

Die Viskosität von Hochpolymeren-Lösungen, 1. Mitt.:
Die Scher-Abhängigkeit der Viskosität von verdünnten
Lösungen

Von

J. Schurz und H. Pippan

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 22 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Juli 1963)

Es werden Viskositätsmessungen an verdünnten Lösungen verschiedener Hochpolymere mit Hilfe von Mehrkugel-Viskosimetern, einer neuen Berücksichtigung der *Hagenbach—Couette*-Korrektur, und einem neuen Extrapolationsverfahren zum Schergefälle Null beschrieben, wobei die Strukturviskosität in die Effekte der Einzelteilchen und der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen aufgeteilt wird.

Einleitung

Es ist seit langem bekannt, daß auch verdünnte Lösungen von Hochpolymeren eine Scher-Abhängigkeit der Viskosität zeigen. Wenn man diesen Effekt meist nicht berücksichtigt, so geht das weniger auf die Tatsache, daß er bei kleinen und mittleren Molekulargewichten nicht allzu groß ist, zurück, sondern vielmehr darauf, daß er etwas unbequem zu messen ist und auf jeden Fall zusätzlichen Arbeitsaufwand erfordert. So hat *G. V. Schulz* anstelle der Grenzviskositätszahl, die für das Geschwindigkeitsgefälle Null gilt, die konventionelle Viskositätszahl vorgeschlagen, die ohne Kontrolle der Schergeschwindigkeit gemessen wird, allerdings in genormten Viskosimetern. Zu bedenken ist jedoch dabei, daß bei Messungen in *einem* Viskosimeter bei der Bestimmung der konventionellen Viskositätszahl mit zunehmender Verdünnung der Lösung die Ausflußgeschwindigkeit größer und damit das Geschwindigkeitsgefälle höher wird, so daß die einzelnen Punkte verschiedenen Werten dieser Größe entsprechen.

Auf alle Fälle wird man immer dann, wenn man die Grenzviskositätszahl braucht, um etwa Theorien über die Knäuelausdehnung etc. zu prü-

fen, auf eine Berücksichtigung der Scher-Abhängigkeit nicht verzichten können. Überdies liefern solche Messungen neue Kenngrößen, die zusätzliche Hinweise über den Lösungszustand geben. Leider ist ja die Grenzviskositätszahl in dieser Hinsicht eine etwas vieldeutige Größe, sie spricht etwa auf Aggregationserscheinungen nicht oder in nicht vorher-sagbarer Form an, und die Existenz einer Korrelation zwischen ihr und dem Molekulargewicht in Form einer *Staudinger—Mark—Howwink-Beziehung* ist noch kein Beweis für das Vorliegen einer molekulardispersen Lösung. Möglicherweise kann die Messung der Scher-Abhängigkeit hier weiterführen.

Es sei kurz daran erinnert, daß die Scher-Abhängigkeit in verdünnten Lösungen aus zwei Beiträgen besteht, aus der Wirkung der Einzelteilchen und aus der Wechselwirkungen. Die Einzelteilchen reagieren auf die hydrodynamischen Kräfte durch Deformation und Orientierung; der letztere Effekt sollte nach der Theorie eine Abhängigkeit vom Quadrat des Geschwindigkeitsgefälles und von der ersten Potenz der Konzentration ergeben. Die Wechselwirkungen sollten mit der ersten Potenz des Geschwindigkeitsgefälles und mit dem Quadrat der Konzentration gehen. Die meisten Messungen lassen vermuten, daß praktisch die Wechselwirkungen die wichtigere Rolle spielen; hier hat insbesondere das Konzept von „dynamischen Haftpunkten“ sogar zur Formulierung quantitativer Beziehungen geführt. Doch sind die Wechselwirkungen nicht alleinige Ursache, wie sich aus der Tatsache ergibt, daß auch die Grenzviskositätszahl scherabhängig ist.

Wir haben vor einiger Zeit versucht, diese beiden Effekte durch eine Erweiterung der Viskositäts—Konzentrations-Beziehung zu erfassen, und zu diesem Zweck eine modifizierte Form der *Huggins-Gleichung* angegeben¹:

$$\eta_{\text{red}, q} = [\eta]_0 - a \cdot q^{n_1} + (k'[\eta]_0^2 - b \cdot q^{n_2}) c \quad (1)$$

Hierbei wird angenommen, daß die beiden Beiträge der Einzelteilchen und der Wechselwirkungen zunächst irgendwelchen Funktionen $a(q)$ und $b(q)$ folgen ($q =$ Geschwindigkeitsgefälle). Für unsere Zwecke können wir diese Funktionen in Potenzreihen entwickeln, und — da wir nur Gebiete von geringem q betrachten — nach dem ersten Glied abbrechen. Dann erhalten wir $a \cdot q^{n_1}$ und $b \cdot q^{n_2}$. Nach der Theorie sollte n_1 zwei sein und n_2 eins. Die experimentellen Ergebnisse — sowohl aus der Literatur als auch aus dieser Arbeit — liefern jedoch auch für n_1 den Wert Eins. In unserer Gleichung (1) beschreibt also a die Scher-Abhängigkeit der Grenzviskositätszahl, b dagegen die durch die Wechselwirkungen. Es ist bemerkenswert, daß die Größe b in der normalen *Huggins-Gleichung* in die *Huggins-Konstante* k' eingeht und diese verkleinert, ein Sachverhalt, auf den wir schon 1953 hingewiesen haben² und der inzwischen durch

¹ J. Schurz, Mh. Chem. **86**, 454 (1955).

² J. Schurz, J. Polym. Sci. **10**, 123 (1953).

zahlreiche Messungen bestätigt wurde. Wenn man daher aus k' irgendwelche Schlüsse zu ziehen versucht, muß man vorher sicherstellen, daß man tatsächlich das k' für $q = 0$ mißt, und nicht etwa den kleineren Wert $(k' [\eta]_0^2 - b \cdot q^2)/[\eta]^2$, wie er sich ergibt, wenn man die übliche *Huggins*-Gleichung auf scher-abhängige Systeme anwendet. Die Größen a und b selbst können wir schließlich als Maße für die Beiträge der Einzelteilchen und der Wechselwirkungen zur Scher-Abhängigkeit der Viskosität betrachten.

Experimentelles

1. Viskosimeter

Die verwendeten Viskosimeter waren Mehrkugelinstrumente vom *Ubbelohde*-Typ, wie sie schon 1952 von uns eingeführt wurden³. Hierbei entspricht jede Ausflußkugel einem Wert des Geschwindigkeitsgefälles; ein Viskosimeter hat meist 3—4 Kugeln. Um mehrere Werte zu erhalten, haben wir in der Regel die Messungen mehrerer Instrumente kombiniert, wobei die Kapillar-Dimensionen so gewählt wurden, daß ein genügend großer Bereich des Geschwindigkeitsgefälles überstrichen wird. Besonderer Wert wird auf das Gebiet kleiner Geschwindigkeitsgefälle, etwa $50\text{—}500 \text{ sek}^{-1}$, gelegt, da nur dann eine Extrapolation auf $q = 0$ einigermaßen verlässlich ist. Um diesen Bereich zu erfassen, müssen in vielen Fällen die Kapillaren länger sein als die treibende Höhe, was möglich ist, wenn man sie wendelt oder in geeigneter Weise biegt. Die Abb. 1 zeigt einige der verwendeten Viskosimeter-typen. Es sei bemerkt, daß die Messungen im Mehrkugelviskosimeter nicht viel länger dauern als solche im normalen *Ubbelohde*-Viskosimeter. Die wichtigsten Daten der verwendeten Viskosimeter sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

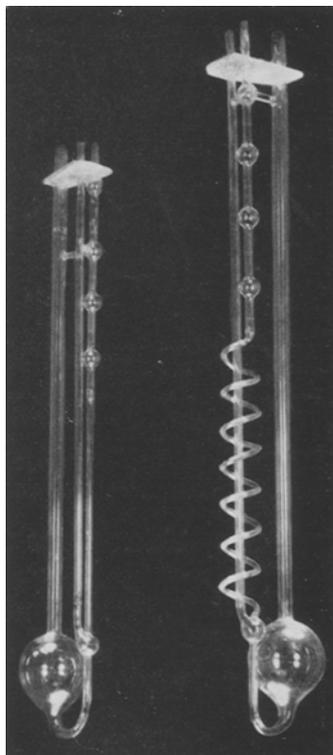


Abb. 1. Einige Mehrkugelviskosimeter

2. Die *Hagenbach—Couette*-Korrektur

Bekanntlich berechnet man die Viskosität im Kapillarviskosimeter nach der Arbeitsformel:

$$\eta = A \cdot t - B'/t, \quad (2)$$

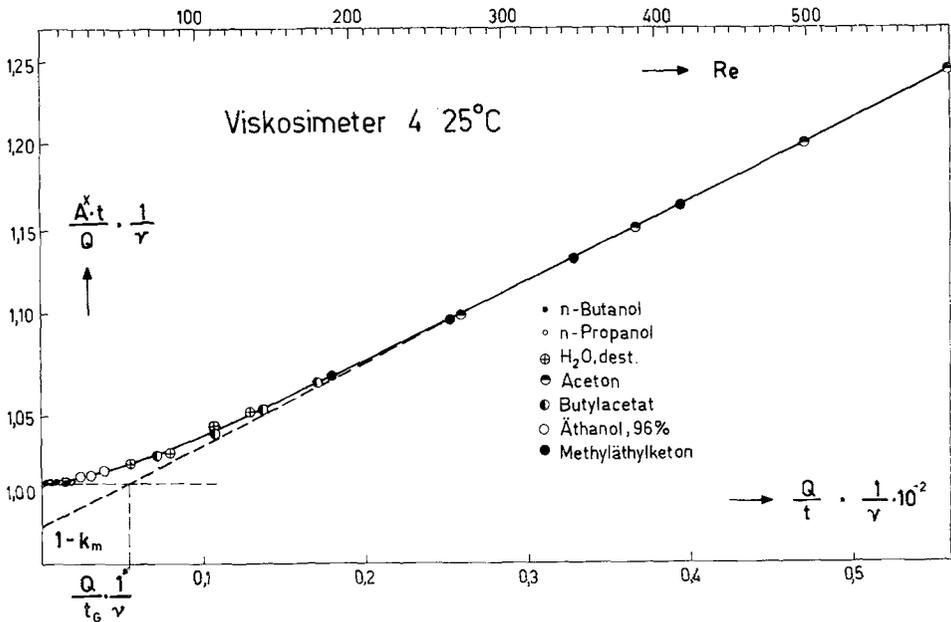
wobei A die Apparatekonstante ist und B' die Korrekturen für die kinetische Energie des austretenden Strahles und für die Anlaufstrecke in der Kapillare umfaßt. Diese Formel geht zurück auf die Annahme, daß die erste Korrektur

³ J. Schwarz und E. H. Immergut, J. Polym. Sci. 9, 279 (1952).

Tabelle 1. Apparate-Konstanten der verwendeten Viskosimeter

Viskosimeter	Kugel	h (cm)	V (ml)	R (cm)	l (cm)
Viskosimeter 1	a	31,0	2,28	0,019	18,65
	b	27,0	1,90		
	c	22,5	2,10		
Viskosimeter 2	a	32,5	2,176	0,0347	19,32
	b	29,7	2,450		
	c	23,0	2,438		
Viskosimeter 3	a	35,6	2,616	0,2315	59,80
	b	30,5	2,519		
	c	25,0	2,401		
Viskosimeter 4	a	34,5	2,459	0,03005	9,27
	b	28,0	2,485		
	c	21,0	2,460		
	d	14,0	2,505		

der mittleren Geschwindigkeit proportional ist, wobei der Proportionalitätsfaktor, m genannt, konstant und etwa von der Größe 1,12 ist. Wir haben gefunden, daß diese Formel nicht stimmt. Wäre sie gültig, so müßte eine

Abb. 2. Auftragung von $A \cdot t$ gegen $1/t$ zur Darstellung der Hagenbach—Couette-Korrektur

Auftragung von $A \cdot t$ gegen $1/t$ eine Gerade liefern, die die Ordinate beim wahren Wert für die Viskosität schneidet. Tatsächlich aber finden wir keine durchgehende Gerade. Wie Abb. 2 zeigt (hier sind die Ordinaten- und Abszissenwerte so normiert, daß wir verschiedene Flüssigkeiten in einem

Diagramm unterbringen), finden wir eine Gerade bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten (*Reynoldsche* Zahl über 200), jedoch biegt diese bei geringeren Strömungsgeschwindigkeiten um und mündet oberhalb des wahren Viskositätswertes in die Ordinate ein. Die Größe m ist also nur bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten konstant, in unserem Fall bei einer *Reynold-*schen Zahl größer als 150, dort hat sie den Wert 1,15, der gut mit den bisher gemessenen Zahlen übereinstimmt; darunter nimmt sie bis auf etwa 0,6 ab. Man kann nun als Näherung die gekrümmte Kurve durch eine geknickte Gerade annähern, die folgender Formel entsprechen muß (wir nehmen nun statt der Viskosität η die kinematische Viskosität $\nu = \tau/\rho$):

$$\nu = A \cdot t + \frac{B'}{t_g} - \frac{B'}{t} \quad (3)$$

und erhalten so eine Gleichung mit 3 Unbekannten, die als brauchbare Näherung gelten kann, solange wir Meßwerte in der Gegend von t_g vermeiden. Doch darüber und darunter sind die Werte verläßlich, im Gegensatz zu Gleichung (2), die um so ungenauer wird, je kleiner $1/t$, und die für $1/t = 0$ um den Betrag B'/t_g falsch ist, also anstelle der wahren Viskosität ν den Wert $\nu - B'/t_g$ liefert. Sie kann daher auch nicht für die übliche Eichung mit zwei Flüssigkeiten bekannter Viskosität verwendet werden. Wir können nun für Gleichung (3) B' entweder graphisch aus der Steigung einer $A \cdot t$ vs. $1/t$ -Auftragung ermitteln, oder wir können es berechnen, indem wir zuerst mit einer Flüssigkeit, für die t sehr groß ist und für die daher wegen $t > t_g$ gilt $B' = 0$, A berechnen (die Bedingung $t > t_g$ ist dann erfüllt, wenn alle Meßpunkte auf einer Geraden liegen). Dann können wir durch Messungen mit zwei weiteren Flüssigkeiten, für die $t < t_g$ ist, B' berechnen nach folgender Formel (wobei als dritte Konstante nicht der Wert t_g , sondern, wie unsere Messungen ergeben haben, die Größe ν/t_g betrachtet werden muß):

$$B' = A \cdot t_1 \cdot t_2 \frac{\nu_1 t_2 - \nu_2 t_1}{\nu_1 t_1 - \nu_2 t_2}$$

Wir wollen hier dieses Problem nicht weiter diskutieren, da eine ausführliche Veröffentlichung geplant ist; einiges darüber ist bereits erschienen⁴. In unseren Messungen wurde jedenfalls in allen Fällen die *Hagenbach—Couette*-Korrektur nicht nach Gleichung (2) ermittelt, sondern graphisch mit Hilfe von Kurven entsprechend der Abb. 2, die für jedes der verwendeten Viskosimeter aufgenommen wurden.

Darstellung der Ergebnisse

Alle Messungen wurden zunächst in Kurven dargestellt, in denen die relative Viskosität η_{rel} gegen das mittlere Geschwindigkeitsgefälle aufgetragen wurde. Als mittleres Geschwindigkeitsgefälle D haben wir den von *Weißberg* eingeführten Wert verwendet, der mit dem wahren Geschwindigkeitsgefälle q bekanntlich zusammenhängt nach:

$$q = \frac{3}{4} D + \frac{1}{4} \frac{dD}{d\tau}$$

⁴ *J. Schurz*, *Rheolog. Acta* [Darmstadt], **3**, 43 (1963).

Auf die Umrechnung auf q haben wir verzichtet, sie dürfte hier auch nicht viel ausmachen, da die Steigung der Fließkurven bei diesen verdünnten Lösungen gering ist. Die verwendeten Größen und Symbole sind:

$$D = \frac{4Q}{\pi R^3}, \quad \tau = \frac{Rp}{2l},$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

$$[\eta]_0 = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ D \rightarrow 0}} \eta_{red}$$

$$\nu = \eta/\rho$$

τ :	max. Schubspannung
R :	Radius der Kapillare
p :	treibender Druck
l :	Länge der Kapillare
Q :	sekundliche Durchflußmenge = V/t
η :	Viskosität der Lösung
η_0 :	Viskosität des Lösungsmittels
c :	Konzentration der Lösung in g/dl
ρ :	Dichte
ν :	kinematische Viskosität
$[\eta]_0$:	Grenzviskositätszahl ($D = 0$)
$[\eta]_D$:	Grenzviskositätszahl bei endlichem Schergefälle D .

Zur Darstellung der Resultate selbst haben wir dann den η_{rel} vs. D -Kurven (für die Abb. 3, 6, 8, 11, 14, 16 Beispiele geben) Werte bei passenden, konstanten Größen von D entnommen und sie zunächst in Diagrammen aufgetragen, in denen D als Parameter variiert wurde (Parameter-Diagramme). Wir erhalten so durch Auftragung von η_{red} gegen c mit D als Parameter Kurvenscharen, die im allgemeinen Fall verschiedene Ordinatenabschnitte und verschiedene Steigungen haben (vgl. Abb. 12). Die verschiedenen Ordinatenabschnitte sind durch die Größe a verbunden; ist $a = 0$, so münden alle Kurven in einem Punkt ein. Die Größe b bedingt verschiedene Steigung; ist $b = 0$, so zeigen alle Kurven dieselbe Steigung. Wir werden sehen, daß alle denkbaren Möglichkeiten vorkommen. Ist a und b gleich Null, so ergibt sich nur eine einzige Gerade. Aus praktischen Gründen haben wir überdies häufig nicht η_{spez} , sondern $\log \eta_{spez}$ aufgetragen, also anstelle der *Huggins*-Gleichung die *Martins*-Gleichung verwendet. Dies deshalb, weil in dieser Auftragung die geradlinige Extrapolation auf $c = 0$ und $D = 0$ oft besser möglich war. Bei dieser Gelegenheit sei auch einiges über die geradlinige Extrapolation auf $D = 0$ gesagt. Wir haben sie verwendet, weil sie uns als die einfachste Möglichkeit erschien. Natürlich ist dies eine Näherung, doch wird man sich beim derzeitigen Stand der Dinge damit begnügen können, wenn man nur dafür sorgt, daß man bei genügend kleinen D -Werten mißt. Eine Extrapolation auf $D = 0$ von D -Werten um 1000 sec^{-1} wird man nicht akzeptieren können, doch kann eine solche von D -Werten um 100 sec^{-1} als Näherung vertreten werden, solange keine völlig befriedigende Theorie zur Verfügung steht. Jedenfalls ist der Fehler durch die Näherung der geradlinigen Extrapolation mit Sicherheit um Größenordnungen kleiner als der, den die Nichtbeachtung der Scher-Abhängigkeit bedingt.

Neben diesem Parameter-Diagramm ist aber auch eine Extrapolation in einem einzigen Diagramm möglich, wenn man in Anlehnung an das bekannte *Zimm*-Diagramm aus der Lichtstreuung die η_{red} -Werte gegen $c + K \cdot D$ aufträgt, wobei der Faktor K etwa die Größe 0,001 hat. Auch hier wieder ist es günstig, wenn man die Ordinate logarithmisch aufträgt (Abb. 5). Diese Darstellung vereinfacht die Auswertung beträchtlich, und man kann aus dem Diagramm aus der Neigung der $c = 0$ -Linie die Größe a , und aus der Neigung einer Linie mit endlichem D die Größe b , und aus der Neigung der $D = 0$ -Linie die Größe k' (bzw. k aus der *Martins*-Gleichung, wobei $k' = k \cdot 2,3$) ausrechnen.

Für wissenschaftliche Untersuchungen wird man möglichst viele Werte von D und c vermessen. Für Routine-Untersuchungen ist es dagegen auch durchaus möglich, mit einem Viskosimeter mit 4 Kugeln auszukommen. Man muß nur genügend kleine D -Werte realisieren können, damit die lineare Extrapolation nicht zu unsicher wird. Ist man in diesem Bereich, dann braucht man für die Extrapolation gar nicht mehr D selbst auszurechnen, sondern kann einfach die treibende Höhe h nehmen, die ja hier wegen $p = h \rho g$ dem treibenden Druck p , und damit wegen $\tau = Rp/2l$ der maximalen Schubspannung proportional ist. Man kann auch die Größe h/t wählen, die wiederum dem Schergefälle proportional ist. Da man überdies auch die Verdünnung im Viskosimeter selbst durchführt, ist der Arbeitsaufwand nicht wesentlich größer als bei einer gewöhnlichen Viskositätsmessung, auch die Auswertung bringt nicht viel Mehrarbeit, die erhaltenen Aussagen dagegen gehen weit darüber hinaus. So kann das Mehrkugelviskosimeter, in Verbindung mit der Darstellung als η_{red} vs. $c + Kh$ bzw. gegen $c + K(h/t)$ dazu dienen, ohne großen Zeit- und Materialaufwand bei der Bestimmung der Grenzviskositätszahl die Scherabhängigkeit zu berücksichtigen, und zwar mit einer für Routine-messungen ausreichenden Genauigkeit. Setzt man mehrere Mehrkugel-Viskosimeter ein, so kann man die Zahl der Meßpunkte leicht so weit vermehren, daß die Genauigkeit auch für höhere Ansprüche hinreicht.

Resultate

In dieser Arbeit sollen Resultate von Messungen an folgenden Hochpolymeren beschrieben werden: Polystyrol, Polyisobutylene, Polymethylmethacrylat, Cellulosenitrat und Hyaluronsäure. In den Abbildungen sind die Konzentrationen in g/dl angegeben; die $[\eta]_0$ -Werte sind jedoch stets als ccm/g angeführt.

Polystyrol

Es wurde das BASF-Polystyrol EF (KW 123) vermessen. Die schon früher ohne Kontrolle der Scher-Abhängigkeit in Toluol gemessene Grenzviskositätszahl bei 25° C betrug 2200 ccm/g. Das entspricht einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 500 000. Die Probe wurde in Toluol und Methyläthylketon bei 25° C und im Θ -Lösungsmittel Cyclohexan bei 34° C vermessen. Die Lösungsmittel (LM) waren Merck-Chromatographie-Grad. Bei Toluol und Methyläthylketon erfolgte klare Lösung nach 2tägiger Behandlung am Wälzrad bei Raumtemperatur, die Auflösung in Cyclohexan erfolgte durch Erwärmen auf etwa 60° C.

Abb. 3 zeigt zunächst die mit drei Viskosimetern gemessenen Werte, aufgetragen als η_{rel} gegen D , für die drei Lösungsmittel. Man sieht daraus schon, daß unter einer Konzentration von etwa 0,2 g/ml keine Scher-Abhängigkeit der Viskosität mehr zu beobachten ist; wir können daher vermuten, daß $[\eta]$ nicht scher-abhängig sein wird, $a = 0$ und der Effekt nur durch Wechselwirkung, also ein $b \neq 0$, verursacht. Dem entspricht auch die Parameterdarstellung, in Abb. 4 für die drei Lösungsmittel gezeigt. Wir finden Gerade mit verschiedener Steigung, doch

gemeinsamem Ordinatenabschnitt. In Abb. 5 ist schließlich für Polystyrol in Toluol die Auswertung nach dem Netz-Diagramm erfolgt. Man sieht, daß die $c=0$ -Linie waagrecht ist, daher $a = 0$. Die Grenz-

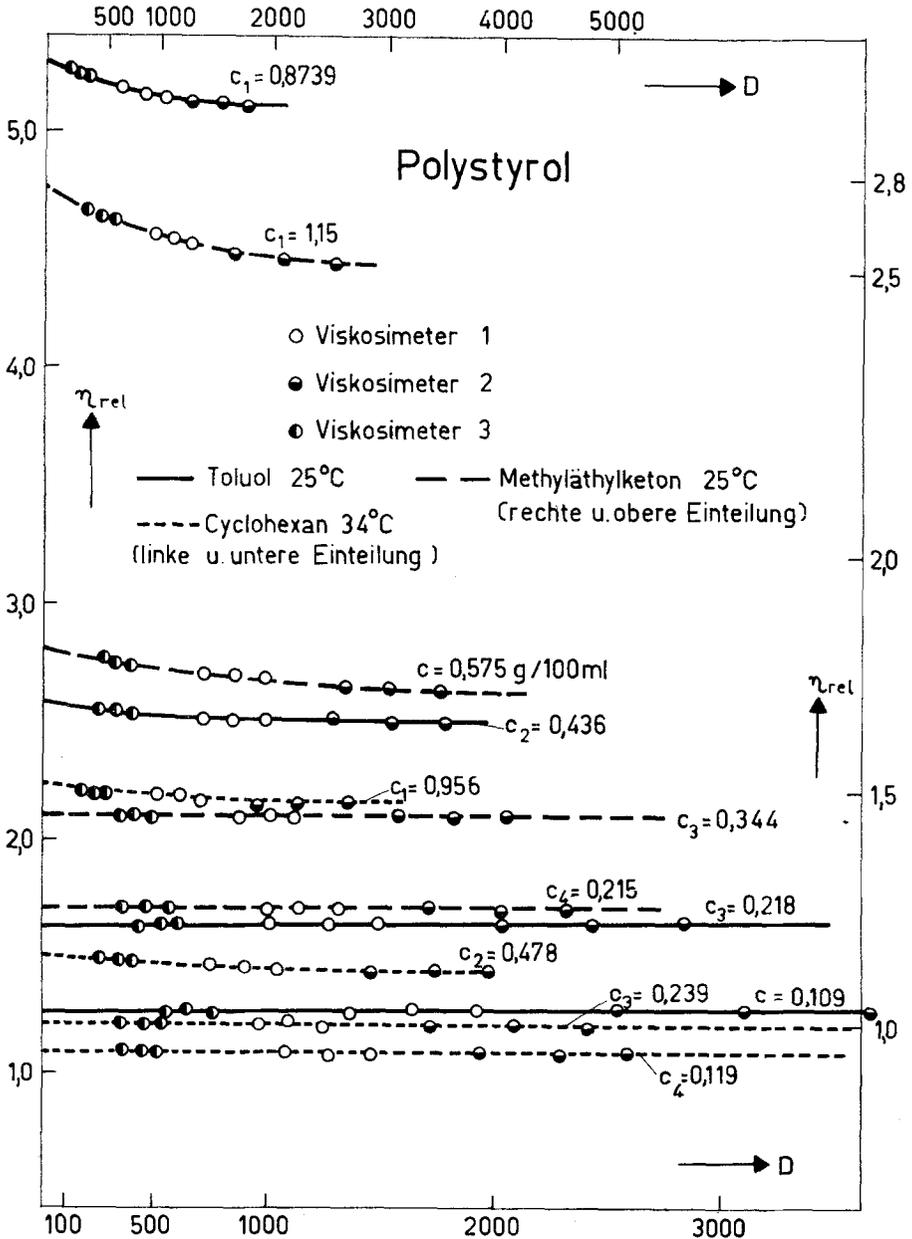


Abb. 3. Relative Viskosität als Funktion des Schergefälles für Polystyrol

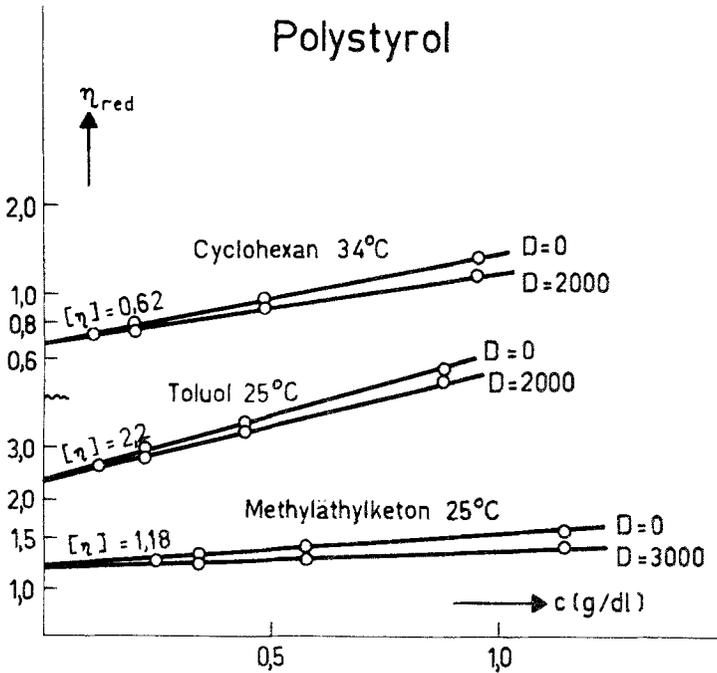


Abb. 4. Parameterdarstellung für Polystyrol

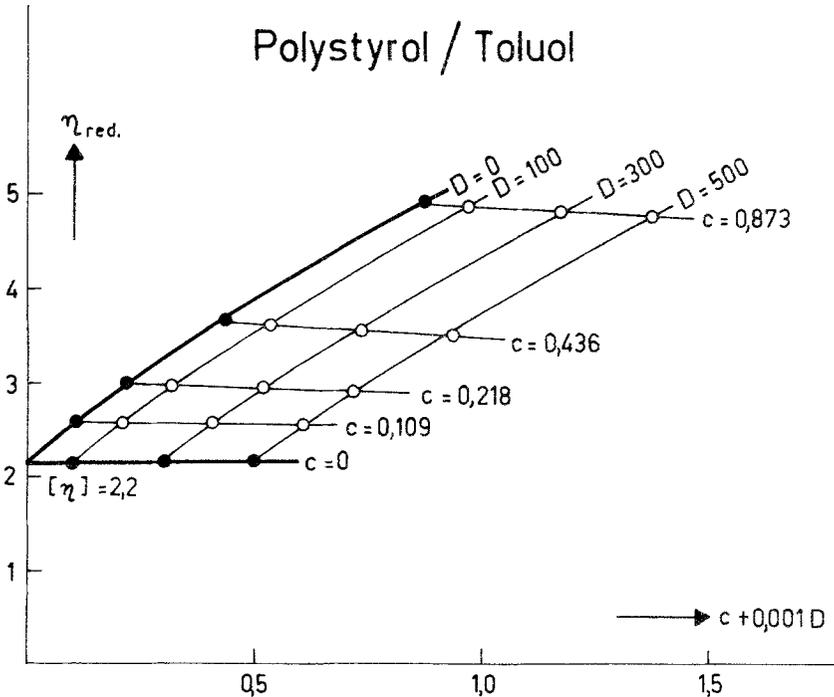


Abb. 5. Netzdiagramm für Polystyrol

viskositätszahl stimmt mit der aus der Parameter-Darstellung erhaltenen überein, es wird 2200 gefunden.

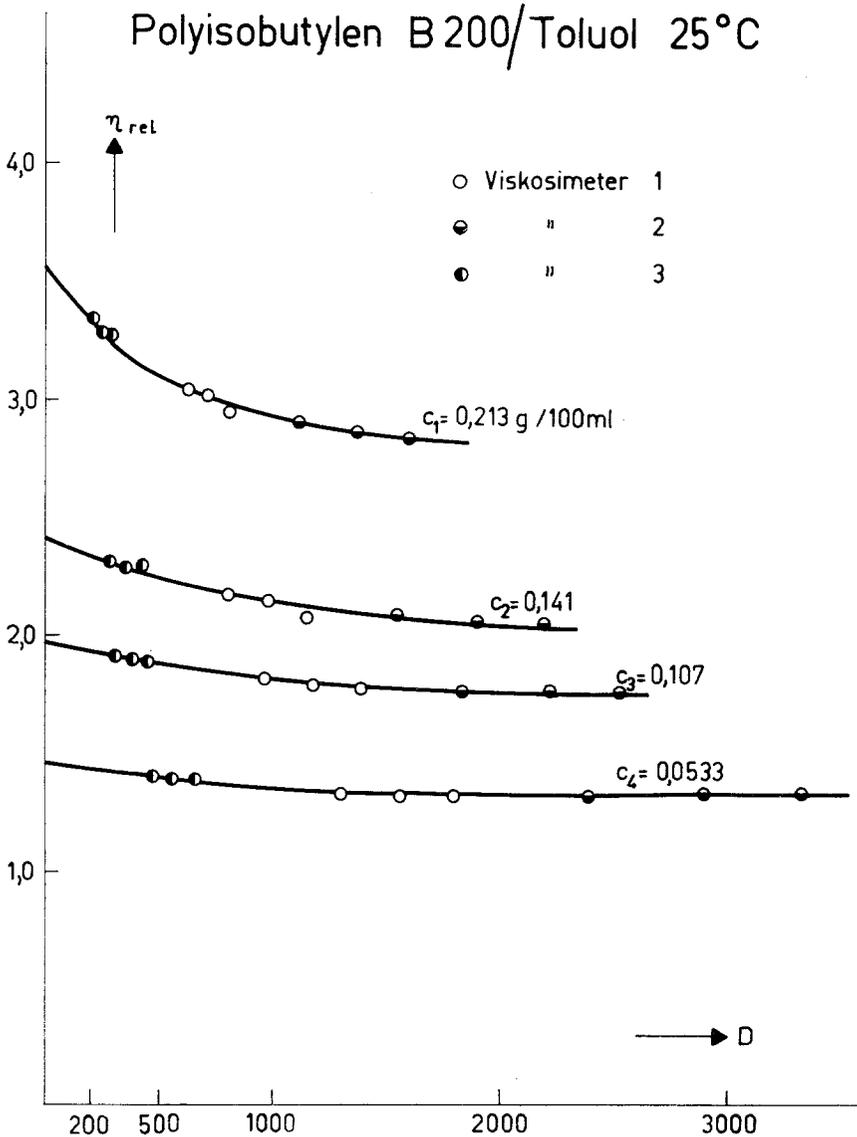


Abb. 6. Relative Viskosität als Funktion des Schergefälles für Polyisobutylen

Polyisobutylen

Es kam ein Oppanol B 200 der BASF zur Vermessung. Die Grenzviskositätszahl in Toluol bei 25°C wurde ohne Kontrolle der Scher-Abhängigkeit zu 580 erhalten, das entspricht einem Molekulargewicht

von etwa 200 000. Es wurde lediglich in Toluol bei 25°C gemessen. Abb. 6 zeigt das η_{rel} vs. D -Diagramm und Abb. 7 die daraus erhaltene Parameterdarstellung. Man findet hier Gerade mit gleicher Neigung, aber verschiedenem Ordinatenabschnitt. Dieses Verhalten ist nicht ganz klar, wurde aber auch von anderer Seite gefunden. Es ist also hier $a \neq 0$, dagegen $b = 0$; die Scher-Abhängigkeit ist also nur von der Wirkung der Einzelteilchen, nicht aber von Wechselwirkungen herkommend. Die Grenzviskositätszahl (für $D = 0$) wird zu 720 erhalten, sie ist merk-

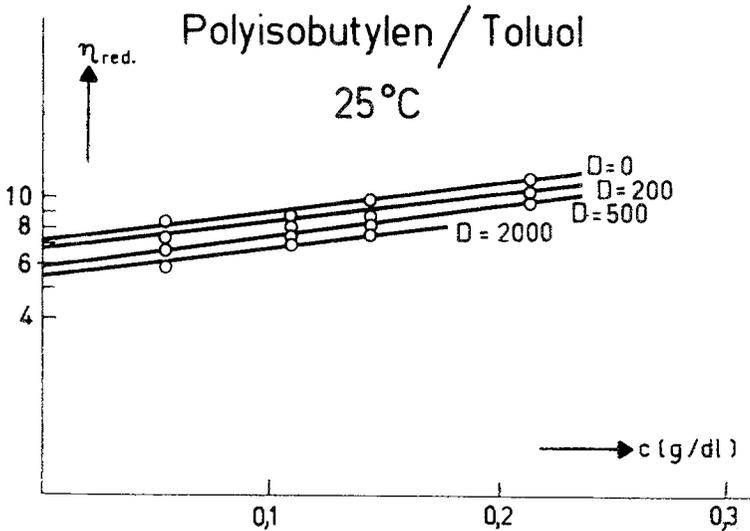


Abb. 7. Parameterdarstellung für Polyisobutylen

lich höher als der seinerzeit gefundene Wert von 580, eben infolge ihrer Abhängigkeit vom Schergefälle. Aus dem Parameterdiagramm von Abb. 7 können wir ablesen, daß ein $[\eta]$ von 580 etwa einem D zwischen 500 und 1000 entspricht.

Polymethylmethacrylat

Hier wurde ein hochmolekulares Plexiglas der Firma Röhm & Haas vermessen, und zwar in Toluol bei 25°C sowie in einem Θ -Lösungsmittel, nämlich einem Gemisch aus gleichen Volumsteilen Butanon und Isoopropanol bei 23°C. Die η_{rel} vs. D -Werte sind in Abb. 8 dargestellt, die Parameter-Diagramme in Abb. 9. Es zeigt sich, daß für beide Lösungsmittel $a = 0$ ist, die Grenzviskositätszahl also keine Scher-Abhängigkeit zeigt. Jedoch ist $b \neq 0$, die Wechselwirkungen verursachen also eine Scher-Abhängigkeit der Viskosität. Die Grenzviskositätszahl in Toluol wird zu 117 erhalten, das entspricht einem Molekulargewicht (M_w) von $1,06 \cdot 10^6$.

Cellulosenitrat

Wesentlich stärkere Effekte haben wir zu erwarten, wenn wir uns dem starren, wenig verknäuelten Cellulosenitratmolekül zuwenden.

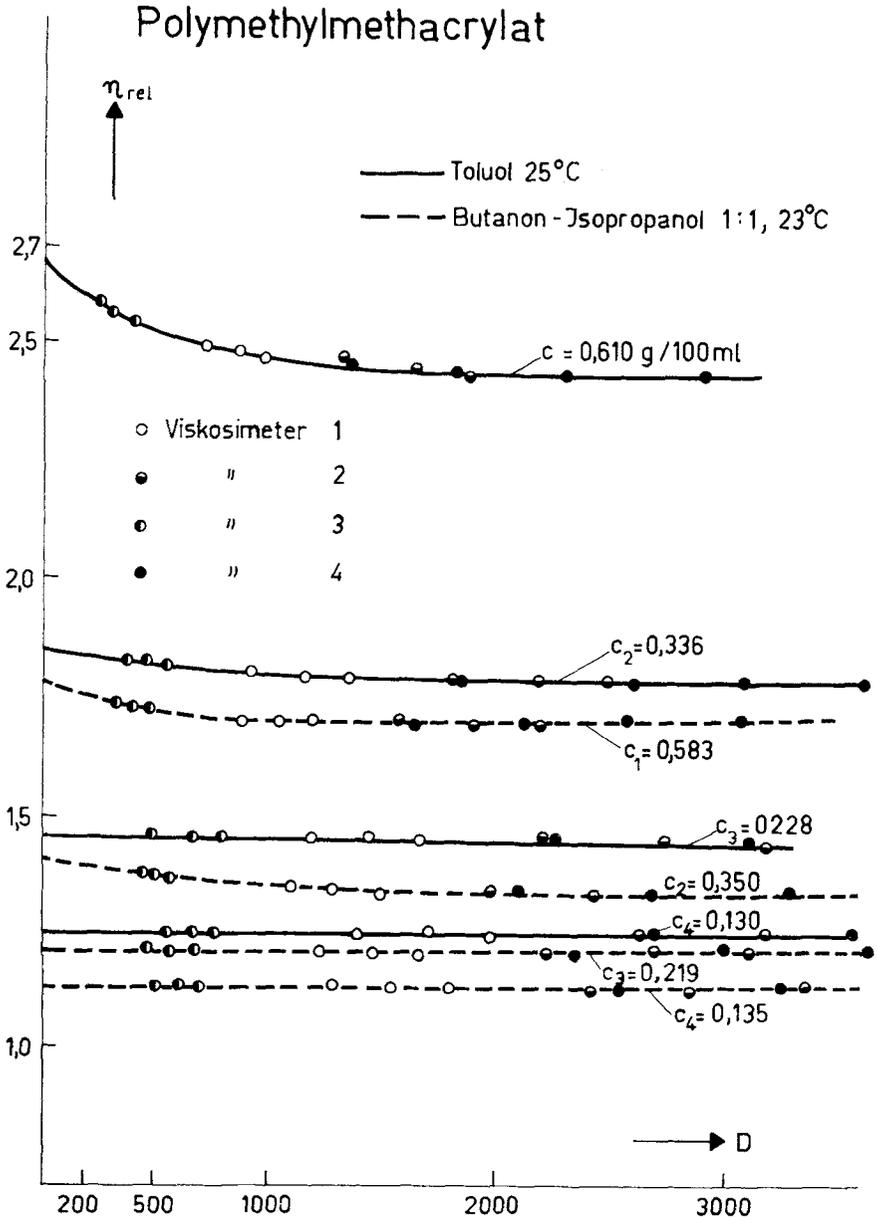


Abb. 8. Relative Viskosität als Funktion des Schergefälles für Poly-methylmethacrylat

Wir haben für die Messungen einen Buchensulfitzellstoff nitriert und nach Umfällen zur Reinigung unfraktioniert vermessen. Die Messungen erfolgten bei 25°C in Butylacetat, Aceton sowie in einem Θ -Lösungs-

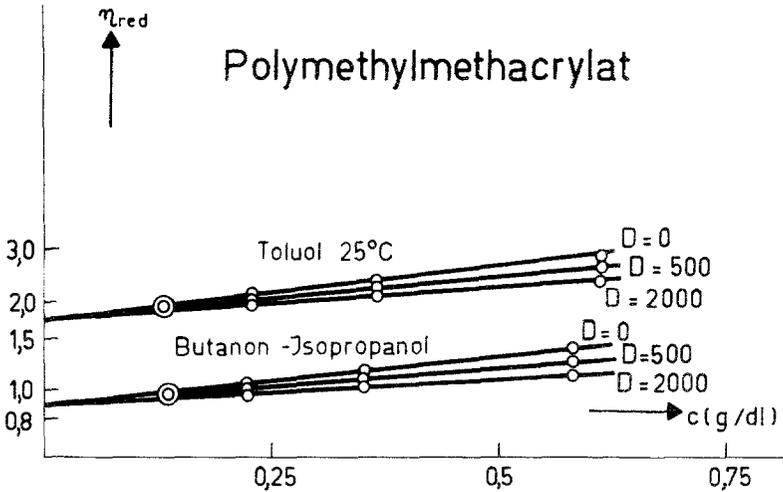


Abb. 9. Parameterdarstellung für Poly-methylmethacrylat

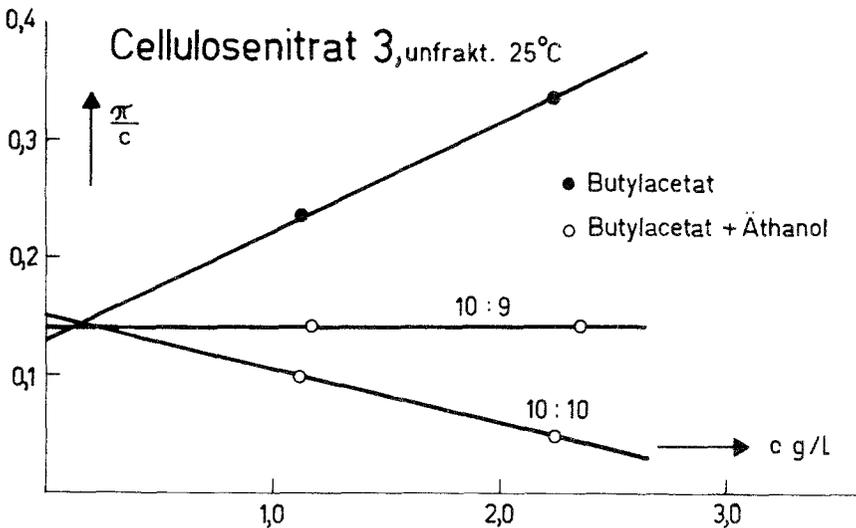


Abb. 10. Osmometrische Messung an Cellulosenitrat

mittel. Als solches konnten wir ein Gemisch von 10 Volumsteilen Butylacetat und 9 Volumsteilen 96%igem Äthanol bei 25°C ermitteln. Wie Abb. 10 zeigt, ist bei osmotischen Messungen in diesem Gemisch der zweite Virialkoeffizient Null; das Zahlenmittel des Molekulargewichtes

ergibt sich für unser Cellulosenitrat zu 183 000. Abb. 11 zeigt wieder die η_{rel} vs. D -Kurven und Abb. 12 die daraus gezeichneten Parameter-Diagramme.

Man sieht, daß hier sowohl a als auch b von Null verschieden sind, also Einzelteilchen und Wechselwirkungen zur Scher-Abhängigkeit der Viskosität beitragen. Abb. 13 zeigt das Netzdiagramm für das

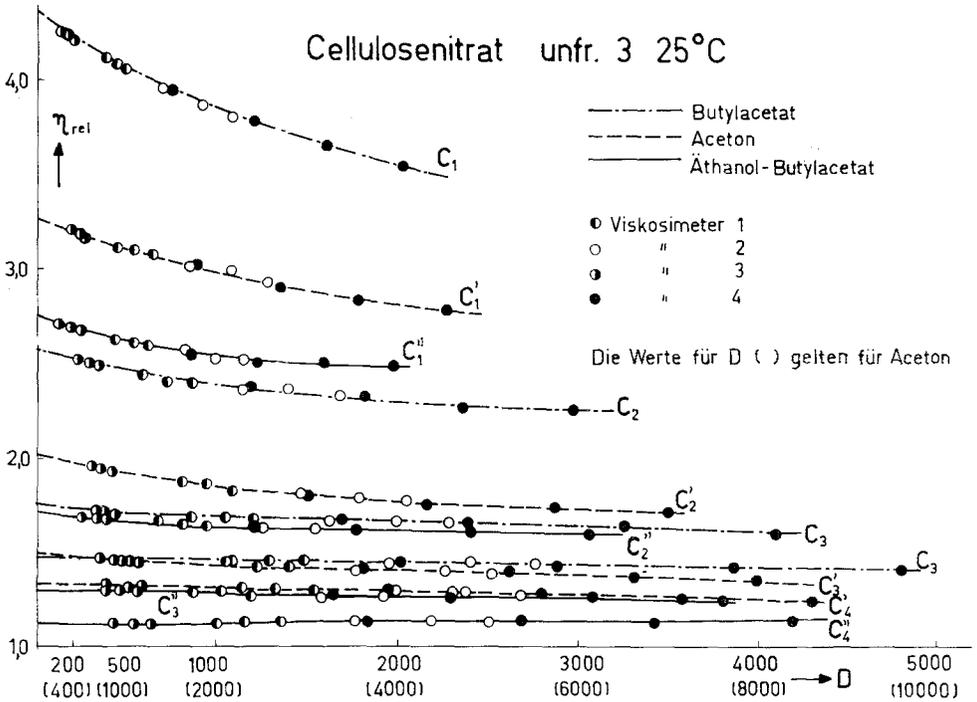


Abb. 11. Relative Viskosität als Funktion des Schergefälles für ein unfraktioniertes Cellulosenitrat

Cellulosenitrat in Aceton, für $[\eta]$ bei $D = 0$ wird wie im Parameter-Diagramm der Wert 920 erhalten.

In Abb. 14 ist das η_{rel} vs. D -Diagramm für eine sehr hochmolekulare Cellulosenitratfraktion in Butylacetat dargestellt, die allerdings schon seit Jahren im Kühlschrank gelagert hatte und daher möglicherweise denitriert und abgebaut wurde. Abb. 15 zeigt die entsprechende Parameterdarstellung und das Netzdiagramm. Es zeigt sich, daß eine sehr hohe Grenzviskositätszahl für $D = 0$ erhalten wird (2700 im Parameterdiagramm, 2800 im Netzdiagramm; der Unterschied ist durch Meßungenauigkeiten bedingt); doch ist $[\eta]$ selbst nicht scher-abhängig, also $a = 0$, wogegen die Wechselwirkungen einen bedeutenden Effekt ausmachen, da $b \neq 0$ und sogar recht groß ist. Wir vermuten, daß bei dieser

Probe kein molekulardisperser Lösungszustand mehr vorlag, sondern übermolekulare, vernetzte Aggregate, eventuell in Form eines lockeren, unendlichen Netzes. Diese Verschlechterung des Lösungszustandes

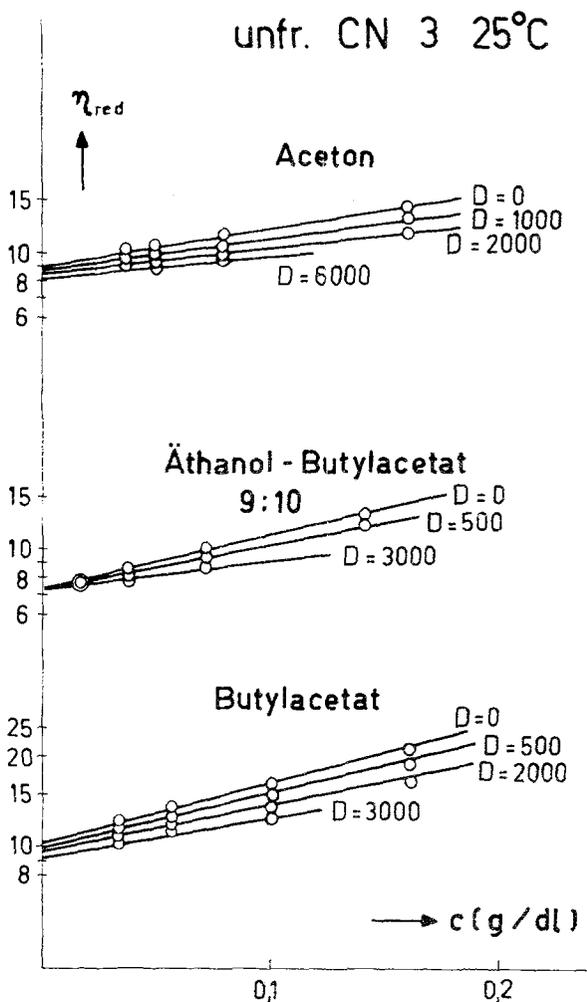


Abb. 12. Parameterdarstellung für ein unfraktioniertes Cellulosenitrat

kann ohne weiteres durch eine Denitrierung und daher Organophobierung des Cellulosenitrats eingetreten sein. Da die vermuteten übermolekularen Aggregate wohl als mehr oder weniger kompakte kugelartige, jedenfalls ziemlich isotrope Gebilde gedacht werden müssen, ist ihr Effekt als Einzelteilchen natürlich gering bzw. verschwindend, während die Wechselwirkungseffekte infolge des schlechten Lösungszustandes groß sind.

Weitere systematische Untersuchungen an Cellulosenitrat-Fractionen sind geplant.

Hyaluronsäure

Es wurde ein Natriumhyaluronat der Firma Etapharm, Wien, untersucht. Das Molekulargewicht (Gewichtsmittel aus Lichtstreuung) betrug $2,86 \cdot 10^6$. Die Messungen wurden in destilliertem Wasser vorgenommen. Abb. 16 zeigt die η_{rel} vs. D -Kurven. Wie bei dem hohen Molekulargewicht erwartet, ist die Scher-Abhängigkeit bei allen Kon-

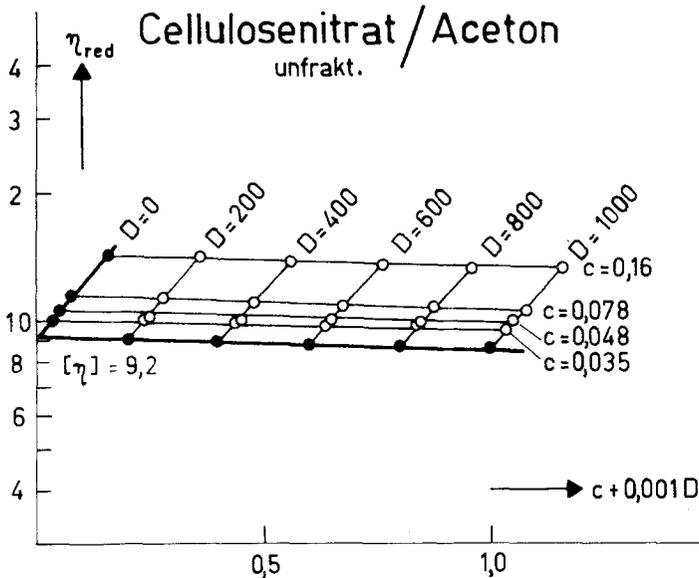


Abb. 13. Netzdiagramm für ein unfraktioniertes Cellulosenitrat

zentrationen sehr ausgeprägt und eine lineare Extrapolation nur über kleine Teilstücke möglich. Abb. 17 zeigt das daraus ermittelte Parameter-Diagramm, Abb. 18 die Abhängigkeit der Grenzviskositätszahl $[\eta]$ von D . Warum in Abb. 17 der letzte Punkt (höchste Konzentration) nicht auf die Gerade fällt, ist nicht klar, doch sei bemerkt, daß die Lösungen von Na-Hyaluronat in Wasser allgemein Unregelmäßigkeiten zeigen, indem z. B. bei Viskositätsmessungen ohne Kontrolle der Scher-Abhängigkeit die η_{rel} vs. c -Kurve eine negative Neigung aufweist. Möglicherweise sind hier Polyelektrolyteffekte im Spiel. Da die Messungen darüber noch nicht abgeschlossen sind, soll die Diskussion auf später verschoben werden. Jedenfalls zeigt sich, daß hier sowohl a als auch b von Null verschieden und sehr groß sind. Die Grenzviskositätszahl für $D = 0$ ist 21000. Ohne Kontrolle der Scher-Abhängigkeit wurde sie seinerzeit zu 19300 erhalten.

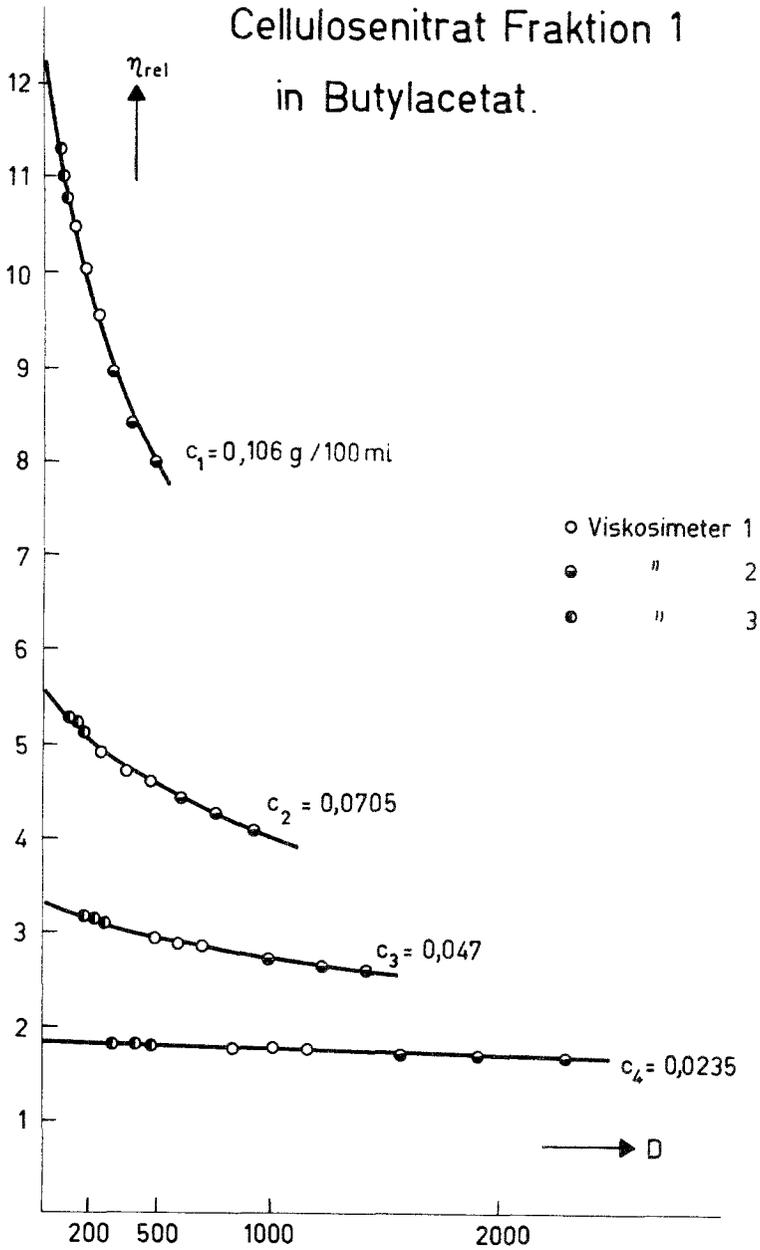


Abb. 14. Relative Viskosität als Funktion des Schergefälles für eine Cellulosenitratfraktion

Die Bestimmung von a , b und ihres Ganges mit D

Um die Größe a zu bestimmen, verwenden wir die Gleichung (1) für $c = 0$. Sie lautet dann:

$$[\eta]_D = [\eta]_0 - a \cdot D,$$

wobei hier bereits vorausgesetzt ist, daß die Hochzahl von D gleich 1 ist. Tatsächlich zeigt sich, daß man bei einer Auftragung von $[\eta]$ gegen D^2

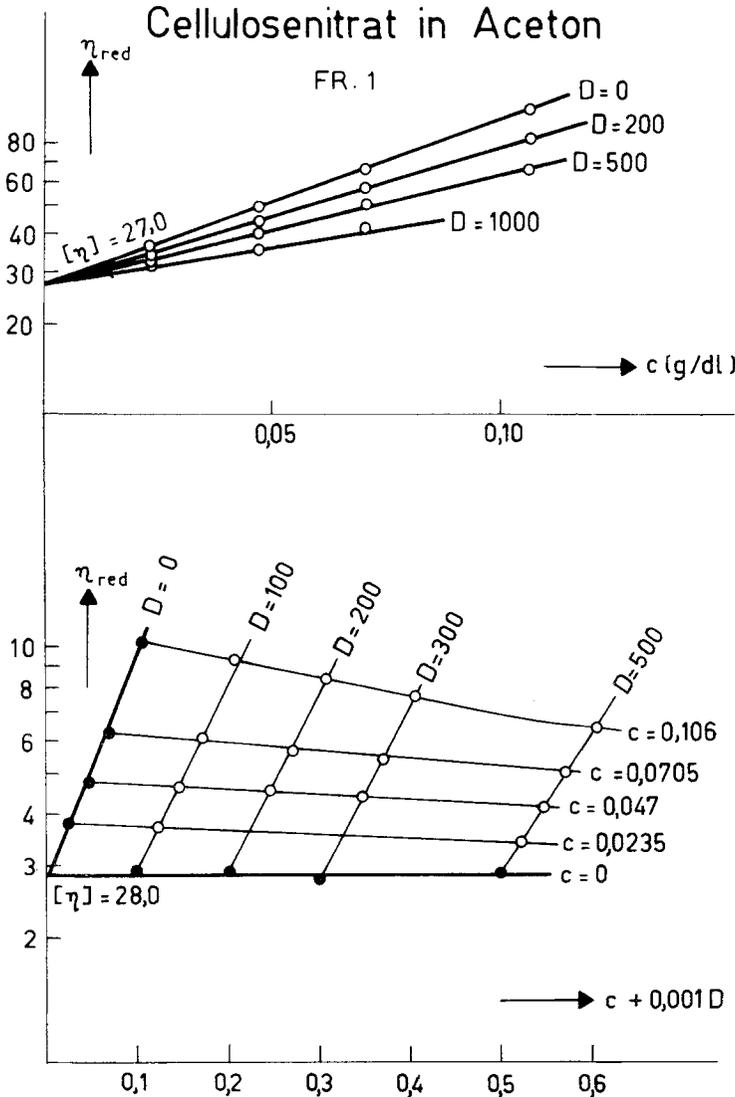


Abb. 15. Parameterdarstellung und Netzdiagramm für eine Cellulosenitratfraktion

wesentlich stärker gekrümmte Kurven erhält, als wenn man es gegen D aufträgt. In Abb. 19 sind einige Beispiele für diese Auftragung dargestellt.

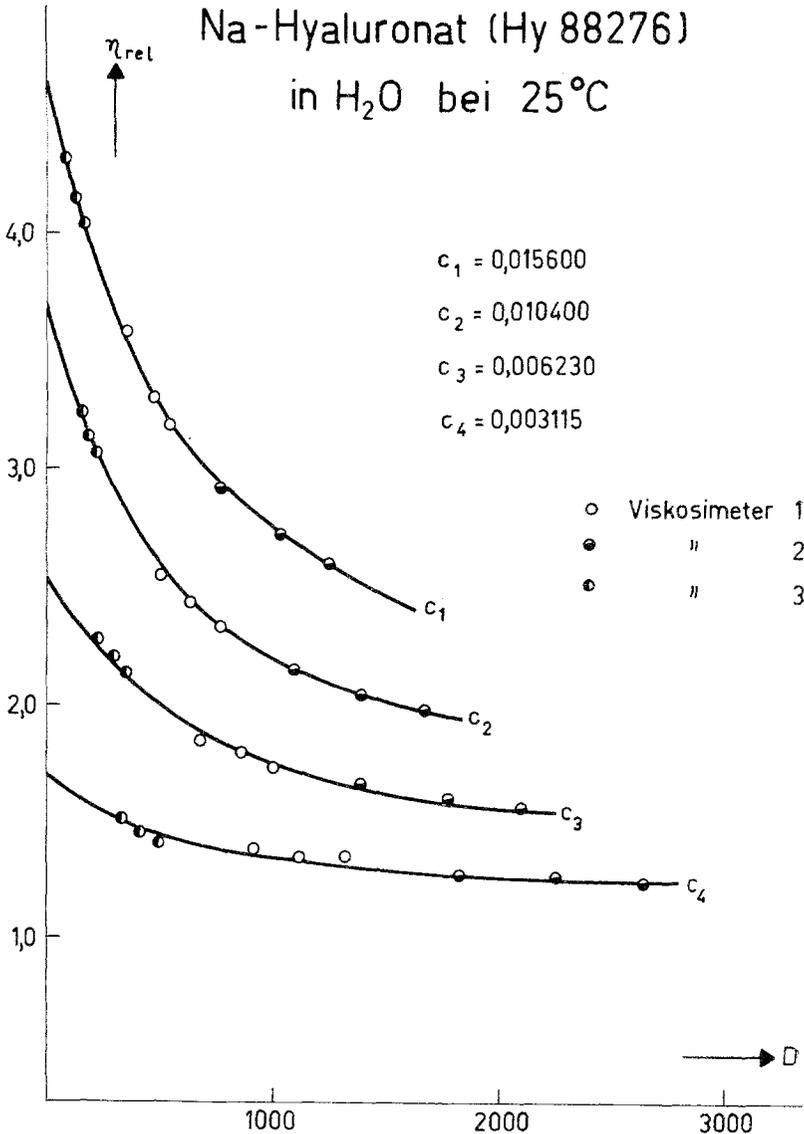


Abb. 16. Relative Viskosität als Funktion des Schergefälles für Hyaluronsäure

Man sieht, daß man keine Geraden erhält; man muß daher eine Vereinbarung treffen, wo man die Steigung, die eben das a darstellt, bestimmt. Wir wählten den Grenzwert für $D = 0$, das ist auch der Maximalwert. Die Tatsache, daß wir in dieser Darstellung gekrümmte Kurven erhalten,

besagt, daß die Hochzahl von D selbst eine Funktion von D ist. Bei $D = 0$ ist sie mit guter Annäherung 1, bei größeren D -Werten wird sie niedriger. Es erscheint daher auch deshalb vernünftig, für α den Wert zu wählen, bei dem die Hochzahl 1 wird, also $D = 0$.

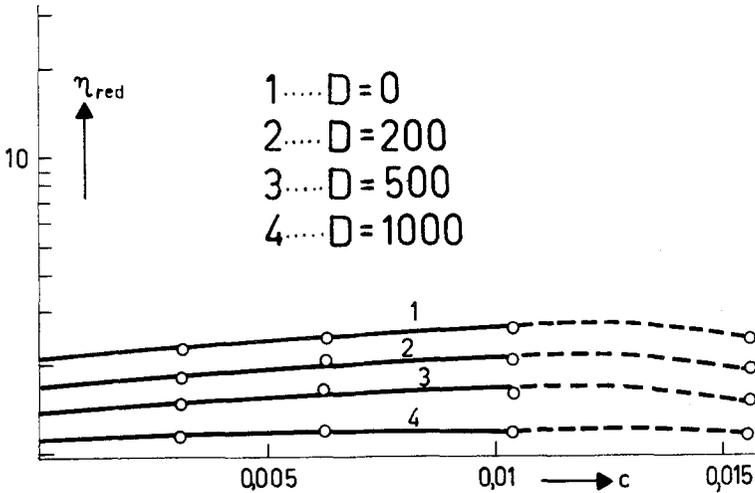


Abb. 17. Parameterdarstellung für Hyaluronsäure

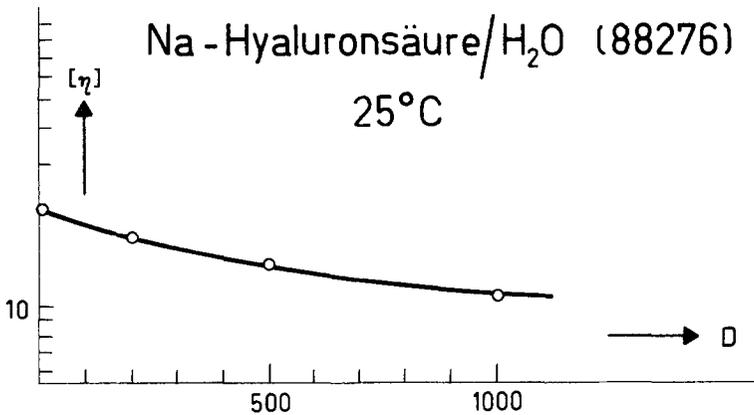


Abb. 18. Abhängigkeit der Grenzviskositätszahl von Hyaluronsäure vom Schergefälle

Zur Bestimmung von b trugen wir die Größe $k' [\eta]_0^2 - b \cdot D$, die die Steigung $\text{tg } \alpha$ in der Parameter-Darstellung bzw. im Netzdiagramm ist, gegen D auf, entsprechend der Gleichung:

$$\text{tg } \alpha = k' \cdot [\eta]_0^2 - b \cdot D,$$

wobei die $\text{tg } \alpha$ -Werte graphisch aus den entsprechenden Parameterdarstellungen für die verschiedenen D -Werte entnommen wurden. Die

Steigung dieser $\lg \alpha$ vs. D -Kurven stellt unser b dar. In Abb. 20 sind einige Beispiele dafür gezeigt. Auch hier erhalten wir gekrümmte Kurven,

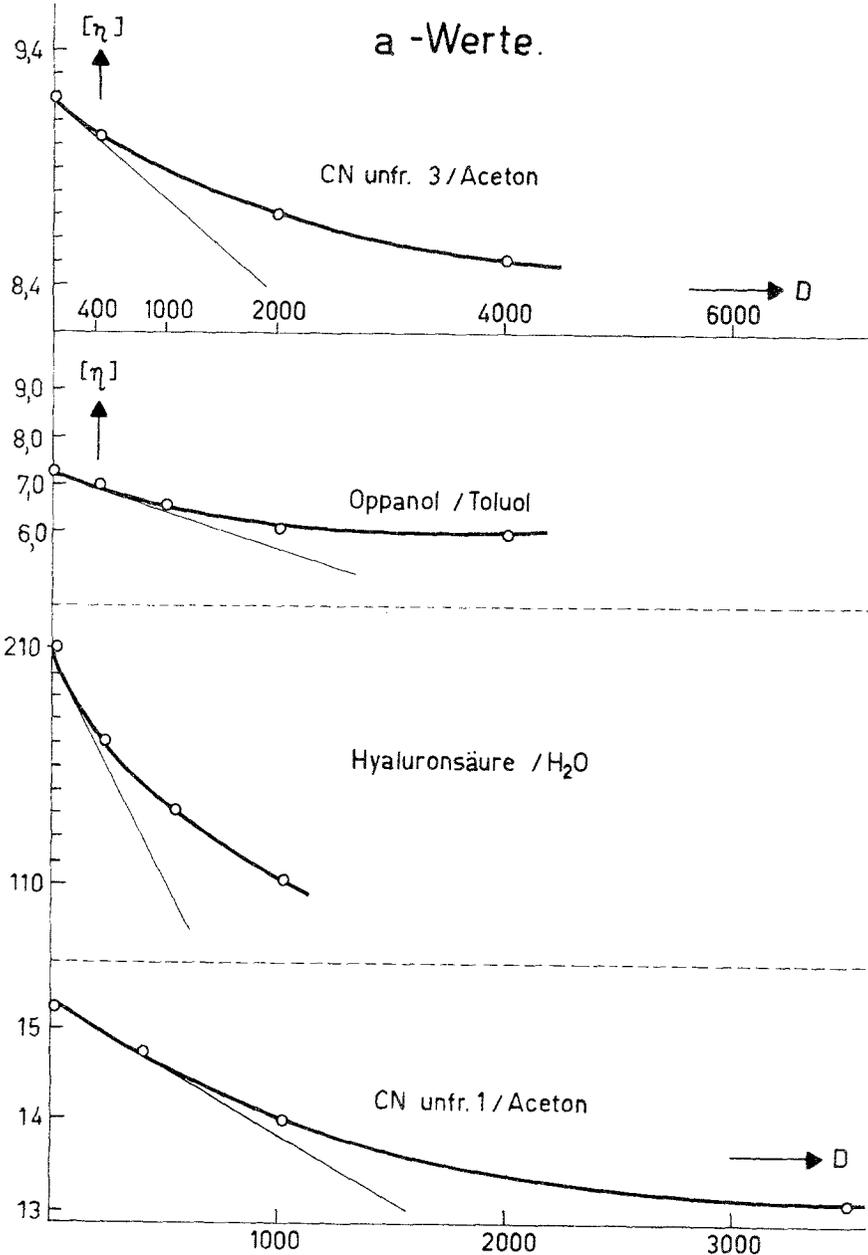


Abb. 19. Bestimmung der a -Werte

b - Werte

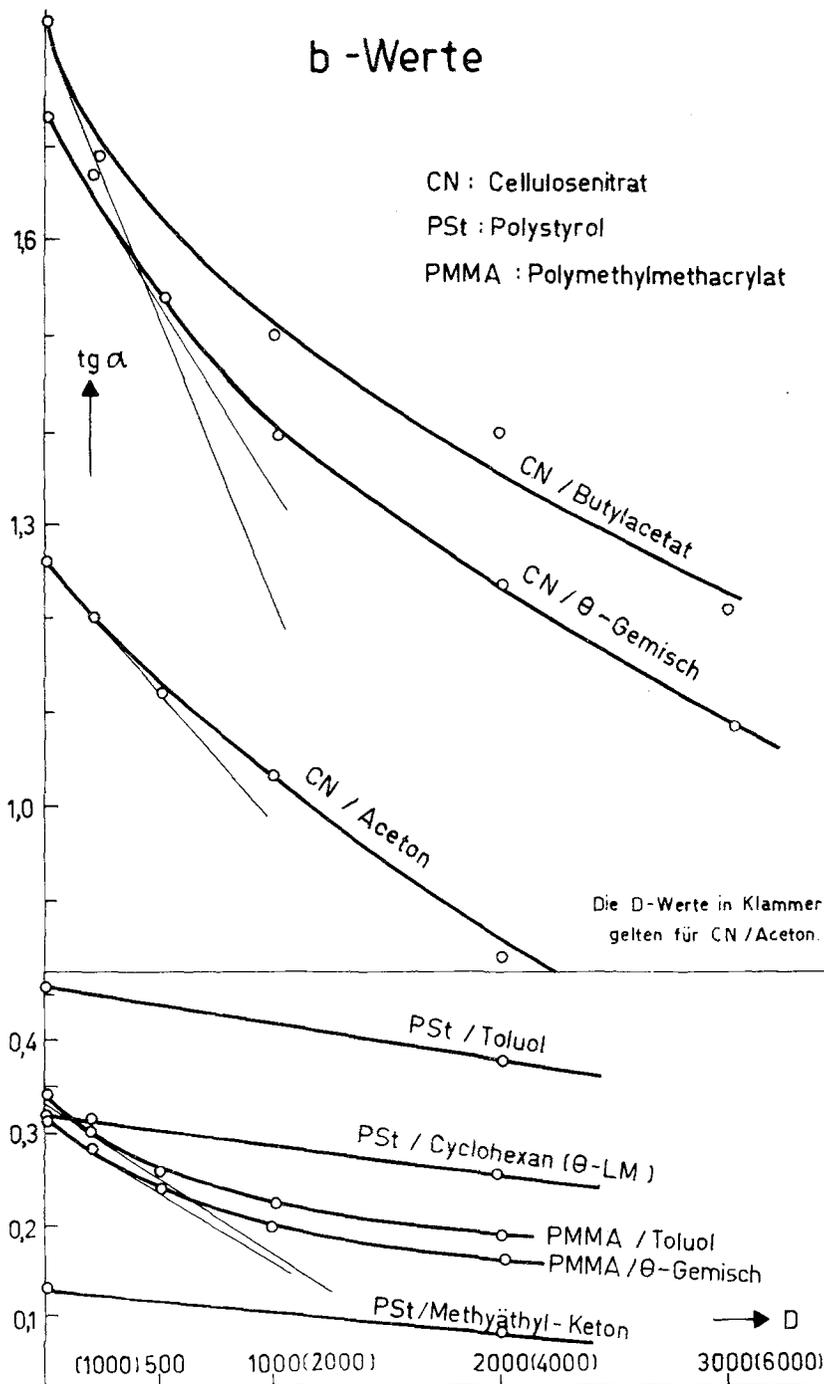


Abb. 20. Bestimmung der b -Werte

aus denselben Gründen wie oben wählen wir auch hier den b -Wert bei $D = 0$. Zum Schluß können wir noch zur Prüfung auf die Hochzahl von D sowohl bei a als auch bei b eine doppelt logarithmische Darstellung benutzen. Wir tragen hier einfach $[\eta]_D - [\eta]_0$ gegen D doppelt log-

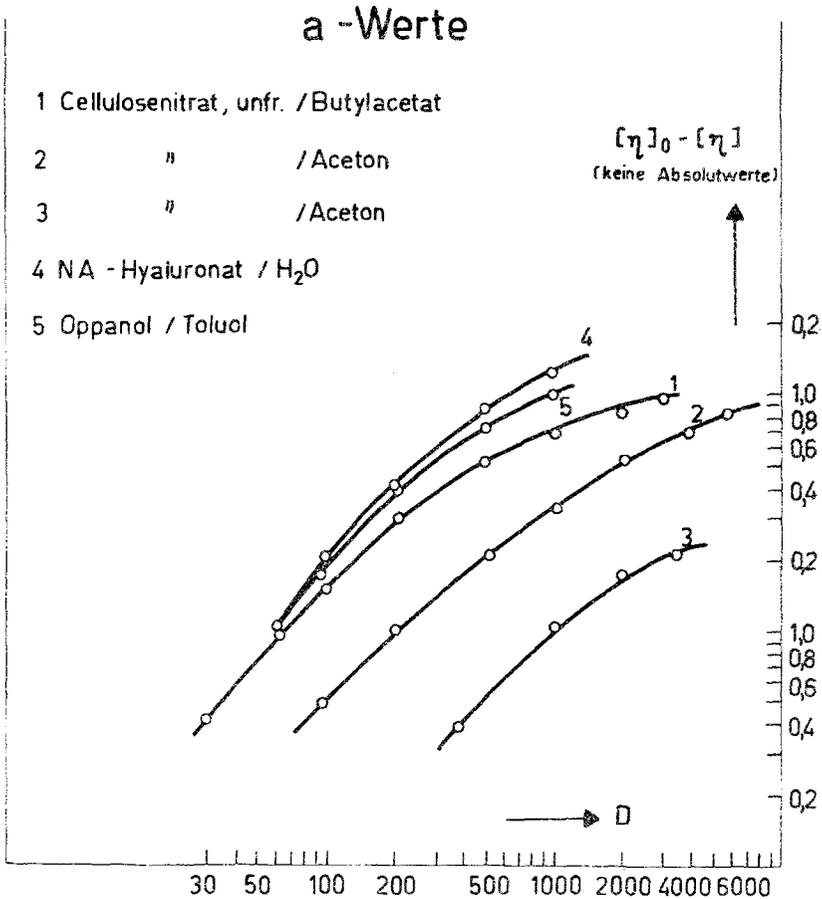


Abb. 21. Doppelt logarithmische Darstellung der a -Kurven

arithmisch auf, um die Hochzahl für a zu bekommen, und $k' \cdot [\eta]_0^2 - \text{tg } \alpha$ gegen D , um die Hochzahl von b zu bekommen. Diese Auftragungen sind in Abb. 21 für den a -Term und in Abb. 22 für den b -Term dargestellt (die Absolutwerte der Ordinaten sind nicht maßstabgerecht). Wie man sieht, ist die Neigung dieser Geraden in allen Fällen bei den kleineren D -Werten eins, bei den höheren sinkt sie darunter. Eine Neigung größer als 1 (wie es z. B. die Theorie für den a -Term verlangt) wird niemals gefunden. Jedenfalls rechtfertigt dieses experimentelle Ergebnis

unser Vorgehen, die Hochzahl in beiden Fällen mit 1 anzunehmen und die Werte für a und b bei so kleinen D -Werten (praktisch bei $D = 0$)

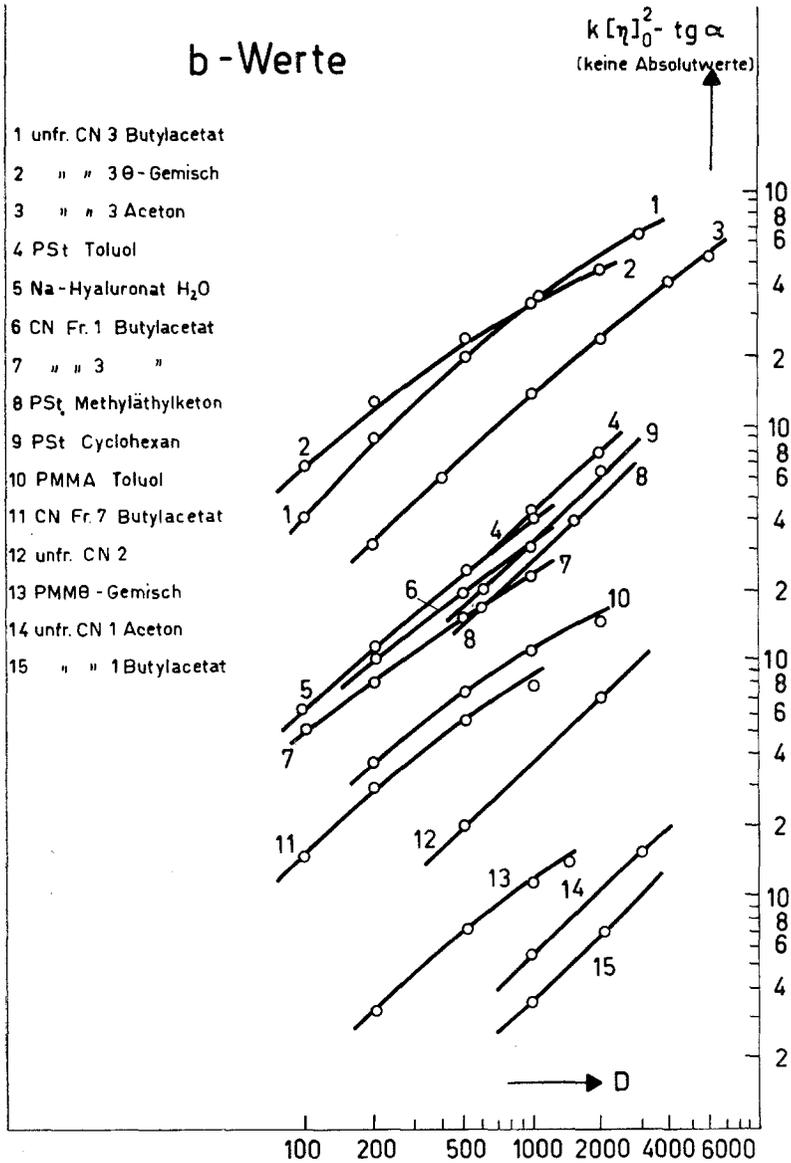


Abb. 22. Doppelt logarithmische Darstellung der b -Kurven

zu bestimmen, bei welchen tatsächlich die Hochzahlen zu 1 gefunden werden.

Diskussion der Resultate

Zunächst seien die erhaltenen Resultate in einer Tab. 2 übersichtlich zusammengestellt, und zwar die Werte von $[\eta]$ (für $D = 0$), a und b . In einigen Fällen ist auch das k (*Martin*) mit eingezeichnet.

Tabelle 2

Substanz	Lös.-Mittel	°C	$[\eta]_{D=0}$	$k_{D=0}$	b	a
Polystyrol	Toluol	25	220	0,19	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0
	Methyläthylketon	25	116	0,11	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0
	Cyclohexan Θ-LM	34	62	0,47	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0
Polyisobutylen	Toluol	25	720	0,05	0	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Polymethylmethacrylat	Toluol	25	177	0,19	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0
	Butanon-Iso- propanol (Θ-LM)	25	91	0,37	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0
Cellulosenitrat, unfrakt.	Butylacetat	25	1050	0,17	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	Aceton	25	920	0,14	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$
	Butylacetat- Äthanol (Θ-LM)	25	730	0,24	$0,4 \cdot 10^{-3}$	0
Cellulosenitrat, Fraktion	Butylacetat	25	2700	0,21	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0
Na-Hyaluronat	Wasser	25	21000	0,04	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,85

Zur Diskussion dieser Ergebnisse wollen wir uns zunächst die Bedeutung einiger Größen vergegenwärtigen. Die Grenzviskositätszahl ist ein Maß für den Volumsbedarf, also für die Knäuelausdehnung in Lösung, und daher in guten Lösungsmitteln größer als in schlechten. Die *Martin*-Konstante k , die mit der *Huggins*-Konstanten k' einfach nach $k' = k \cdot 2,3$ zusammenhängt, ist nicht so einfach zu interpretieren. Von *Huggins* wurde k' theoretisch zu 0,38 für Fadenmoleküle ausgerechnet und abgeleitet, daß es seinem Wechselwirkungsparameter s symbar sein sollte. Für kugelförmige Teilchen wird k' größer, es nähert sich dem Wert 1 bzw. überschreitet ihn. Daher wird auch bei der Koagulation von Fadenmolekülen gefunden, daß hier k' zwischen 0,8 und 1,3 liegt, da bei diesem Vorgang die Molekülknäuel sich zu kompakten Kugeln zusammenziehen. Die Größe $k' [\eta]^2$ bzw. $k [\eta]$ sollte wie der zweite Virialkoeffizient B um so größer sein, je besser das LM ist. k' selbst wird dagegen um so kleiner gefunden, je besser das LM; kann also als grobes Maß für die Güte des LM gelten. Diese Verhältnisse sieht man sehr gut

an Daten, die einer Vergleichsuntersuchung der IUPAC⁵ entnommen sind und die Mittelwerte aus vielen Messungen in verschiedenen Laboratorien für eine anionisch polymerisiertes „monodisperses“ Polystyrol darstellen. Sie sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Lös.-Mittel	$[\eta]$	k'	$k' [\eta]$
Toluol	618	0,407	2,5
MÄK	265	0,518	1,37
Θ-LM (Cyclohexan 34° C)	178	0,606	1,08

Allerdings dürften die wahren k' -Werte noch etwas höher sein, da bei einem so hochmolekularen Polystyrol (M_n etwa 2,9 Millionen) sicherlich eine Scher-Abhängigkeit der Viskosität vorhanden sein wird, die k' verkleinert. Unsere Werte in Tab. 2 für Polystyrol in denselben Lösungsmitteln (nach Umrechnung auf k') weichen davon etwas ab. Daß wir bei Methyläthylketon ein kleineres k finden als bei Toluol, dürfte auf Meßfehler zurückgehen. Bemerkenswert ist, daß im Θ-Lösungsmittel bei uns der Wert $k' = 1,08$ erhalten wird, also entsprechend Knäuelmolekülen im Koagulationszustand. Der Wert bei Toluol wird bei uns zu 0,44 erhalten, was ganz gut mit dem Wert aus Tab. 3 übereinstimmt und auch etwa dem von *Huggins* errechneten 0,38 entspricht.

Jedenfalls muß die Forderung aufgestellt werden, daß k' bzw. k stets vom Einfluß der Schergeschwindigkeit befreit wird. Einige Beispiele aus unseren Messungen sollen die zu erwartenden Effekte aufzeigen (Tab. 4). In allen Fällen ist k bei $D = 0$ merklich höher als bei endlichem Schergefälle. Bei Cellulosenitrat kommt der k' -Wert für $D = 0$ wieder recht gut in die Nähe des theoretischen Wertes, nämlich 0,39 für Butylacetat und 0,32 für Aceton. Im Θ-Lösungsmittel ist er höher (0,58). Besonders deutlich sieht man die Abhängigkeit von k vom Schergefälle auch aus Messungen, die von *K. Wilson*⁶ an Cellulose in Cuen durchgeführt wurden. Sie findet hier für eine Probe mit $[\eta] = 1200$ für die Schergefälle-Werte 800, 400 und 200 sek^{-1} die k -Werte 0,091, 0,111 und 0,13. Extrapoliert man auf $D = 0$, so erhält man $k = 0,165$ bzw. $k' = 0,38$, also genau den theoretischen Wert. Alle diese Beispiele sollen hier zunächst nur dazu dienen, unsere Forderung zu untermauern, daß man sich vor jeder Diskussion der Wechselwirkungskonstanten in der Viskositätsgleichung k bzw. k' davon überzeugen muß, daß in ihnen nicht noch der Einfluß einer Scher-Abhängigkeit der Viskosität steckt und sie verfälscht im Sinne einer Verkleinerung.

⁵ *S. M. Atlas* und *H. F. Mark*, Report on Molecular Weight Measurements (IUPAC).

⁶ *K. Wilson*, unveröff. Bericht April 1959.

Tabelle 4

Substanz	Lösungsmittel	D	k
Polystyrol	Toluol	0	0,19
		2000	0,16
	⊖-Lösungsmittel	0	0,47
Polymethylmethacrylat	Toluol	2000	0,38
		0	0,19
	⊖-Lösungsmittel	2000	0,10
		0	0,37
Cellulosenitrat	Butylacetat	2000	0,30
		0	0,17
		3000	0,12
	Aceton	0	0,14
		6000	0,09
⊖-Lösungsmittel	0	0,24	
		3000	0,14

Nun wollen wir zur Diskussion der beiden Größen a und b schreiten, die die Beiträge der Einzelteilchen und der Wechselwirkung zur Scher-Abhängigkeit der Viskosität beschreiben.

Wir können erwarten, daß der Beitrag der Einzelmoleküle und damit die Größe a um so größer sein wird, je anisotroper die Moleküle sind; es sollte also jedenfalls in den guten Lösungsmitteln, die infolge starker Wechselwirkung mit den gelösten Teilchen zu Knäuelaufweitung und zu Versteifung durch die Solvation führen, größer sein. Und es sollte bei solchen Molekülen groß sein, die durch ihren chemischen Aufbau Starrheit und geringe Verknäuelung aufweisen. Dagegen können wir bei sehr biegsamen Molekülen aus den genugsam bekannten Gründen erwarten, daß sie einen nur geringen Beitrag leisten werden; es sind dies die Moleküle, die eine geringe „innere Viskosität“ nach *Kuhn*, eine geringe Formstabilität haben. Es wundert uns daher nicht, daß, wie aus Tab. 2 ersichtlich, das sehr weiche Molekül Polystyrol in allen Lösungsmitteln ein $a = 0$ zeigt. Hier tragen offenbar die Einzelmoleküle nicht zur Scher-Abhängigkeit der Viskosität bei. Dasselbe würde man eigentlich auch für Polyisobutylen erwarten, doch findet man hier ein relativ großes a , von der Größenordnung des Wertes von Cellulosenitrat. Dies ist erstaunlich, trotz des hohen Molekulargewichtes. Doch zeigt Polyisobutylen auch ein abnorm kleines k , und $b = 0$, alles Dinge, die man nicht erwarten würde. Das Polymethylmethacrylat, als ein relativ stark verknäueltes und weiches Molekül, zeigt wieder $a = 0$. Anders wird nun die Sache, wenn wir das recht steife und wenig verknäuelte Cellulosenitrat betrachten. Eine Vorstellung von den Unterschieden der Molekülknäuel erhalten wir, wenn wir uns vergegenwärtigen, daß die Persistenzlänge, also diejenige Länge des Molekülfadens, nach der der

mittlere Kosinus des Winkels mit der Ausgangsrichtung auf $1/e$ abgefallen ist, bei den weichen Molekülen des Polystyrols etwa 15, bei Cellulosenitrat dagegen etwa 100 Å beträgt. Ganz in Übereinstimmung damit finden wir hier auch von Null verschiedene Werte für a . Am größten ist a bei Butylacetat, parallel dazu ist hier auch die Grenzviskositätszahl am größten, die ja auch als Maß für den Volumsbedarf des Knäuels aufgefaßt werden kann. In Aceton ist a geringer, auch $[\eta]$ ist kleiner geworden. Im Θ -Lösungsmittel schließlich wird $a = 0$, die Beiträge der Einzelteilchen verschwinden, $[\eta]$ hat weiter abgenommen. Wir dürfen uns also, in voller Übereinstimmung mit der Vorstellung über den Θ -Zustand, denken, daß sich hier das starre, gestreckte Cellulosenitratmolekül weitgehend zusammengezogen, verknäuel hat, so daß es mehr oder weniger kompakten Gebilden, Ellipsoiden oder Kügelchen gleicht. Eine Abweichung zeigt wiederum die Cellulosenitratfraktion; obwohl ihr Molekulargewicht und damit $[\eta]$ wesentlich größer ist, finden wir $a = 0$. Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß dieses abnorme Verhalten seine Erklärung darin finden dürfte, daß dieses Cellulosenitrat sehr alt war und durch eventuelle Denitrierung im Butylacetat zu einem so schlechten Lösungszustand gelöst wurde, daß nicht freie Makromoleküle, sondern dicht verschlungene, kompakte Aggregate vorliegen, die infolge ihrer kompakten und wenig anisotropen Natur auf die Strömungskräfte als Einzelteilchen nicht reagieren und daher keinen Beitrag leisten. Bei den außerordentlich großen und sehr gestreckten Molekülen der Hyaluronsäure ist, wie erwartet, das a außerordentlich groß. Möglicherweise bewirken im Wasser Polyelektrolyteffekte diese bedeutende Streckung des Moleküls, die dann zu dem gefundenen großen Beitrag der Einzelteilchen zur Scher-Abhängigkeit führen und das $[\eta]$ so stark scherabhängig machen.

Auf eines sei noch hingewiesen. Man darf aus der Beobachtung, daß Polystyrol ein $a = 0$ zeigt, und daher hier $[\eta]$ nicht scherabhängig ist, natürlich nicht schließen, daß man sich nun die Extrapolation auf $D = 0$ ersparen kann. Mißt man nämlich in gewöhnlichen Viskosimetern, so erhält man bei jeder Konzentration ein anderes D , und die η_{red} vs. c -Kurve besteht aus Punkten, deren jeder für ein anderes D gilt. Dadurch wird der extrapolierte Wert falsch. Würden alle Punkte für dasselbe D gelten, dann wäre nichts gegen die Extrapolation einzuwenden, so aber ist entsprechend der sinkenden Ausflußzeit die Schergeschwindigkeit um so größer, je geringer die Konzentration ist, und man extrapoliert auf diese Weise zu einem zu kleinen $[\eta]$ -Wert, auch wenn $a = 0$ und daher $[\eta]$ an sich nicht scherabhängig ist.

Was nun die Größe b betrifft, so sollte sie einerseits wiederum der Ausdehnung der Moleküle symbar sein, da gestreckte und starre Moleküle eher in Wechselwirkung treten als verknäuelte und weiche. Außer-

dem sollte sie aber auch, vom energetischen Standpunkt aus, der Güte des Lösungsmittels antipat sein, denn da im guten Lösungsmittel die Kontakte Gelöstes—Lösungsmittel bevorzugt sind, wird es weniger häufig zu Wechselwirkungen zwischen gelösten Molekülen kommen, die dann durch das Schergefälle zerrissen werden und die Viskosität vermindern. Man kann hier also keine einfachen Verhältnisse mehr erwarten. Im Θ -Lösungsmittel sollte daher aus räumlichen Gründen b klein sein, da die Moleküle kompakt sind und daher wenig zur Aggregation neigen. Dagegen sollte b aus energetischen Gründen groß sein, da hier die Kontakte zwischen den gelösten Molekülen begünstigt sind und daher Aggregation bevorzugt auftritt. In sehr konzentrierten Lösungen wird man erwarten, daß der energetische Effekt weit überwiegt und die Scher-Abhängigkeit (infolge der Wechselwirkungseffekte) im Θ -Lösungsmittel sogar größer ist als in guten Lösungsmitteln! In sehr verdünnten Lösungen ist wenig Gelegenheit zur Aggregatbildung, daher wird sich der Effekt umkehren, und man kann also insgesamt nicht ohne weiteres voraussagen, was zu erwarten ist. Bei unserem Beispiel Polystyrol ist b wenig vom Lösungsmittel abhängig (vgl. Tab. 2), im guten Lösungsmittel Toluol ist es am größten, um dann etwas abzusinken. Offenbar hängt das damit zusammen, daß hier die Moleküle ohnehin sehr verknäueln und daher die geometrischen Wechselwirkungen wenig vom Lösungsmittel abhängig sind, während bei unseren Messungen die Konzentration so gering war, daß die energetischen Effekte noch keine große Rolle spielen. Das Polyisobutylen fällt mit seinem $b = 0$ wieder aus der Reihe. Dagegen zeigt das Polymethylmethacrylat im großen ein ähnliches Verhalten wie Polystyrol; b sinkt beim Übergang zum Θ -Lösungsmittel nur wenig ab. Doch ist hier b immerhin um eine Größenordnung größer als beim Polystyrol, wofür neben dem höheren Molekulargewicht des Polymethylmethacrylates wohl auch seine etwas sperrigere Struktur verantwortlich sein wird. Wesentlich stärkere Effekte finden wir wiederum beim Cellulosenitrat. Hier ist b im besten Lösungsmittel Butylacetat am größten, sinkt dann im schlechteren Aceton deutlich ab und steigt schließlich im noch schlechteren Θ -Lösungsmittel wieder etwas an; der Gang von b folgt also nicht mehr dem Gang von $[\eta]$, wie wir es für a gefunden hatten. Es ist natürlich möglich, daß dies auf Meßfehler zurückzuführen ist, und wir müssen hier noch mehr Messungen durchführen. Immerhin wäre nach dem oben Gesagten das gefundene Verhalten aus dem Zusammenwirken der geometrischen und energetischen Wechselwirkungen zu erklären. In diesem Zusammenhang ist auch von Interesse, daß nach Messungen von *Streeter* und *Boyer*⁷ das partielle spezifische Volumen von gelösten Hochpolymeren bei Verschlechterung

⁷ *D. J. Streeter* und *R. F. Boyer*, *Ind. Engng. Chem.* **43**, 1790 (1951).

des Lösungsmittels sinkt, durch ein Minimum geht und dann wieder ansteigt. Für die Cellulosenitratfraktion ist b sehr groß, dies natürlich einerseits wegen des größeren Molekulargewichts, andererseits aber kann dafür auch durchaus der erwähnte schlechte Lösungszustand infolge Denitrierung und die dadurch gegebene Bevorzugung der intermolekularen Wechselwirkung der Cellulosenitratmoleküle verantwortlich sein. Die Hyaluronsäure schließlich zeigt den erwarteten großen Wert von b , entsprechend dem hohen Molekulargewicht und der gestreckten Form des Moleküls.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß man a und b als nützliche neue Kenngrößen für gelöste Makromoleküle betrachten kann. Sie sind vorläufig empirischer Art, doch fügen sie sich qualitativ gut in die herrschende Vorstellung über derartige Lösungen ein. Mit der weiteren Entwicklung der Theorie scheint auch ihre quantitative Durchleuchtung denkbar. Weitere Messungen werden zeigen müssen, inwieweit die hier aufgezeigten Gesetzmäßigkeiten sich bestätigen lassen. Weiters werden sie auch noch Näheres über die Eigenschaften der Größen a und b selbst sagen, insbesondere auch über ihre Abhängigkeit vom Molekulargewicht und auch von der Schergeschwindigkeit selbst. Unsere Versuche haben ja ergeben, daß sowohl a als auch b bei kleinen D -Werten (auf jeden Fall aber bei $D \rightarrow 0$) mit der ersten Potenz von D gehen und daß mit steigendem D diese Potenz unter eins absinkt, weniger stark für b , stärker für a . Dieses Verhalten ist für b plausibel, dagegen steht der Gang mit D^1 für kleine D im Widerspruch mit der Theorie, die einen Gang mit D^2 verlangt. Unklar ist ferner, wieso nach unseren Messungen die Potenz von D mit steigendem D sinkt, während andererseits Fließkurven-Messungen lehren, daß bei sehr hohem D die Potenz sehr groß werden kann und jedenfalls mit wachsendem D bis zu sehr hohen D -Werten (bis zum Wendepunkt, der bei $D \sim 10^3 - 10^5$ liegt) ansteigt. Doch stecken in Fließkurven ja a und b drinnen, überdies werden sie meist als $D = f(\tau)$ dargestellt und sind daher mit den Kurven dieser Arbeit nicht direkt vergleichbar.

Zusammenfassung der Resultate

Mit Hilfe von Mehrkugelviskosimetern gelingt es, Messungen an verd. Lösungen von verschiedenen Hochpolymeren in Abhängigkeit vom Schergefälle bis zu so kleinen Werten des letzteren durchzuführen (etwa $50-100 \text{ sec}^{-1}$), daß eine Extrapolation auf das Schergefälle Null vertretbar erscheint. Dabei werden folgende Resultate erhalten:

1. Die Berücksichtigung der *Hagenbach—Couette*-Korrektur in der bisher üblichen Weise ist nicht richtig, da der sie beschreibende Faktor m bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten nicht mehr konstant ist. Neue Formeln werden angegeben.

2. Mit Hilfe einer erweiterten *Huggins*-Gleichung kann auch die Scher-Abhängigkeit der Viskosität erfaßt und in die Beiträge der Einzelteilchen und der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen zerlegt werden. Für die Konzentration Null können die beiden Beiträge durch zwei Faktoren a und b beschrieben werden.

3. Die Extrapolation auf das Schergefälle Null kann entweder in der üblichen Weise durchgeführt werden (Parameter-Methode), oder sie kann in einem Diagramm zugleich mit der Extrapolation auf die Konzentration Null durchgeführt werden (Netzdiagramm). Aus beiden Diagrammen können die beiden Konstanten a und b , die die Beiträge der Einzelteilchen und der Wechselwirkungen zur Scher-Abhängigkeit beschreiben, ermittelt werden.

4. Es folgt aus dem Gesagten, daß die sogenannte *Huggins*-Konstante scherabhängig ist und daher gewöhnlich nicht geeignet, um zu Aussagen über das System zu kommen. Sie muß erst von diesem Fehler befreit bzw. für das Schergefälle Null ermittelt werden, was mit den beschriebenen Methoden leicht möglich ist.

5. Die beiden Konstanten a und b zeigen für verschwindende Konzentration beide einen Gang mit der ersten Potenz des Strömungsgradienten. Dies steht, was die Wirkung der Einzelteilchen betrifft (a), im Widerspruch mit der Theorie.

6. Die beiden Konstanten a und b zeigen eine charakteristische Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Der Gang von a ist, wie zu erwarten, symbolt mit dem der Grenzviskositätszahl $[\eta]$. Für Θ -Lösungsmittel wird $a = 0$ gefunden, was mit der hier vorliegenden stark kontrahierten Knäuelform zusammenstimmt. b dagegen ist auch für Θ -Lösungsmittel endlich. Die Variation von a und b mit dem Lösungsmittel erlaubt eine vertiefte Einsicht in die Wechselwirkung Gelöstes—Lösungsmittel.

Die in dieser Arbeit verwendeten Mehrkugelviskosimeter wurden von Herrn P. Haack, Wien (Firma P. Haack, Wien, Garnisongasse 3) hergestellt. Den Firmen BASF, Ludwigshafen, Etapharm, Wien, und Röhm & Haas, Darmstadt, danken wir für die Überlassung von Substanz-Proben.