

Beitrag zur rheologischen Polydispersitätsbestimmung mit Hilfe der PD-Kennkurven

Von

J. Schurz und H. Streitzig

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Dezember 1957)

In Ergänzung früherer Arbeiten wird gezeigt, daß man an Mischungen von zwei polymerhomologen Stoffen von sehr verschiedenem Molekulargewicht Fließkurven mit zwei Wendepunkten erhält und dementsprechend PD-Kennkurven mit zwei Maxima.

Bei der Interpretation von Fließkurven, über die wir kürzlich ausführlich berichtet haben¹, hat sich auch die Möglichkeit ergeben, die Polydispersität der gelösten Teilchen auf empirische Weise zu ermitteln, indem aus den Fließkurven die PD-Kennkurven konstruiert werden, die der differentiellen Massenverteilungskurve symbat verlaufen². Die Methode ist eine Näherung, ihre Verlässlichkeit wurde anderswo ausführlich kritisch beleuchtet; auf dieselbe Arbeit verweisen wir auch bezüglich der hier verwendeten Bezeichnungsweise und der als bekannt vorausgesetzten Zusammenhänge. Nun erhebt sich, gewissermaßen als *experimentum crucis*, die Frage, wie sich eine Verteilungskurve mit zwei Maxima in der Fließkurve widerspiegeln wird. Sind die Maxima nahe beisammen, so ist sicher anzunehmen, daß die Fließkurve dadurch nur verflacht wird. Jedoch könnten wir bei zwei einigermaßen scharfen und weit auseinanderliegenden Maxima vermuten, daß sie auch in der Fließkurve noch getrennt aufscheinen in der Form von zwei Wendepunkten, trotz der durch die zusätzlichen Effekte ins Spiel gebrachten Verzerrungen. Bei den beträchtlichen Veränderungen, die die experimentelle Fließkurve gegenüber dem

¹ J. Schurz, Kolloid-Z. **154**, 97 (1957); **155**, 45, 55 (1957).

² J. Schurz und H. Streitzig, Mh. Chem. **88**, 325 (1957).

Reibungsgesetz erfahren hat³, ist eine Interpretation durch Moleküleigenschaften nur empirisch und auch da nur mit größter Vorsicht möglich, und es wäre daher eine starke Stütze für die Berechtigung unseres Vorgehens, wenn tatsächlich eine Verteilung mit zwei Maxima eine Fließkurve mit zwei Wendepunkten ergeben würde. Zur Prüfung dieser Frage wird man sich am besten Mischungen herstellen, die zwei — wenn möglich ziemlich einheitliche — polymerhomologe Proben mit möglichst weit auseinander-

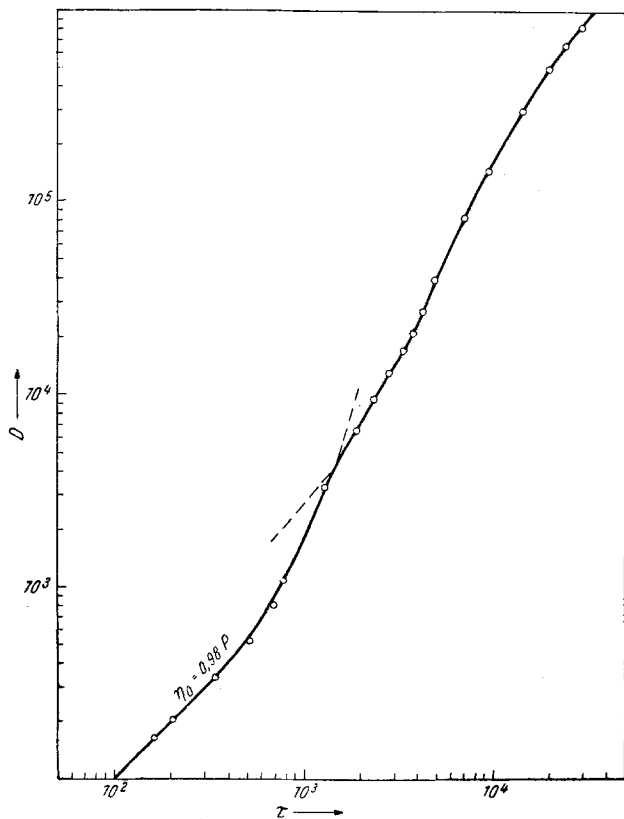


Abb. 1. Mischfließkurve der Cellulosenitrate

liegendem mittlerem Molekulargewicht enthalten, und an Lösungen dieser Mischungen dann die Fließkurven aufnehmen.

Wir haben diesen Weg schon vor einiger Zeit⁴ besprochen und über die Ergebnisse soll hier kurz berichtet werden; eine ausführliche Darstellung soll später an Hand von reichlicherem experimentellem Material

³ J. Schurz, Rheol. Acta (im Druck).

⁴ H. Streitzig, Diss. Univ. Graz 1956.

erfolgen. Zunächst verwendeten wir zwei Cellulosenitrate, deren mittlere Polymerisationsgrade 1350 (Baumwolle) und 240 (Zellwolle) betragen. Diese Nitrate wurden gelöst und die Lösungen 1:1 gemischt. Die Fließkurve der Lösung des Gemisches ist in *Abb. 1* gezeigt. Man hat tatsächlich den Eindruck, daß die experimentell aufgenommene Kurve eine Überlagerung von zwei Kurven darstellt, und kann auch deutlich zwei Wendepunkte unterscheiden. Dies wird noch besser sichtbar, wenn wir die PD-Kennkurven konstruieren. In *Abb. 2* zeigen wir die PD-Kennkurven der

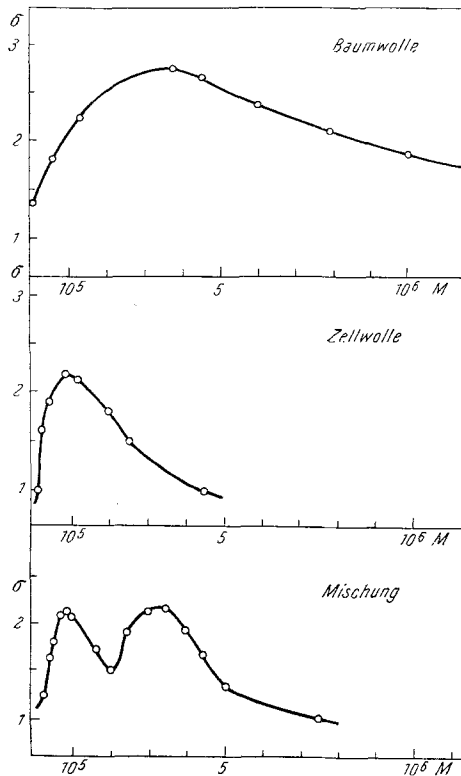


Abb. 2. PD-Kennkurven verschiedener Cellulosenitrate in Butylacetat ($c = 3\%$)

einzelnen Komponenten (deren Fließkurven wir nicht wiedergeben wollen), sowie die der Mischung (die PD-Kennkurven sind hier „unverzerrt“, vgl.¹). Man sieht, daß die PD-Kennkurve der Mischung nun deutlich die zwei Maxima zeigt. In einem zweiten Versuch haben wir einen Zellstoff mit dem Polymerisationsgrad 600 mit einer Zellwolle mit dem Polymerisationsgrad 350 im Verhältnis 1:1 vermischt, die Mischung viskosiert (ohne Vorreife) und die Fließkurve der Viskose aufgenommen.

Wiederum sind in *Abb. 3* die Mischfließkurve und in *Abb. 4* die unentzerrten PD-Kennkurven der einzelnen Komponenten und der Mischung dargestellt. Auch hier finden wir die Andeutung von zwei Wendepunkten in der Fließkurve, wenn auch nur sehr schwach und lange nicht so deutlich wie bei den Nitraten. Die PD-Kennkurven zeigen den Effekt etwas besser, jedoch fällt auf, daß die beiden Maxima

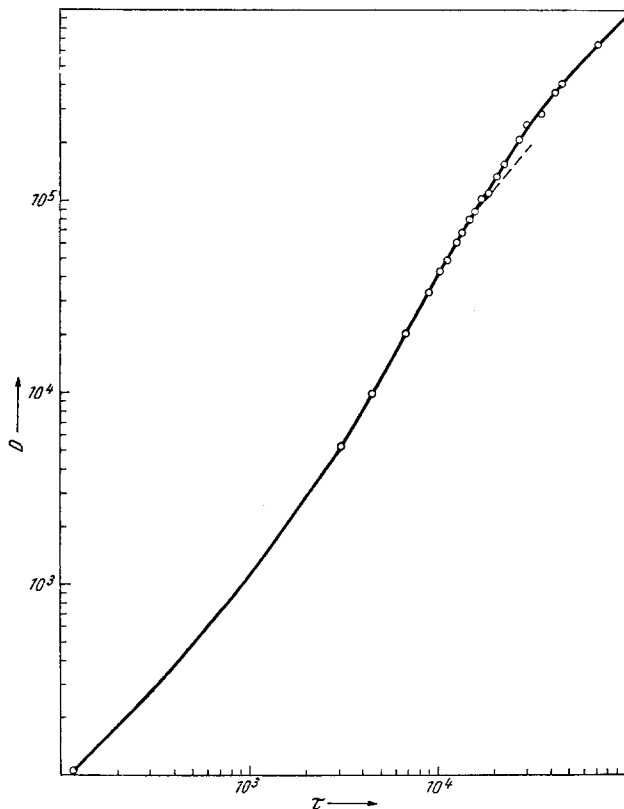


Abb. 3. Mischfließkurve einer Viskose 2/8 an zwei Zellstoffen

der Misch-PD-Kennkurve gegenüber denen der Komponenten etwas zusammengerutscht erscheinen. Wir beobachten hier also schon deutlich die Verzerrung, die die Verteilungskurve in der Fließkurve erfährt, und die natürlich um so beträchtlicher ist, je enger beisammen die Maxima liegen; zu nahe liegende Maxima werden wahrscheinlich überhaupt nicht mehr getrennt, sondern nur als Verflachung aufscheinen.

Auf alle Fälle aber können wir nach dem heutigen Stand unserer Kenntnis auch gar nicht mehr erwarten, als die beschriebenen Experimente zei-

gen, ja, sogar diese müssen noch sehr kritisch überprüft und verifiziert werden, was an verschiedenen Stellen bereits in Angriff genommen ist und, wie es scheint, unsere Versuche bestätigt. Wir möchten noch darauf hinweisen, daß für derartige Untersuchungen eine äußerst genaue Aufnahme der Fließkurven unerlässlich ist, die gemessenen Punkte müssen möglichst nahe aneinander liegen, wenn man nicht Feinheiten übersehen will. Man

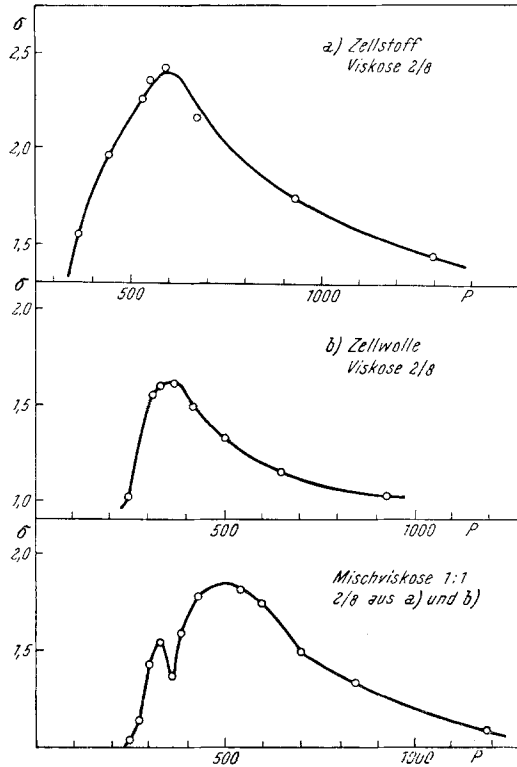


Abb. 4. PD-Kennkurven verschiedener Viskosen

wird auch kaum mit einem einzigen Instrument auskommen, sondern mehrere heranziehen, um in allen Bereichen des Geschwindigkeitsgefälles mit derselben Genauigkeit messen zu können. Nur dann kann man es wagen, einen Effekt, der kaum viel mehr beträgt als die Fehlerbreite der Methode, sinnvoll zu interpretieren.