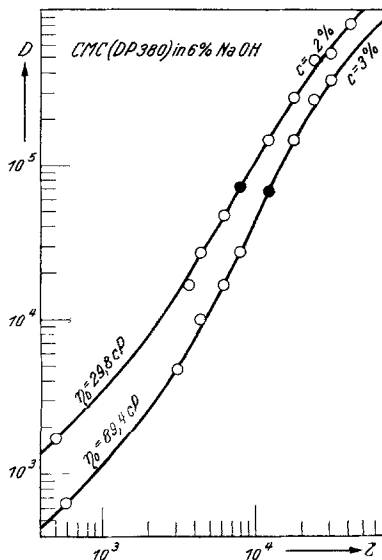


Abb. 5. Fließkurven von Carboxymethylcellulose (DP = 380) in 6% NaOH

gekrümmt ist. Dies deutet darauf hin, daß die Strukturviskosität an sich höher ist, was wiederum auf gestrecktere und steifere Teilchen schließen läßt. Übrigens spiegelt sich dies auch in den  $\eta_0$ -Werten wieder, welche für CMC/Wasser (2,5%) 700 cP und für CMC/6% NaOH (2,5%) 108 cP sind. Wir können also aus den Fließkurven eindeutig den Schluß ziehen, daß wir in Wasser sehr starre, gestreckte Teilchen vorliegen haben, deren Größe von der Konzentration abhängt. Wasser ist daher kein günstiges Lösungsmittel für unsere Untersuchungen. Zu denselben Ergebnissen sind wir auch schon früher auf Grund der Konstanten in der Viskositätsbeziehung gelangt<sup>19</sup>.

Die Messungen in 6% NaOH erstreckten sich über alle vorhandenen Proben, wobei jeweils mehrere Konzentrationen durchgemessen wurden. Die Ergebnisse sind (auszugsweise) in Abb. 3 (DP 510), Abb. 4 (DP 440), Abb. 5 (DP 380) und Abb. 6 (DP 295) wiedergegeben. Die Tylose mit DP 115 wurde auch vermessen, doch war bei ihr die Strukturviskosität so wenig ausgeprägt, daß wir sie hier nicht zu betrachten brauchen. Zunächst sehen wir, daß in allen Fällen der Wendepunkt der Fließkurven nicht mehr von der Konzentration abhängt. Das heißt, die Teilchengröße ist sehr stabil, wir werden daraus wohl schließen dürfen, daß wir es nunmehr mit molekularen Lösungen zu tun haben. Ferner ist die Krümmung der Fließkurven etwas schwächer als bei den wäßrigen Lösungen, was, wie gesagt, auf weniger gestreckte und starre Moleküle hindeutet. Immerhin aber können wir bei allen Proben den Wendepunkt recht gut bestimmen.

Zuletzt haben wir noch bei der höchstpolymeren CMC (DP = 510) Fließkurven bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, um die Abhängigkeit der Anfangsviskosität  $\eta_0$  sowie des Wendepunktes von der Meßtemperatur zu ermitteln. Die Resultate sind in Abb. 7 wiedergegeben, wir sehen, daß der Wendepunkt bei Temperaturerhöhung ebenfalls ansteigt. Dies ist insofern plausibel, als bei Temperaturerhöhung offenbar die Fließaktivierungsenergie verringert wird; ein Effekt, der rein formal einer Verkleinerung der Teilchen entspräche. Die Erhöhung von  $\dot{D}$  mit steigender Temperatur entspricht aber ihrem Sinne nach

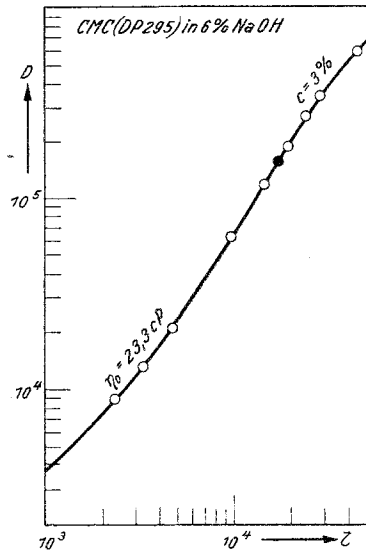


Abb. 6. Fließkurve von Carboxymethylcellulose (DP = 295) in 6% NaOH

einer Teilchenverkleinerung. Darüber wird aber in einer späteren Arbeit noch Näheres auszuführen sein.

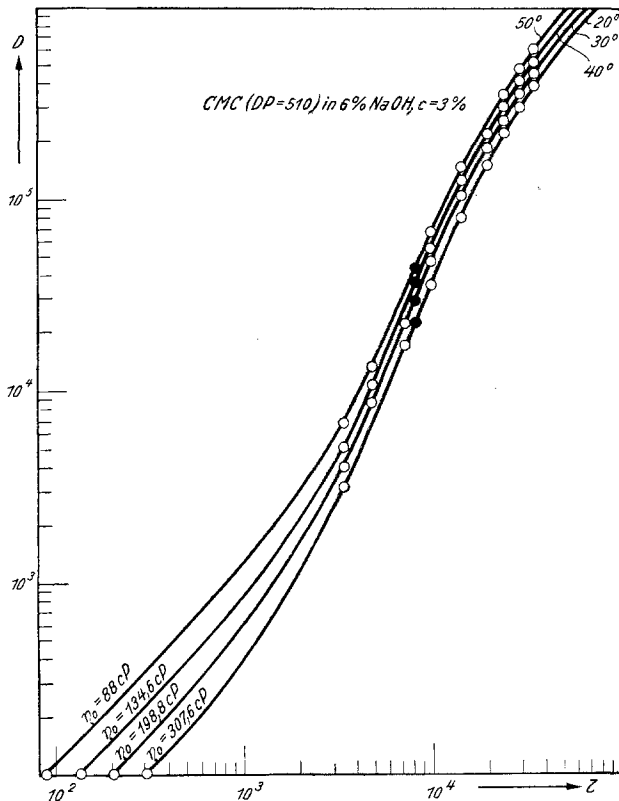


Abb. 7. Fließkurven von Carboxymethylcellulose (DP = 510) in 6% NaOH bei verschiedenen Temperaturen

### Diskussion der Ergebnisse

Zunächst interessiert uns wiederum der Zusammenhang zwischen DP und  $\hat{D}$ . Tragen wir diese beiden Größen in doppelt logarithmischer Darstellung auf, so erhalten wir eine recht gute Gerade, wie Abb. 8 zeigt. Die Beziehung:

$$\hat{D} = a \cdot M^{-b}$$

ist also gut erfüllt.

Wir wollen hier  $a$  stets im Zusammenhang mit dem Molekulargewicht betrachten, handelt es sich um Polymerisationsgrade, so soll die Konstante  $a_p$  heißen. Beide Werte hängen zusammen nach  $a = a_p \cdot m_D^b$ .

Für CMC in 6% NaOH erhält man für die Konstanten folgende Werte:  
 $a_p = 1,95 \cdot 10^{13}$ ,  $a = 2,83 \cdot 10^{21}$ ,  $b = -3,5$  (mit  $m_D = 215$ ,  $\bar{s} = 0,67$ ).

Übrigens scheint es, daß der Wert  $b$  ein Maß für die Gestrecktheit und Steifheit der Teilchen ist, und zwar in dem Sinne, daß  $b$  um so kleiner ist, je gestreckter und steifer die Teilchen sind. Im Grenzfall des isotropen und völlig biegsamen Teilchens, das überhaupt keine Strukturviskosität mehr zeigt, wäre  $b = \infty$ , das heißt, die Gerade verläuft senkrecht.

Wir haben also im System CMC/6% NaOH eine weitere Stütze für den Zusammenhang zwischen Wendepunkt der Fließkurve und dem Molekulargewicht aufgefunden. Ferner haben wir kürzlich gezeigt<sup>5</sup>, daß bei konstantem Molekulargewicht die Steigung der Fließkurve  $k$  der Konzentration proportional ist. Um dies zu prüfen, haben wir für die CMC mit DP 510 die Steigungen im Wendepunkt für die drei Konzentrationen 1%, 2,5% und 3%

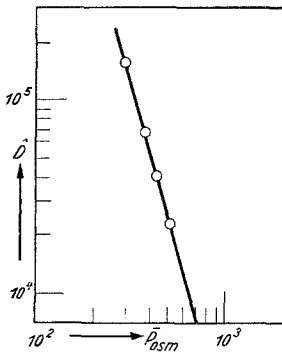


Abb. 8.  $\hat{D}$  als Funktion von  $\bar{P}_{Osm}$  in doppelt logarithmischer Darstellung

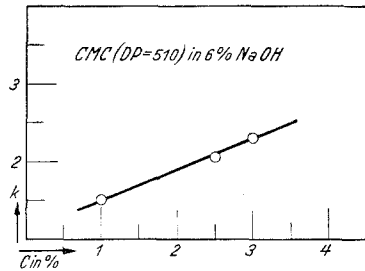


Abb. 9. Die Steigung der Fließkurven  $k$  als Funktion der Konzentration  $c$

bestimmt und gegen die Konzentration aufgetragen (Abb. 9). Wie man sieht, ergibt sich wiederum eine Gerade, das heißt, es gilt die Beziehung:  $k = A \cdot c$ . Wir haben bereits früher darauf hingewiesen, daß ein solcher Zusammenhang auch zu erwarten ist, wenn man Additivität der Einzelviskositäten annimmt. Die Steigung der Fließkurve  $k$  ist nämlich:

$$k = \eta' (dD/d\tau),$$

wobei  $\eta'$  die scheinbare (nicht-Newton'sche) Viskosität des Systems ist (nach einem Vorschlag von Meskat<sup>21</sup> sollte man  $\eta'$  besser *mittlere Viskosität* nennen, da es ein Mittelwert aus allen über den Querschnitt der Kapillare entsprechend dem Strömungsprofil auftretenden Viskositäten ist).  $dD/d\tau$  hängt nun, wie man plausibel machen kann, nicht von der Konzentration ab; daher sollte  $k$  im wesentlichen die gleiche Konzentrationsabhängigkeit zeigen wie  $\eta'$ . Um dies zu prüfen, haben wir  $\eta'$  im Wendepunkt ( $= \hat{\eta}$ ) ermittelt (man erhält es einfach als Quotient  $\hat{\tau}/\hat{D}$ ) und in Abb. 11 gegen  $c$  aufgetragen. Entsprechend unseren Vorstellungen

<sup>21</sup> W. Meskat, Dechema Monographie 25, 9 (1955).

erhalten wir wieder einen linearen Zusammenhang. Aus den Neigungen der Geraden in Abb. 9 und in Abb. 11 könnte man leicht  $dD/d\tau$  errechnen. Wir haben in Abb. 11 außerdem auch noch die Anfangsviskositäten  $\eta_0$  als Funktion der Konzentration aufgetragen und erhalten die typische, stark gekrümmte Kurve, die auf starke Wechselwirkungseffekte zwischen den gelösten Molekülen hindeutet, das heißt, wir befinden uns hier selbstverständlich bereits weit außerhalb des Bereiches der „hochverdünnten“ Lösungen, in denen man die Einzelmoleküle als voneinander unabhängig betrachten kann.

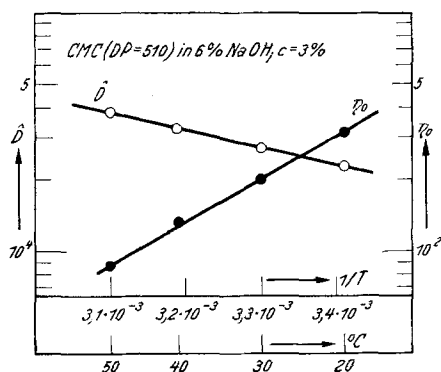


Abb. 10. Die Temperaturabhängigkeit der Anfangsviskosität  $\eta_0$  sowie der kritischen Schubspannung  $D$

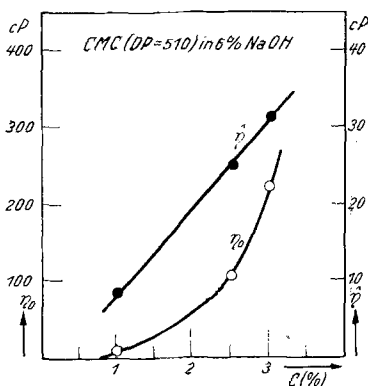


Abb. 11. Die Konzentrationsabhängigkeit der Anfangsviskosität  $\eta_0$  sowie der Viskosität im Wendepunkt  $\eta$

Zuletzt endlich konnten wir einen linearen Zusammenhang für die Temperaturabhängigkeit des Wendepunktes auffinden. Wir haben zu dem Zweck die Daten der Abb. 7 als  $\lg \hat{D}$  gegen  $1/T$  aufgetragen. Das Ergebnis zeigt Abb. 10, wie wir sehen, ergibt sich eine Gerade. Über dieses Ergebnis soll ebenfalls demnächst ausführlicher gesprochen werden, hier sei nur vorausgeschickt, daß es auf Grund der Platzwechseltheorie des viskosen Fließens durchaus zu erwarten ist.

In derselben Abbildung (Abb. 10) haben wir auch die Anfangsviskosität für die verschiedenen Temperaturen aufgetragen, und zwar wiederum als  $\lg \eta_0$  gegen  $1/T$ . Auch hierbei ergibt sich einwandfrei eine Gerade, es gilt also die Beziehung

$$\eta_0 = \eta_{0.0} \cdot e^{-A/T}$$

( $\eta_{0.0}$ :  $\eta_0$  für die Temperatur 0), wie dies nach der Platzwechseltheorie des viskosen Fließens zu erwarten ist.

Wir kommen also zur Feststellung, daß unsere rheologischen Messungen am System CMC/6% NaOH die von uns entwickelten Vorstellungen

über die molekulartheoretische Interpretation der Fließkurve voll stützen, die von uns angegebenen empirischen Beziehungen sind auch hier erfüllt. Es ist nunmehr möglich, mittels der Formel

$$\hat{D} = 2,83 \cdot 10^{21} \cdot M^{-3,5}$$

das Molekulargewicht von CMC aus Fließkurvenmessungen zu ermitteln, jedoch ist zu beachten, daß der gefundene Zusammenhang empirisch ist und daher nur für das vorliegende System (CMC/6% NaOH) und innerhalb des vermessenen Bereiches (DP  $\sim$  200 bis 500) gilt.

Unserem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *O. Kratky*, danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Der Cellulosefabrik Hinterberg, insbesondere Herrn Dr. *E. Wurz*, danken wir für die Überlassung der Substanzen und für manchen Ratschlag. Der Zellwolle Lenzing A. G. danken wir für die Beistellung von Geräten, der Österr. Gesellschaft für Holzforschung für finanzielle Unterstützung.