

Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Polyacrylnitril-Lösungen in Dimethylformamid

Julius Pfragner und Josef Schurz*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz,
A-8020 Graz, Österreich

(Eingegangen 24. Januar 1980. Angenommen 30. April 1980)

*Dependence of Viscosity on Concentration and Temperature of Solutions of
Polyacrylonitrile in Dimethylformamide*

Viscosity measurements were carried out with polyacrylonitrile dissolved in dimethylformamide up to 0.36 g/ml. The temperature range was 20 °C to 130 °C, the highest shear gradient applied $5.6 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. The temperature variation of viscosity is reproduced with sufficient accuracy by the equation $\eta = k \cdot \exp(Q/RT)$. Both k and Q increase as concentration increases, and the viscosity increases with $c^{1.12}$ to $c^{0.4}$. Inverse proportionality appears to exist between concentration and the longest relaxation time.

(*Keywords: Concentration dependence of viscosity; Polyacrylonitrile solutions; Temperature dependence of viscosity; Viscosity*)

1. Einleitung

Das technisch wichtige Polyacrylnitril (*PAN*) wird unter anderem aus Lösung bei höheren Temperaturen versponnen. Die dabei verwendeten ziemlich hohen Konzentrationen machen eine direkte Untersuchung solcher technischer Lösungen schwierig. Um Information über das Viskositäts-Temperatur-Verhalten dieser Substanz zu erlangen, wurden zunächst Messungen bei geringeren Konzentrationen unternommen. Zugleich sollte auch die Konzentrationsabhängigkeit studiert werden. Auf diese Weise hofften wir Hinweise auf den Lösungszustand dieses Polymeren zu erhalten.

2. Die Substanz

Das untersuchte *PAN* wurde uns von der Firma Chemiefaser Lenzing A.G. zur Verfügung gestellt.

Seine Grenzviskositätszahl $[\eta]$ beträgt 148 ml/g bei 25 °C in Dimethylformamid (*DMF*). Das ergibt nach der Viskositätsbeziehung $[\eta] = K \cdot M^a$ mit

den von *Cleland* und *Stockmayer*¹ angegebenen Werten ($K = 2,33 \cdot 10^{-2}$; $a = 0,75$) ein Molekulargewicht von $1,2 \cdot 10^6$. Die Lösungen wurden jeweils frisch hergestellt durch Eintragen von *PAN* in *DMF* bei 0°C unter Rühren und unter trockener Stickstoffatmosphäre. Sie wurden anschließend 4 h bei 60° gelagert, um eine einheitliche Temperaturvorgeschichte zu erreichen. Unterläßt man das, so werden die Viskositäten um etwa 2% größer gefunden, was auf reversible Aggregation zurückgeführt werden kann. Nach 24 h Stehen bei 25°C tritt dieser Effekt wieder auf; bei vorübergehender Erwärmung kann er neuerlich rückgängig gemacht werden.

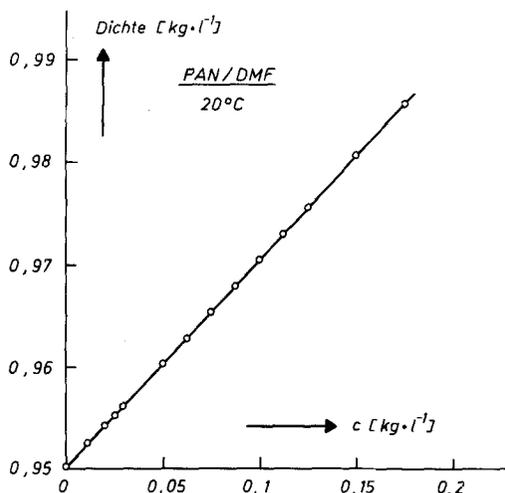


Abb. 1. Dichte von *PAN* in *DMF* bei 20°C

Wir untersuchten Lösungskonzentrationen bis 0,2 g/ml. Zur Konzentrationsbestimmung eignet sich besonders die Messung der Dichte, die wir auf fünf Dezimalstellen genau erfaßten (Abb. 1). Die Dichte steigt linear mit der Konzentration. Die geringfügigen Abweichungen um etwa 0,1% des Meßwerts von der Linearität bei mäßigen Konzentrationen sind derzeit Gegenstand unserer Untersuchungen.

3. Meßtechnik

Die niedrigen Viskositäten bei verdünnten Lösungen (bis 0,02 g/ml) wurden im *Ubbelohde*-Viskosimeter bestimmt; es hat für 1 ml Wasser bei 20°C eine Auslaufzeit von 86 s. Die zäheren Lösungen wurden in Rotationsviskosimetern untersucht, vorzugsweise in Rheomat 30 (Firma Contraves). Maximale Deformationsgeschwindigkeit ist 1720 s^{-1} , maximale erfassbare Viskosität $10^8\text{ Pa}\cdot\text{s}$. Der Außenzylinder des Rheomat 30 wird von einem selbstgebauten Temperiermantel umgeben, der von einem Ultrathermostaten mit Ethylenglykol durchspült wird. Meßtemperaturen von 20 bis 130°C konnten erreicht werden. Die Temperatur wurde mit Platin-Widerständen (Type Pt 100) gefühlt und war innerhalb $\pm 0,1^\circ$ genau. Um auch höhere Deformationsgeschwindigkeiten zu

erfassen (bis 5600 s^{-1}), wurden einige Meßreihen am Rotovisko (Firma Haake) durchgeführt. Bei Konzentrationen über $0,2 \text{ g/ml}$ sind *PAN*-Lösungen zu hochviskos, um sie in Rotationsviskosimetern noch vermessen zu können. Einige Messungen bei den Konzentrationen $0,3$ und $0,36 \text{ g/ml}$ sind bei den Ergebnissen angefügt; diese wurden von *M. Rödiger* am Hochdruck-Kapillarviskosimeter HV 6 durchgeführt.

Die Meßwerte aller genannten Viskosimeter wurden für den strukturviskosen Bereich bezüglich des Strömungsprofils korrigiert und ergeben voll übereinstimmende Viskositätskurven.

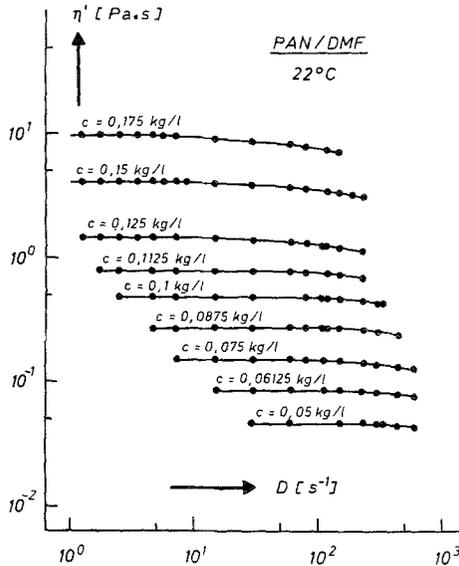


Abb. 2. Fließkurven von *PAN* in *DMF*, Meßtemperatur 22°C , bei verschiedenen Konzentrationen

Die im folgenden gebrauchten Symbole der Viskosität η bedeuten:

η' = Viskosität der Lösung, abhängig von der Deformationsgeschwindigkeit D

$\eta_0 = \lim \eta' (D \rightarrow 0)$

η_s = Viskosität des Lösungsmittels.

4. Ergebnisse

Die Abb. 2 zeigt den Teil der Fließkurve, der im Rotationsviskosimeter gemessen wurde, und zwar eine Schar von Fließkurven bei 22°C . Der Wendepunkt ist, nach *Edelmann*², erst bei einer Deformationsgeschwindigkeit von rund 10^4 s^{-1} zu erwarten. Wir versuchten eine Normierung der Fließkurven nach der Methode von *Vinogradov* und *Malkin*³, indem wir $\log(\eta'/\eta_0)$ gegen $\log(\eta_0 \cdot D)$ auftrugen (Abb. 3). Für jede Konzentration ergibt sich an dem Punkt der Fließkurve, wo

strukturviskoses Verhalten beginnt, ein kritischer Wert der Deformationsgeschwindigkeit, D_{cr} , dessen Kehrwert nach *Ferry*⁴ eine charakteristische Zeit darstellt, welche der längsten Relaxationszeit proportional ist. Diese ist nach den Theorien von *Rouse* und *Bueche* der Konzentration umgekehrt proportional, so daß das Produkt $D_{cr} \cdot \eta_0$ linear mit der Konzentration steigen sollte. Leider ist D_{cr} nicht genau bestimmbar, denn der Abfall der Fließkurve beginnt zunächst allmählich; nimmt man aber als Maß den Abfall der relativen Viskosität auf einen bestimmten Bruchteil, so erkennt man in Abb. 3 Anzeichen

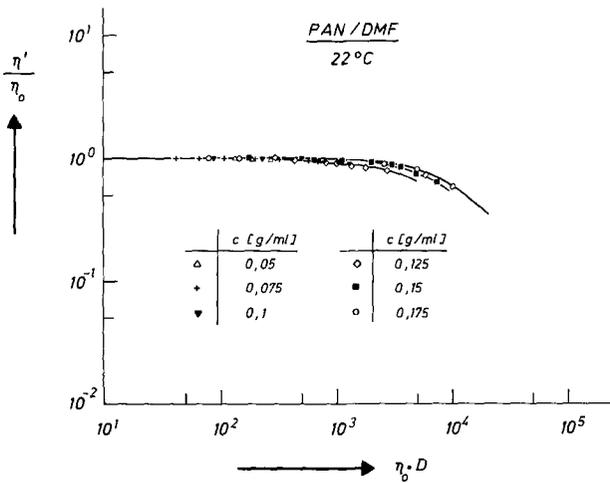


Abb. 3. Fließkurven von PAN in DMF der Abb. 2, normiert nach *Vinogradov* und *Malkin*

dafür, daß die Fließkurven der höheren Konzentrationen erst bei größeren Abszissenwerten abfallen, daß also $D_{cr} \cdot \eta_0$ mit der Konzentration steigt.

Im folgenden sollen nur die η_0 -Werte des ersten *Newton'schen* Bereiches betrachtet werden. Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität $\eta_0 - \eta_s$ ist in Abb. 4 für mehrere Temperaturen in doppelt-logarithmischer Auftragung dargestellt. Die Viskosität steigt bei kleinen Konzentrationen mit $c^{1,12}$; bei hohen Konzentrationen jedoch mit $c^{6,4}$, was die c^4 -Funktion, die nach der *Bueche*-Theorie als Endtangente zu erwarten ist, beträchtlich übertrifft.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität wurde nun in einer *Arrhenius*-Auftragung dargestellt (Abb. 5). Mit der Konzentration als Parameter ergibt sich eine Schar von Geraden. Nur bei den höchsten

und niedrigsten Temperaturwerten ist eine leichte Abweichung von der Geraden zu bemerken. Diese Linearität erlaubt den Schluß, daß auch die Meßpunkte bei den tiefsten Temperaturen (20 °C) noch deutlich über der Glas-temperatur der Lösungen liegen. In dieser Auftragsung hat man auch eine Kontrolle, ob die Messungen bei 20 und 30 °C an Lösungen mit der geeigneten Temperaturvorgeschichte durchgeführt worden sind, denn gelthaltige Lösungen zeigen zu hohe Viskositäten.

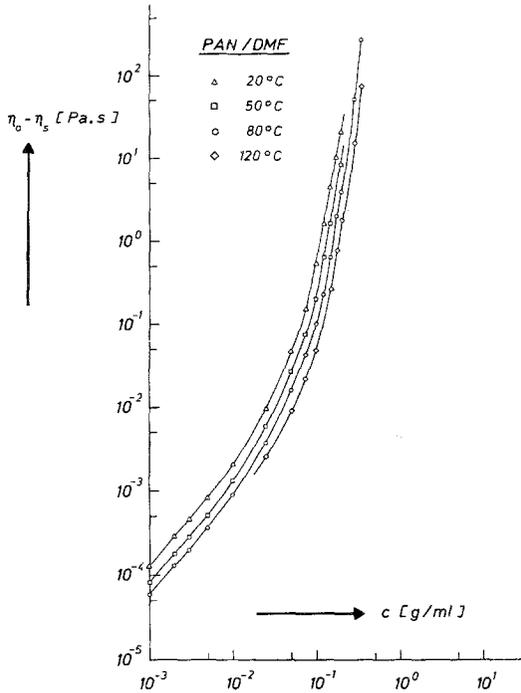


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von PAN in DMF bei verschiedenen Temperaturen

5. Diskussion

Für jede der Geraden aus der Arrhenius-Auftragung kann man den Ordinatenabschnitt (Stoßfaktor) sowie die Steigung (Fließaktivierungsenergie) berechnen. Beide sind konzentrationsabhängig, und zwar in der Weise, daß beide mit zunehmender Konzentration ansteigen, also viskositätserhöhend wirken.

$$\ln \eta(T, c) = \ln k(c) + \frac{Q(c)}{RT}$$

Die Fließaktivierungsenergie Q (Abb.6) hat eine starke Anfangssteigerung; ein Effekt, der bei guten Lösungsmitteln und bei nicht zu kleinen Polymermolekülen zu erwarten ist. Er beruht auf der übermäßigen Knäuelaufweitung in hochverdünnter Lösung. (Der gegenläufige Effekt, ein vorübergehendes Absinken der Fließaktivierungs-

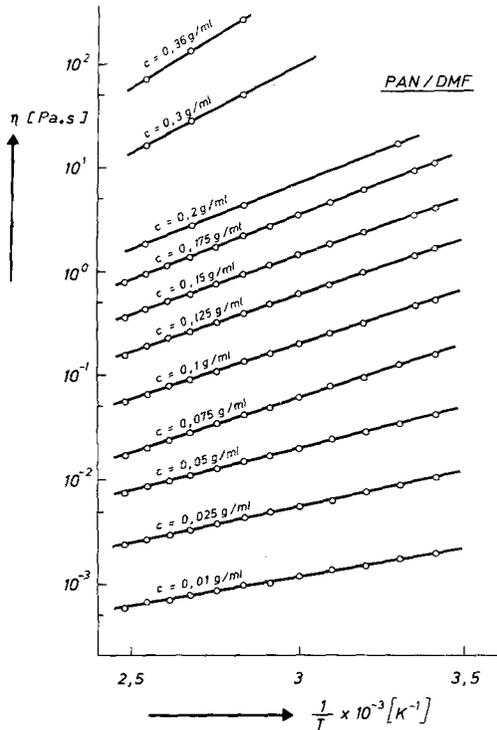


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Viskosität von PAN in DMF, Arrheniusauftragung für verschiedene Konzentrationen

energie, findet sich z. B. bei Polyvinylacetat in Methanol; vgl. Naito⁵.) Bei mittleren Konzentrationen steigt die Fließaktivierungsenergie linear mit der Konzentration, ab 0,175 g/ml nimmt die Steigung wieder zu. Eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit wurde von Landel et al.⁶ an Celluloseesterlösungen festgestellt sowie von Naito⁷ an verschiedenen Vinylpolymeren. Dabei zeigten große Molekulargewichte große Bereiche mit linearer Konzentrationsabhängigkeit, niedrige Molekulargewichte dagegen nur kleine derartige Bereiche oder überhaupt keine. Man deutet diesen linearen Bereich als die Wirkung zunehmender

Verhängungen in Richtung Glaszustand (*Hirai*⁸). Tatsächlich ist damit zu rechnen, daß bei sehr hochkonzentrierten *PAN*-Lösungen die Glasumwandlungstemperatur im hier betrachteten Temperaturbereich liegt, daher ist schon bei mittleren Konzentrationen der Anstieg der Fließaktivierungsenergien auf die für den Glasbereich typischen hohen

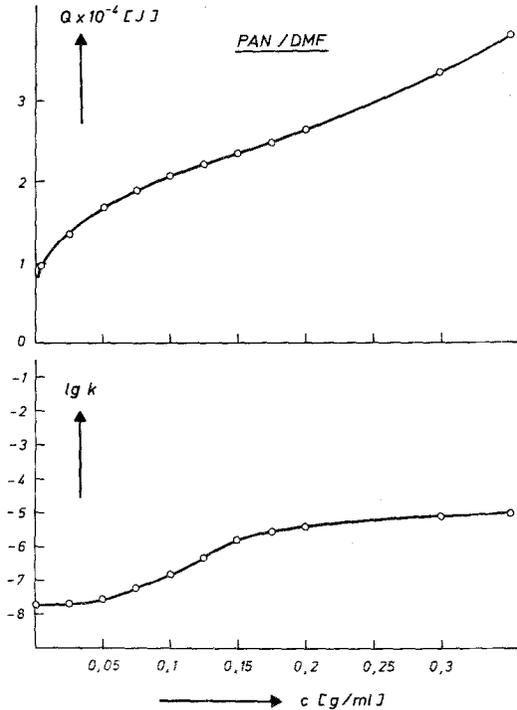


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der Fließaktivierungsenergie Q und des Stoßfaktors k von *PAN* in *DMF*

Werte zu erwarten. Man sollte aber bedenken, daß in der *Bueche*-Theorie für jedes Polymere ein konstantes Produkt aus Konzentration und Netzbogengewicht angenommen wird; das gilt jedoch nicht allgemein. Es erscheint möglich, daß auch eine höhere Potenz der Konzentration mit dem Netzbogengewicht ein konstantes Produkt bildet, wie *Schurz*⁹ gezeigt hat; in diesem Fall nimmt die Zahl der möglichen Verhängungen mit steigender Konzentration stärker zu, als nach der *Bueche*-Theorie zu erwarten, und das kann einen überlinearen Anstieg der Fließaktivierungsenergie bewirken.

Der Verlauf der Stoßfaktor-Konstante k in der Geradengleichung mit der Konzentration (Abb. 6) zeigt bei rund 0,1 g/ml einen Wendepunkt. Dieser Anstieg hängt unter anderem mit der Verkleinerung der Fließaktivierungsentropie zusammen, verursacht durch die Bewegungshinderung der Polymerteilchen mit zunehmender Verhängung. Bei derselben Konzentration von 0,1 g/ml beginnt ja auch der lineare Bereich der $Q(c)$ -Funktion.

Aus Messungen des Ruheschermoduls von PAN-Lösungen, die wir im Elastoviskosimeter durchgeführt haben¹⁰, ergibt sich ebenfalls im Konzentrationsbereich um 0,1 g/ml ein starker Zuwachs an Verhängungen, so daß hier der Übergang vom Typ der Partikellösung zum Typ der Netzwerklösung zu erwarten ist.

Der Chemiefaser Lenzing A.G. danken wir für die Überlassung der Proben.

Literatur

- ¹ R. L. Cleland und W. H. Stockmayer, J. Polym. Sci. **17**, 473 (1955).
- ² K. Edelmann, Kautschuk und Gummi **5**, 120 (1952).
- ³ G. V. Vinogradov und A. Y. Malkin, J. Polym. Sci. **A 2**, 2357 (1964).
- ⁴ J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, S. 241. New York: Wiley, 1970.
- ⁵ R. Naito, J. Soc. High Polymers (Japan) **15**, 191 (1958).
- ⁶ R. F. Landel, J. W. Berge und J. D. Ferry, J. Colloid Sci. **12**, 400 (1957).
- ⁷ R. Naito, J. Ukida und T. Komiyama, Kobunshi Kagaku **14**, 117 (1957).
- ⁸ N. Hirai, J. Polym. Sci. **40**, 255 (1959).
- ⁹ J. Schurz, Rheolog. Acta **5**, 75 (1966).
- ¹⁰ J. Pfragner und J. Schurz, Rheolog. Acta **18**, 717 (1979).