

Untersuchungen an Carboxymethylcellulose

III. Ermittlung der Polydispersität mit Hilfe der PD-Kennkurven

Von

J. Schurz und H. Streitzig

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz
Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 3. April 1957)

Es werden die PD-Kennkurven von Carboxymethylcelluloseproben ermittelt. Die Brauchbarkeit dieser Methode zur Polydispersitätsbestimmung wird erörtert.

Einleitung

Obzwar die Aufnahme von vollständigen Fließkurven eine recht mühselige Angelegenheit ist, so macht sich dennoch die Mühe bezahlt durch die Fülle an Information, die man auf diese Weise erhält. Dies sieht man allein an der Möglichkeit, aus den Fließkurven die Polydispersität zu ermitteln; denn während man für die Ausführung einer fraktionierten Fällung doch etwa eine Woche braucht, kann man eine Fließkurve leicht in einigen Stunden aufnehmen, so daß sich ein beträchtlicher Zeitgewinn ergibt. Die Voraussetzung für die nutzbringende Anwendung solcher Messungen ist allerdings die Existenz geeigneter Auswertungsverfahren; und solche haben bis vor kurzer Zeit ziemlich vollständig gefehlt. Erst in den letzten Jahren wurde an mehreren Stellen begonnen, der molekularen Interpretation der Fließkurven mehr Arbeit zuzuwenden, und wenn auch das Problem bei weitem noch nicht vollständig gelöst ist — vor allem fehlt eine brauchbare Theorie —, so haben sich doch schon sehr nützliche empirische Ansätze ergeben. Der eine von uns hat eine Reihe von empirischen Formeln entwickelt, die eine recht weitgehende Deutung von Fließkurven ermöglichen. Da diese Zusammenhänge an anderer Stelle ausführlich publiziert werden¹, sollen sie hier nur ganz knapp referiert werden.

¹ J. Schurz, Kolloid-Z., im Druck.

Unter Fließkurven verstehen wir die Darstellung von $\log D$ als Funktion von $\log \tau$ (D = mittleres Geschwindigkeitsgefälle $4Q/\pi r^3$; τ = maximale Schubspannung $= r p/2 l$; wobei Q = sekundliche Durchflußmenge, r = Radius der Kapillare, l = Länge der Kapillare und p = treibender Druck). Solche Fließkurven sind in der zweiten Mitteilung dieser Reihe ausführlich beschrieben und gezeigt². Zunächst wurde gefunden, daß der D -Wert im Wendepunkt der Fließkurve, bezeichnet als \hat{D} , mit dem Molekulargewicht zusammenhängt nach der Gleichung:

$$\hat{D} = a \cdot M^{-b}, \quad (1)$$

wobei a und b Konstante sind, die empirisch bestimmt werden. \hat{D} wird in dem Konzentrationsbereich bestimmt, in dem es keine Funktion der Konzentration mehr ist; die genannte Bedingung wird von uns als Kriterium dafür aufgefaßt, daß die Lösung molekulardispers ist. Die Neigung der Fließkurve, σ , hängt mit der Konzentration der Lösung durch die Gleichung zusammen³:

$$\sigma = 1 + \beta(M) \cdot c. \quad (2)$$

$\beta(M)$ ist eine Funktion des Molekulargewichtes, die ebenfalls empirisch bestimmt wird. Wenn wir nun die Annahme machen, daß Formel (2) auch für den Fall gilt, daß wir unter c die Konzentration einer bestimmten Molekülsorte im polymolekularen Gemisch verstehen, so ergibt sich offenbar die Möglichkeit, aus den Fließkurven die Polydispersität abzuleiten. Wenn wir nämlich in einem Diagramm als Ordinate die Größe $(\sigma - 1)/\beta(M)$ gegen M als Abszisse auftragen, wobei M nach Gl. (1) aus D gewonnen wird, so erhalten wir Kurven, die den differentiellen Massenverteilungskurven symbat gehen sollten. Das Verfahren ist natürlich eine Näherung und um dies unmißverständlich klarzustellen, wollen wir die erhaltenen Kurven als „PD-Kennkurven“ bezeichnen; wir können von ihnen zunächst nur behaupten, daß sie der differentiellen Massenverteilung symbat gehen. Über die Güte der Näherung werden Experimente zu entscheiden haben.

In dieser Arbeit wollen wir nun aus den Fließkurven, die wir für Carboxymethylcellulosen aufnahmen², die PD-Kennkurven ermitteln, um zu sehen, ob wir auf diese Weise zu brauchbaren Ergebnissen gelangen.

Die PD-Kennkurven von Carboxymethylcellulosen

Die verwendeten Proben sowie die Meßmethode wurden bereits ausführlich beschrieben⁴ und die Gültigkeit unserer empirischen Formeln nachgewiesen sowie die benötigten Konstanten bestimmt². Nun galt

² J. Schurz und H. Streitzig, Mh. Chem. 87, 632 (1956).

³ In früheren Arbeiten verwendeten wir für σ den Buchstaben k .

⁴ J. Schurz, H. Streitzig und E. Wurcz, Mh. Chem. 87, 520 (1956).

es zunächst, die Funktion $\beta(M)$ zu gewinnen. Dazu waren aus der σ -gegen c -Darstellung die Neigungen β zu bestimmen und diese dann gegen M aufzutragen, wie dies in Abb. 1 getan ist (statt M ist der Polymerisations-

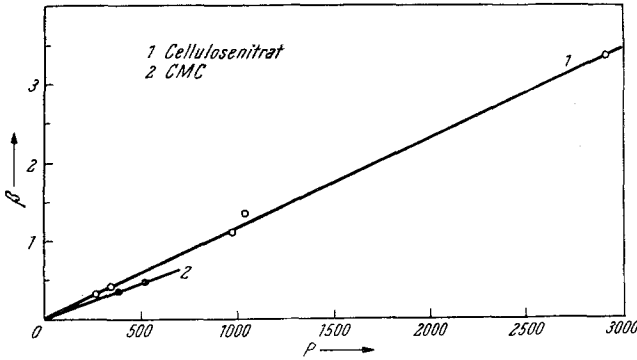


Abb. 1. $\beta(M)$ als Funktion des Polymerisationsgrades

grad P verwendet). Wie wir sehen, ist die Funktion $\beta(M)$ sehr einfach beschaffen, nämlich eine Gerade entsprechend der Beziehung:

$$\beta(M) = \beta' \cdot M,$$

ein Verhalten, wie wir es auch für Cellulosenitrat fanden, welches in Abb. 1 miteingezeichnet ist. Somit wird die Größe, die wir in den PD-

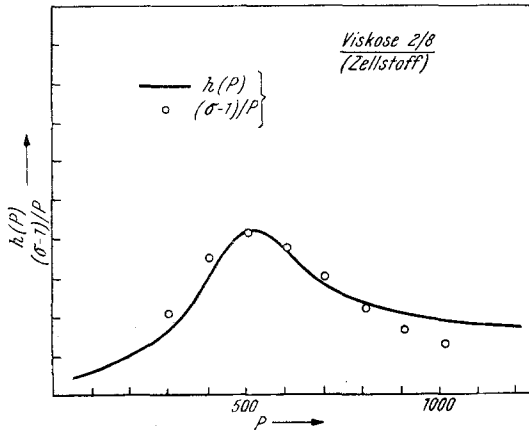


Abb. 2. Differentielle Massenverteilungskurve $h(P)$ und PD-Kennkurve eines Zellstoffes

Kennkurven auftragen, einfach $(\sigma - 1)/M$. Den Proportionalitätsfaktor β' eliminieren wir durch den Vorgang, den wir „auf 1 Normieren“ nennen. Wir betrachten nämlich alle Ordinatenwerte als Bruchteile des maxi-

malen Wertes (im Wendepunkt), dadurch werden wir unabhängig vom Maßstab und der maximale Ordinatenwert ist stets 1.

Bevor wir nun dazu übergehen, die PD-Kennkurven der Carboxymethylcellulose zu betrachten, soll noch kurz ein Hinweis auf die Verlässlichkeit der PD-Kennkurven gemacht werden. In Abb. 2 zeigen wir die differentielle Massenverteilungskurve eines Zellstoffes, wie sie durch fraktionierte Fällung an dem betreffenden Cellulosenitrat erhalten wurde. In der gleichen Abbildung ist aber auch die PD-Kennkurve, die aus einer aus dem Zellstoff hergestellten Viskose gewonnen wurde, eingezeich-

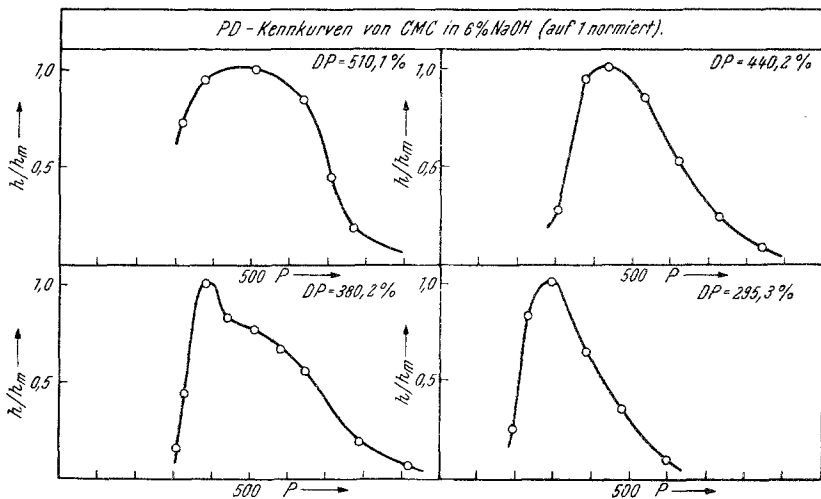


Abb. 3. PD-Kennkurven von Carboxymethylcellulosen

net. Wie man sieht, ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung, so daß wir den PD-Kennkurven einiges Vertrauen schenken dürfen.

In Abb. 3 sind nun die PD-Kennkurven von vier Carboxymethylcelluloseproben dargestellt (für die Charakterisierung der Proben vgl. 4). Sie zeigen zunächst, daß die molekulare Verteilung in allen vier Proben verschieden ist, die Maxima sind bei den niedermolekularen Substanzen deutlich schärfer. Eine ausführliche Diskussion ist nicht möglich, da wir die Verteilung auf andere Weise noch nicht bestimmt haben. Nur auf etwas müssen wir hinweisen: Bei allen Proben ergibt sich bei einem DP von etwa 300 ein recht steiler Abfall. Dieser muß nun nicht notwendigerweise reell sein. Wir haben nämlich zu bedenken, daß die Methode der PD-Kennkurven nur so lange verlässliche Werte geben kann, als die Strukturviskosität genügend ausgeprägt ist; dies ist nun bei DP-Werten unter etwa 300 nicht mehr eindeutig der Fall, so daß die PD-Kennkurven in diesem Bereich notwendigerweise ungenau werden. Wir arbeiten

daran, auch hier noch höhere Verlässlichkeit zu erreichen, doch vorläufig müssen wir betonen, daß die PD-Kennkurven zwar bei hohen Molekulargewichten recht genau sind, jedoch unter DP etwa 200 bis 300 nicht mehr die erwünschte Verlässlichkeit aufweisen. Weitere Experimente werden die Grenzen dieser neuen Methode zur Polydispersitätsbestimmung genauer festlegen; ihre grundsätzliche Brauchbarkeit aber halten wir durch unsere Experimente für erwiesen.

Wir danken unserem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *O. Kratky*, für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Der Zellulosefabrik Hinterberg danken wir für die Überlassung der Substanzen, der Zellwolle Lenzing AG für die Beistellung von Geräten und der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung für finanzielle Unterstützung.