

Laboratoriums- und



Meßtechnik in der Chemie

Methoden der Dimensionsbestimmung an dispersen Systemen

Herrn Prof. Dr. Rudolf Signer, Bern
zum sechzigsten Geburtstag (17. März) gewidmet

Bestimmung der Form und Größe von Makromolekülen aus rheologischen Messungen *

Von ANTON PETERLIN

Camille Dreyfus Laboratory, RTI, Durham (N. C., USA)

Summary

The hydrodynamic translational resistance (free diffusion, sedimentation in a gravitational or in an inhomogeneous electrical field), the disturbance of laminar flow (viscosity) and the streaming birefringence intrinsically depend on the dimensions, permeability, deformation and orientation of the dissolved macromolecule. Therefore, these rheological measurements can be applied to determine the molecular weight and the mean dimensions in solution at rest and in laminar flow.

The ratio of sedimentation and diffusion constant yields the molecular mass independently on any model assumption. Intrinsic viscosity, sedimentation or diffusion constants too, after a proper calibration by solutions of high polymers of known molecular weight and polydispersity, can be used for the relative determination of the molecular weight.

In contrast to the molecular weight, the shape determination needs a well defined molecular model to start with. The porous sphere model is probably not very realistic. The random coil model with hampered flow seems to represent better the macromolecule in solution but it requires the exact knowledge of all intramolecular distances. Therefore, it can be strictly applied only in the case of the ideal solution. The coil dimensions, according to both models, agree sufficiently well with data from light scattering. With branched molecules the situation turns out to be more complicated although for star-like branching the random coil model seems to be adequate.

By combining the amount of streaming birefringence and the extinction angle one obtains, irrespective of a molecular model, the average coil deformation due to laminar flow. It turns out to nearly correspond to the expansion of a perfectly flexible coil in the case of poly-isobutylene, yet with nitrocellulose the deformation is markedly minor.

* Vorgetragen an der Fachtagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes anlässlich der 2. Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC), 15. bis 20. Oktober 1962, in Basel.

Einleitung

Ein lineares Makromolekül, z. B. ein Polystyrolmolekül, ist in Lösung nicht völlig gestreckt, sondern wegen der mehr oder minder freien Drehbarkeit um die Valenzbindungen zufallsmäßig geknäuel. Der quadratische Mittelwert des Endpunktabstandes h

$$h^2 = \langle r^2 \rangle \quad (1)$$

wäre dementsprechend neben der Länge L des gestreckten Molekülfadens

$$L = P \cdot b_0, \quad (2)$$

wobei P Polymerisationsgrad $= M/M_0$,
 M_0 Molekulargewicht des monomeren Grundbausteines,
 b_0 röntgenographisch bestimmte Länge des Monomeren,

die wichtigste Größe zur Charakterisierung der Gestalt und Größe des gelösten Makromoleküls. Mittelt man unter Festhalten des einen Endes über alle möglichen Konfigurationen, so wird die Verteilung der Lage des anderen Endpunktes kugelsymmetrisch, da bei ruhender Lösung ja keine Raumrichtung irgendwie bevorzugt ist. Die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte hat ihr Maximum bei $r = 0$ und muß für $r \geq L$ verschwinden. Sie wird sehr gut durch die Gaußsche Verteilung

$$\Phi(r) = (\mu/\pi)^{3/2} e^{-\mu r^2} \quad (3)$$

$$\mu = 3/2h^2$$

wiedergegeben, die für fast alle praktischen Anwendungen genügt und nur bei Annäherung an die Grenze $r = L$

versagt, wo die wahre Dichte unstetig auf Null absinkt, während Gl. (3) ohne Rücksicht auf die Molekülgrenze einen stetigen Abfall mit r ergibt.

Nun ist die mittlere quadratische Länge h (effektiver Durchmesser des Knäuels) ganz prinzipiell nicht einer direkten Messung zugänglich. Im Translationswiderstand tritt der Mittelwert des reziproken Abstandes zweier beliebiger, nichtidentischer Fadenelemente, bei der Viskositätszahl noch dazu der quadratische Mittelwert dieser Abstände auf. Der gleiche Mittelwert ergibt sich aus der Anfangsneigung der Winkelabhängigkeit

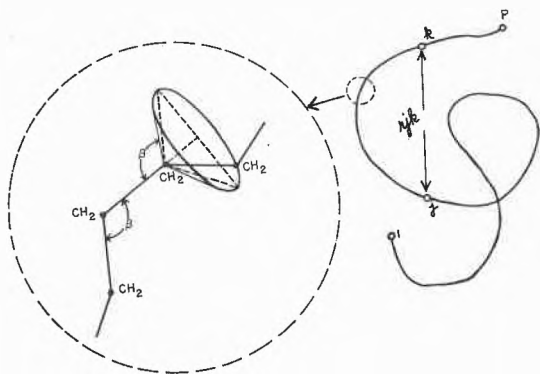


Abb. 1. Modell des statistisch geknäuelten Fadenmoleküls Polyäthylen

der Lichtstreuung. Wenn j und k zwei verschiedene monomere Fadenelemente des linearen Makromoleküls bedeuten, dann definiert der quadratische Mittelwert aller intramolekularen Abstände

$$R^2 = (1/2 P^2) \sum_j \sum_k \langle r_{jk}^2 \rangle = \langle \langle r_{jk}^2 \rangle \rangle / 2 \quad (4)$$

den *Trägheitsradius*, der zusammen mit der Länge L die Abmessungen des gelösten Makromoleküls charakterisiert. Wenn für alle intramolekularen Abstände der quadratische Mittelwert proportional der Länge des dazugehörigen Fadenabschnittes ist,

$$\begin{aligned} h_n^2 &= h_{jk}^2 = n \cdot b^2 \\ h^2 &= h_P^2 = P \cdot b^2 \\ n &= |j - k|, \end{aligned} \quad (5)$$

b effektive Länge der monomeren Einheit, dann gilt

$$h^2 = h_0^2 = 6 R^2. \quad (6)$$

Der effektive Knäueldurchmesser ist gleich dem mit 2,45 multiplizierten Trägheitsradius (*Gaußscher Knäuel*). Dieser Fall ist in idealer Lösung, d.h. beim Floryschen Θ -Punkt verwirklicht, wo der zweite Virialkoeffizient verschwindet. Kann man dabei noch annehmen, daß auch für alle Abstände r_n eine der Gl. (3) analoge Wahrscheinlichkeitsverteilung gilt, dann ist auch der Mittel-

wert aller reziproken intramolekularen Abstände proportional zu $1/h$.

In nichtidealem Lösungsmittel ($T \neq \Theta$) ist wegen des Volumeneffektes der Knäuel ungleichmäßig aufgeweitet, die Abstände zwischen weiter auseinanderliegenden Ketenelementen werden stärker vergrößert als die zwischen nächsten Nachbarn. Dementsprechend vergrößert sich der Faktor in Gl. (6), und zwar um so mehr, je ungleichmäßiger die Aufweitung ist. Eine entsprechende Korrektur ist auch beim Mittelwerte der reziproken Abstände einzuführen.

In rheologischen Messungen wird entweder der hydrodynamische Widerstand bei der *Translation* (freie Diffusion, Sedimentation) oder die Störung der *laminaren Strömung* (Viskosität) bzw. die sich dabei ergebende Doppelbrechung (Strömungsdoppelbrechung) untersucht. Da der letzte Effekt optische Messungen erfordert, soll er vorläufig zurückgestellt werden. Eine Behandlung desselben in diesem Rahmen ist jedoch angebracht, da er zusammen mit dem nichtnewtonschen Verhalten der Viskosität Aufschlüsse über die Gestaltsänderungen des Makromoleküls in laminarer Strömung liefert.

Um Aussagen über das Einzelmolekül zu erhalten, sind alle Messungen, die aus rein technischen Gründen immer bei einer endlichen Konzentration ausgeführt werden, vorerst auf unendliche Verdünnung (Konzentration Null) zu extrapolieren. Die so ermittelten Grenzwerte sind spezifisch für das Verhalten des isolierten Makromoleküls.

Rein rheologische Methoden

Das hydrodynamische Verhalten des gelösten Makromoleküls kann man entweder durch das Modell einer starren, undurchlässigen Kugel, einer teilweise durchlässigen Kugel oder eines teilweise durchspülten Knäuels beschreiben. Im ersten Falle hat man einen einzigen Parameter, den Durchmesser der Kugel, der aus einer Messung entweder des Translationswiderstandes (TW) oder der Viskositätszahl (VZ) bestimmt werden kann. Stehen beide Messungen zur Verfügung, so können die unabhängig ermittelten Werte für den Durchmesser miteinander und mit dem aus Lichtstreuung verglichen und zur Prüfung des Modells benützt werden. In beiden anderen Modellen tritt neben des Durchmessers der Kugel bzw. des Trägheitsradius des Knäuels noch die Permeabilität auf, also zwei Parameter, die zur Bestimmung zwei unabhängige Messungen verlangen, z.B. TW und VZ , oder TW bzw. VZ mit der entsprechenden Molekulargewichtsabhängigkeit. Die so erhaltenen Werte können dann entweder untereinander und der Trägheitsradius insbesondere mit dem aus der Lichtstreuung erhaltenen verglichen werden. Eine wesentliche Einschränkung bei allen derartigen Vergleichen bringt die Polydispersität der hochmolekularen Proben, durch die die Ergebnisse einzelner Meßmethoden um desto mehr gegeneinander verschoben werden, je mehr sich die Ar-

ten der auftretenden Mittelwerte voneinander unterscheiden. Die Lichtstreuung ergibt den z -Mittelwert des Quadrats, die VZ den Zahlenmittelwert der dritten Potenz, der TW den Zahlenmittelwert des reziproken Wertes des Trägheitsradius.

Im allgemeinen führt man deshalb Korrekturfaktoren, die sich aus dem Uneinheitlichkeitskoeffizienten M_w/M_n ableiten, ein und multipliziert mit ihnen die aus den verschiedenen Mittelwertsarten gewonnenen Größen, um sie dann miteinander vergleichen zu können. Das Verfahren ist um so mehr berechtigt, je enger beieinander M_w und M_n zu liegen kommen, je einheitlicher also die untersuchten Präparate sind.

1. Undurchlässige starre Kugel

Die Translationsdiffusionskonstante

$$D = kT/\eta_0 W \quad (7)$$

und die Sedimentationszahl

$$[s] = s/(1-\bar{v}\rho) = M/NW, \quad (8)$$

worin k Boltzmannsche Konstante,
 T absolute Temperatur,
 N Loschmidtsche Zahl,
 η_0 Viskosität des Lösungsmittels,
 W Translationswiderstandsfaktor,
 s auf Beschleunigung 1 cm/sec^2 reduzierte Sedimentationsgeschwindigkeit,
 $\bar{v}$ spezifisches Volumen des Makromoleküls,
 ρ Dichte des Lösungsmittels,

messen den Translationswiderstand $\eta_0 W$, d.h. die Kraft, die notwendig ist, um das Molekül mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec durch das Lösungsmittel mit Viskosität 1 Poise zu bewegen.

Die Ähnlichkeit der Ausdrücke für D und s ermöglicht eine von allen Vorstellungen über das hydrodynamische Verhalten des Moleküls unabhängige Bestimmung des Molekulargewichtes

$$M = NkT[s]/\eta_0 D. \quad (9)$$

Dieses kann auch aus anderen Messungen gewonnen werden, z. B. aus dem Sedimentationsgleichgewicht, dem osmotischen Druck, der Lichtstreuung und aus der Viskositätszahl bei vorheriger Eichung mit Proben von bekanntem Molekulargewicht. In einem solchen Falle überbrückt sich dann die Messung der beiden Größen D und $[s]$, da sie bis auf den Faktor $M\eta_0/NkT$ das gleiche Ergebnis liefern und deshalb die Kenntnis einer von ihnen genügt. Dabei soll gleich hervorgehoben werden, daß die Kenntnis von M eine unbedingte Vorbedingung zur Bestimmung der Teilchendimensionen L und R ist. Die Länge L ist bei bekanntem b_0 nach Gl. (2) aus dem ermittelten Polymerisationsgrad zu berechnen. Der Trägheitsradius dagegen erfordert ein genaueres Eingehen auf die Strömungsverhältnisse im und um das gelöste

Makromolekül, ehe man ihn aus rheologischen Daten ableiten kann. Dazu ist im allgemeinen die Kenntnis von M notwendig. Nur beim Modell der starren, undurchlässigen Kugel kann man R aus W direkt berechnen, ohne M zu kennen.

Im Falle der makromolekularen Lösung wird der beobachtete Widerstandskoeffizient

$$W = kT/\eta_0 D = M/N[s] = 3\pi d_w, \quad (10)$$

dem Mittelwert über alle möglichen Molekülkonfigurationen, d.h. einer mittleren effektiven Kugel mit Durchmesser d_w , entsprechen. Vergleicht man diesen Wert mit dem aus Lichtstreuung ermittelten Trägheitsradius R_{LS} , so bekommt man nach FOX und FLORY¹

$$\begin{aligned} R_w &= 0,75 d_w = 0,0796 W, \\ d_w &= 1,33 R_w, \\ W &= 12,56 R_w. \end{aligned} \quad (11)$$

Messungen an Polyisobutylen (PIB) – aus diesen wurde der Proportionalitätsfaktor $0,75$ abgeleitet –, Polystyrol, Polymethylmetacrylat (PMMA) usw. ergeben eine zufriedenstellende Übereinstimmung dieser so bestimmten R_w mit denen aus Lichtstreuung (Tabellen 1 und 2). Die Verhältnisse sind weniger günstig bei Cellulosederivaten, deren Moleküle in der Lösung weit offenere Knäuel als andere Hochpolymere mit gleichem Polymerisationsgrad bilden.

Die Viskositätszahl einer Suspension kugelförmiger Teilchen ist nach EINSTEIN gleich der mit $2,5$ multiplizierten Dichte der Kugeln. Für eine hochpolymere Lösung hat man die Einzelmoleküle durch Kugeln mit einem mittleren Durchmesser d_η , der im allgemeinen vom d_w wegen der ganz anderen Strömungsart verschieden sein wird, zu ersetzen:

$$[\eta] = 2,5\rho = (10\pi/3)(d_\eta/2)^3 N/M. \quad (12)$$

Unter der naheliegenden Annahme, daß wiederum R und d_η einander proportional sind, errechneten FOX und FLORY aus Messungen an PIB:

$$\begin{aligned} R_\eta &= 0,632 d_\eta = 0,676 \cdot 10^{-8} (M[\eta])^{1/3}, \\ d_\eta &= 1,576 R_\eta, \\ [\eta] &= 3,1 \cdot 10^{24} R_\eta^3 / M = \Phi_{FF} R_\eta^3 / M. \end{aligned} \quad (13)$$

Diese Beziehung zusammen mit Gl. (11) hat sich bei sehr vielen Systemen und insbesondere beim Θ -Punkt so gut bewährt, daß sie ganz allgemein und mit gutem Recht

¹ P. J. FLORY, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 303; P. J. FLORY und T. G. FOX, *J. Physic. Chem.* 53 (1949) 197; *J. Polymer Sci.* 5 (1950) 745; *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1904, 1909, 1915; H. L. WAGNER und P. J. FLORY, *ibid.* 74 (1952) 2517; L. MANDELKERN und P. J. FLORY, *J. Chem. Physics* 20 (1952) 212; L. MANDELKERN, W. R. KRIGBAUM, H. A. SCHERAGA und P. J. FLORY, *ibid.* 20 (1952) 1392; S. NEWMAN und P. J. FLORY, *J. Polymer Sci.* 10 (1953) 121.

zur raschen Bestimmung der Knäuelabmessungen von Hochpolymeren in verdünnter Lösung herangezogen wird, wenn nicht besonders hohe Genauigkeit angestrebt wird und das untersuchte System nicht zu ausgefallen ist. Die Unterschiede zwischen R_W und R_η liegen meistens innerhalb der Fehlergrenzen von W und $[\eta]$ (Tabellen 1 und 2). Es mag jedoch vorkommen, daß R_W und R_η weit besser untereinander übereinstimmen als mit R_{LS} , wie das bei der Nitrocellulose in Aceton der Fall ist (Tabelle 1). Dieses Versagen des Modells der starren, undurchlässigen Kugel ist am besten nicht aus der eventuellen Verschiedenheit von R_W und R_η , sondern aus der Abweichung des Ausdrucks

$$\frac{(M[\eta])^{1/3}}{W} = 1,162 \cdot 10^7 \quad (14)$$

vom hingeschriebenen Idealwert abzulesen. PIB und Polystyrol zeigen keine nennenswerten Unterschiede, während Polymethylmetacrylat (Tabelle 2) und insbesondere Nitrocellulose (Tabelle 1) so stark abweichende Werte ergeben, daß man zur zufriedenstellenden Beschreibung dieser Systeme ein verfeinertes Modell heranziehen muß. Dieser Fall tritt um so eher ein, je besser das Lösungsmittel ist, weil dabei der Knäuel ganz beträchtlich aufgeweitet wird. In schlechten Lösungsmitteln und insbesondere beim Θ -Punkt ist jedoch der Knäuel so dicht, daß sein hydrodynamisches Verhalten durch das Modell der undurchlässigen Kugel ausgezeichnet wiedergegeben wird. Selbstverständlich darf man nicht erwarten, daß diese Verhältnisse schon bei den niedrigsten Gliedern einer polymeren Reihe vorzufinden sein werden. Das rheologische Verhalten von Monomeren, Dimeren, Trimeren kann bestimmt noch nicht nach den Gesetzen der Kontinuums hydrodynamik ermittelt werden.

2. Halbdurchlässige Kugel

Die hydrodynamische Durchlässigkeit kann durch die Tiefe λ charakterisiert werden, in der bei einer unendlich dicken Platte die Strömung auf den e -ten Teil des Oberflächenwertes abgesunken ist. Ihr Quadrat ist gleich der reziproken Widerstandsdichte in der Platte. Beim gelösten Makromolekül, das man durch eine Kugel mit Durchmesser d ersetzt, ergibt sich so der Wert

$$\lambda^2 = V/P\Lambda = d^3/36Pa, \quad (15)$$

- V Rauminhalt der Ersatzkugel,
 $\Lambda = 6\pi a$ hydrodynamischer Widerstandskoeffizient der monomeren Einheit,
 a hydrodynamischer Radius derselben.

Daraus ergibt sich der Durchspülungsparameter

$$\sigma = d/2\lambda = 3(Pa/d)^{1/2} \quad (16)$$

mit dem Wert Null für den völlig durchlässigen und Unendlich für den undurchlässigen Knäuel. Unter Ein-

führung dieses Parameters werden nach BRINKMAN² und DEBYE-BUECHE³ die Gleichungen (10) und (12) mit je einem zwischen 0 (für $\sigma = 0$) und 1 (für $\sigma = \infty$) liegenden Faktor multipliziert

$$\begin{aligned} W &= 3\pi d\Psi(\sigma), \\ [\eta] &= (10\pi/3)(d/2)^3(N/M)\Phi(\sigma). \end{aligned} \quad (17)$$

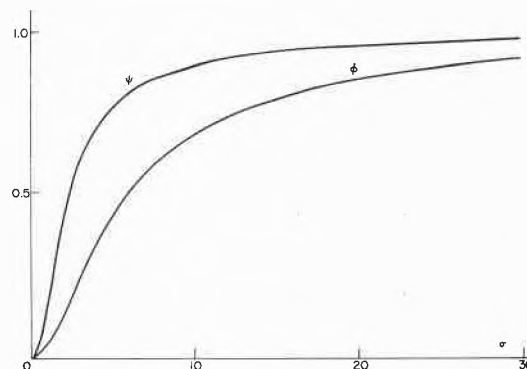


Abb. 2. Formfaktoren Ψ und Φ als Funktionen von σ

Der Verlauf beider Faktoren ist in Abb. 2 wiedergegeben. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem Modell der undurchlässigen Kugel liegt in der Gleichheit des Kugeldurchmessers d für Translation und Viskosität, im Gegensatz zum um fast 15% kleineren Durchmesser für Translation d_W gegenüber dem für laminare Strömung d_η . Dementsprechend ergibt sich auch in Gl. (14) ein anderer Faktor⁴

$$\frac{M([\eta])^{1/3}}{W} = 0,980 \cdot 10^7 \Phi^{1/3}/\Psi = 0,980 \cdot 10^7 f_{BDB}(\sigma). \quad (18)$$

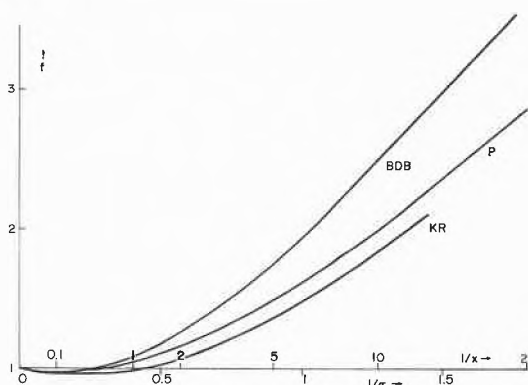


Abb. 3. Die Faktoren f_{BDB} (Gl. 18), f_{KR} und f_P (Gl. 29) als Funktion von $1/\sigma$ bzw. $1/x$. Abszisse 0 entspricht dem undurchspülten, ∞ dem frei durchspülten Knäuel.

Die in Abb. 3 über $1/\sigma$ aufgetragene Funktion f erlaubt die Bestimmung von σ aus $[\eta]$ und W . Der Durchmesser d kann dann entweder aus W oder $[\eta]$ ermittelt werden.

² H. C. BRINKMAN, *Physica* 13 (1947) 447; *Appl. Sci. Res. (B)* 1 (1947) 27, 81, 2 (1949) 190.

³ P. DEBYE und A. M. BUECHE, *J. Chem. Physics* 16 (1948) 573.

⁴ A. PETERLIN, *J. Colloid Sci.* 10 (1955) 587; *Makromol. Chem.* 18/19 (1956) 254; *ibid.* 34 (1959) 89.

Tabelle 1: Nitrocellulose in Aceton⁵

M_{sD}	W	$[\eta]$	R_{LS}^6	Teilweise durchlässige Kugel (Gl. [19])		Undurchlässige Kugel (Gl. [11], [13])				
				$\left(\frac{M[\eta]}{W}\right)^{1/2}$	σ	$R_{W\eta}$	a_h	R_{FW}	$R_{F\eta}$	$\Phi_{FF} = M[\eta]/R_{LS}^3$
13 · 10 ³	5,01 · 10 ⁻⁶ cm	36 cm ³ /g		1,55 · 10 ⁷	1,21	82 Å	0,76 Å	40 Å	52 Å	
23,5	7,59	66		1,52	1,27	119	0,67	60	78	
40	11,92	104		1,35	1,41	151	0,62	95	109	
90	19,9	295	324 Å	1,50	1,25	306	0,44	158	202	0,78 · 10 ²⁴
178	32,9	525	490	1,38	1,38	429	0,39	262	313	0,81
262	43,1	700	640	1,32	1,45	531	0,36	344	384	0,70
456	62,6	1160	891	1,29	1,47	755	0,29	499	547	0,75
630	83,5	1530	1100	1,18	1,66	837	0,24	665	668	0,72
2490	190	5300	2380	1,24	1,52	2160	0,17	1510	1600	0,98

Tabelle 2: Polymethylmethacrylat in Aceton⁷

M_{sD}	W	$[\eta]$	R_{LS}	$\left(\frac{M[\eta]}{W}\right)^{1/2}$	σ^*	$R_{W\eta}^*$	a_h^*	Gl. (21)		Gl. (11), (13)		Gl. (22)	
								R_{Wz}	$R_{\eta z}$	R_W	R_η	Φ_{FF}	R_K
1,42 · 10 ⁶	5,64 · 10 ⁻⁵ cm	149 cm ³ /g	430 Å	1,06 · 10 ⁷	2,2	480 Å	0,05 Å	307 Å	350 Å	441 Å	411 Å	2,66 · 10 ²⁴	519 Å
2,02	6,53	196	535	1,12	2,2	600	0,04	350	430	505	506	2,58	647
3,25	9,10	310	700	1,10	2,1	800	0,03	488	585	705	689	2,64	865
4,59	10,89	388	1025	1,19	2,1	1000	0,03	585	710	948	835	1,65	1070
7,44	13,3	550	1200	1,20	2,0	1350	0,02	716	939	1054	1102	1,75	1450

* Die Werte σ , R und a_h sind nach vorherigem Ausglätten der Meßwerte W und $[\eta]$ berechnet worden.

Der Zusammenhang mit R ergibt sich aus der Forderung, daß im Falle völliger Durchspülbarkeit die Viskositätszahl mit der des freien Knäuels übereinzustimmen hat,

$$\begin{aligned}
 R_{W\eta} &= 0,378d = 4,11 \cdot 10^{-2} W / \Psi(\sigma) = \\
 &= 0,419 \cdot 10^{-8} \{M[\eta] / \Phi(\sigma)\}^{1/2}, \\
 d &= 2,58 R_{W\eta}, \\
 W &= 24,3 R_{W\eta} \Psi(\sigma), \\
 [\eta] &= 1,357 \cdot 10^{25} (R_{W\eta}^3 / M) \Phi(\sigma).
 \end{aligned} \quad (19)$$

Tabelle 1 enthält die so errechneten Werte für Nitrocellulose und Tabelle 2 die für PMMA in Aceton. Zum Vergleich sind die Trägheitsradien aus Lichtstreuung und die nach Gl. (9) bzw. (13) erhaltenen R_W und R_η eingetragen. Die nach Gl. (19) berechneten Werte stimmen zwar besser mit den R_{LS} als alle anderen in der Tabelle angeführten Größen überein, die nach dem Modell der undurchlässigen Kugel bzw. des teilweise durchspülten Knäuels ermittelt wurden, doch stört ein wenig die Tatsache, daß sie beim PMMA durchwegs eher höher denn tiefer als die Lichtstreuungswerte zu liegen kommen. Da letztere einen z - und erstere ungefähr einen

Gewichtsmittelwert darstellen, würde man eher das Umgekehrte erwarten. Es spricht dagegen nicht für die R_W und R_η , daß sie durchwegs unterhalb von R_{LS} liegen, denn die Faktoren in Gleichungen (11) und (13) sind ja gerade mit R_{LS} geeicht worden, so daß die Verschiebung durch die Verschiedenheit des Mittelwertes schon mitberücksichtigt ist.

Ein weiterer Schönheitsfehler der Methode sind die entschieden zu kleinen hydrodynamischen Radien der monomeren Einheit, die zudem noch ziemlich schnell mit wachsendem P abnehmen (Tabellen 1 und 2)

$$a = 0,287 \sigma^2 R_{W\eta} / P. \quad (20)$$

Diese Unzulänglichkeit wird noch ganz besonders offensichtlich, wenn man die Molekulargewichtsabhängigkeit von W oder $[\eta]$ zur Bestimmung von σ heranzieht³. Für den Fall des Gaußschen Knäuels (ideale Lösung) ist der Zusammenhang zwischen $d \log W / d \log M$ bzw. $d \log [\eta] / d \log M$ und σ in Abb. 4 aufgetragen. Mit Hilfe dieser Funktionen kann σ und damit aus Gl. (19) der Trägheitsradius berechnet werden. Das Verfahren ist nur dann zulässig, wenn R^2 proportional M ist. Man wendet es trotzdem auch in anderen Fällen an. Beim PMMA sind deshalb die so berechneten Radien R_{Wz} und $R_{\eta z}$ in Tabelle 2 angeführt, um die Unzulänglichkeit der Methode besonders augenfällig vorzuführen. Sie liegen alle viel zu tief. Auch im Falle idealer Lösung, wo erfahrungsgemäß sowohl W wie $[\eta]$ proportional zu $M^{1/2}$ sich er-

⁵ G. MEYERHOFF, *J. Polymer Sci.* 29 (1958) 399.

⁶ M. L. HUNT, S. NEWMAN, H. A. SCHERAGA und P. J. FLORY, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 1278; A. M. HOLTZER, H. BENOIT und M. DOTY, *ibid.* 53 (1954) 624; R. M. BADGER und R. M. BLAKER, *ibid.* 53 (1949) 1056.

⁷ G. V. SCHULZ und G. MEYERHOFF, *Z. Elektrochem.* 56 (1952) 545; G. MEYERHOFF und G. V. SCHULZ, *Makromol. Chem.* 7 (1952) 294; G. V. SCHULZ, H. J. CANTOW und G. MEYERHOFF, *J. Polymer Sci.* 10 (1953) 79.

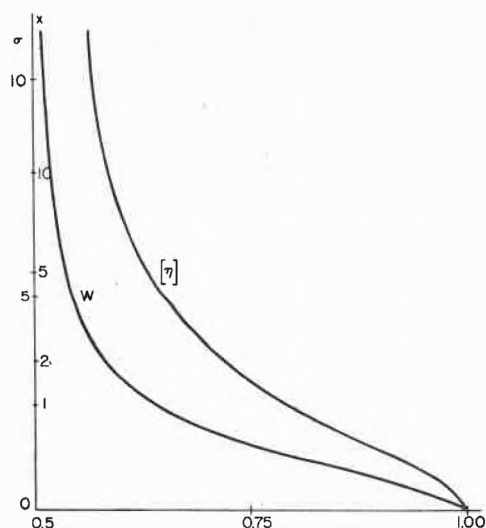


Abb. 4. Der Durchlässigkeitsparameter σ als Funktion von $d \log W/d \log M$ und $d \log [\eta]/d \log M$ (Gaußscher Knäuel)

geben, führt der sich daraus abgeleitete Wert $\sigma = \infty$ zu stark zu kleinen Radien (vgl. die gut bewährten Gleichungen [11] und [13])

$$\begin{aligned} R_{W_2} &= 4,11 \cdot 10^{-2} W, \\ R_{\eta_2} &= 0,419 \cdot 10^{-8} (M[\eta])^{1/2}, \end{aligned} \quad (21)$$

und einem unrealistischem $a = \infty$.

Im allgemeinen ist der hydrodynamische Radius a nach diesem Modell mit dem größten Fehler behaftet, was auf die zu schematische Berücksichtigung der gegenseitigen hydrodynamischen Beeinflussung der Fadenelemente zurückzuführen ist. Betrachtet man dagegen den Parameter σ nur als eine Hilfsgröße zur Charakterisierung der unvollständigen Durchspülbarkeit des Knäuels, ohne auf seinen Zusammenhang mit dem Molekulargewicht einzugehen, dann liefert Gl. (18) einen brauchbaren Wert, mit dem nach Gl. (19) recht zuverlässige Werte für den Trägheitsradius ermittelt werden können. Der große Vorteil der Methode liegt darin, daß sie nicht den Gaußschen Charakter des Knäuels voraussetzt. Man kann sogar durch Extrapolation von a auf Polymerisationsgrad 1 einen ziemlich vernünftigen Wert für a ableiten. So ergibt sich $a = 2,5 \text{ \AA}$ für die Nitrocellulose und $2,3 \text{ \AA}$ für PMMA.

3. Statistischer Knäuel mit hydrodynamischer Wechselwirkung

Durch Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen allen Fadenelementen bekommt man ein sehr realistisches Modell, für das allerdings die Mittelwerte der reziproken intramolekularen Abstände bekannt sein müssen, ehe man W oder $[\eta]$ ausrechnen kann. Diese kennt man eigentlich nur beim Gaußschen Knäuel, so daß also nur für diesen die Rechnungen genau durchgeführt werden können. Für den in einem guten Lösungsmittel aufgeweiteten Knäuel gibt es dann so viele An-

sätze, wie es verschiedene Ansätze für die Berücksichtigung des Volumeneffektes gibt.

Gaußscher Knäuel. Aus Versuchen an Drahtmodellen bestimmten KUHN und KUHN⁸ die Beziehungen

$$\begin{aligned} W &= Pb/[-0,03 + 0,16 \log(b^2/b_0 d_h) + 0,136 P^{1/2} b_0/b], \quad (22) \\ [\eta] &= 0,43 N b_0 b^2 P/M [-1,6 + 2,3 \log(b^2/b_0 d_h) + P^{1/2} b_0/b] \end{aligned}$$

für die charakteristisch ist, daß die hydrodynamische Dicke des Fadens d_h nur im Logarithmus auftritt und dementsprechend eine sehr untergeordnete Rolle spielt, gut im Einklang mit dem Modell der undurchlässigen Kugel. Durch Kombination von W und $[\eta]$ kann man sowohl R_K wie d_h ermitteln. Im Falle von PMMA sind in Tabelle 2 die derart sich ergebenden Werte R_K angeführt. Während diese nicht zu stark von R_{LS} abweichen, was eigentlich ziemlich unerwartet ist, da der Knäuel in diesem Fall bestimmt nicht Gaußschen Charakter besitzt, sind die Werte für d_h sehr unrealistisch⁴.

KIRKWOOD-RISEMAN⁹, ZIMM¹⁰, KURATA-YAMAKAWA¹¹ berechnen nach dem Rouseschen Modell des Fadenmoleküls

$$\begin{aligned} W &= 6,1\pi Pa/(1 + 8x/3) = 12,73 R(1 + 3/8x), \quad (23) \\ [\eta] &= 2,35 \cdot 10^{24} (aR^2/M_0) F(x) = 4,17 \cdot 10^{24} (R^3/M) x F(x), \\ x &= (a/b) (6P/\pi)^{1/2} = Pa/R\pi^{1/2}. \end{aligned}$$

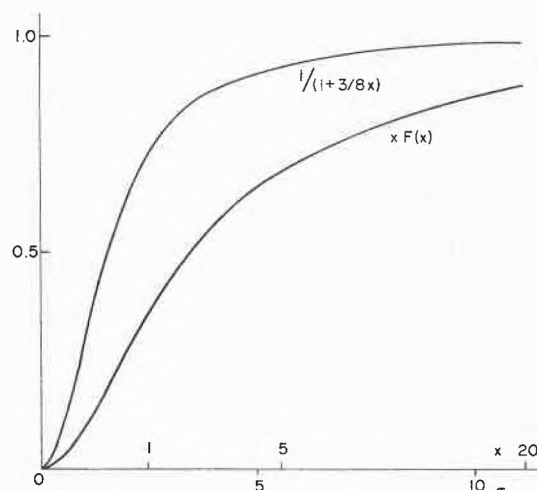


Abb. 5. Formfaktoren $1/(1 + 3/8x)$ und $x F(x)$ als Funktion von x

⁸ H. KUHN und W. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 1233; *J. Chem. Physics* 16 (1948) 838; *J. Polymer Sci.* 5 (1950) 519, 9 (1952) 1; H. KUHN, Habilitationsschrift, Basel 1946; *J. Colloid Sci.* 5 (1950) 331; H. KUHN, W. KUHN und A. SILBERBERG, *J. Polymer Sci.* 10 (1953) 79.

⁹ J. G. KIRKWOOD und J. RISEMAN, *J. Chem. Physics* 16 (1948) 556; P. L. AUER und C. S. GARDNER *ibid.* 23 (1955) 1545; J. G. KIRKWOOD, R. W. ZWANZIG und R. J. PLOCK, *ibid.* 23 (1955) 213.

¹⁰ B. H. ZIMM, *J. Chem. Physics* 24 (1956) 269.

¹¹ H. YAMAKAWA und M. KURATA, *J. Physic. Soc. Japan* 13 (1958) 94; M. KURATA, H. YAMAKAWA und E. TERAMOTO, *J. Chem. Physics* 28 (1958) 785; M. KURATA und H. YAMAKAWA, *ibid.* 29 (1958) 311; M. KURATA, H. YAMAKAWA und H. UTIYAMA, *Makromol. Chem.* 34 (1959) 139.

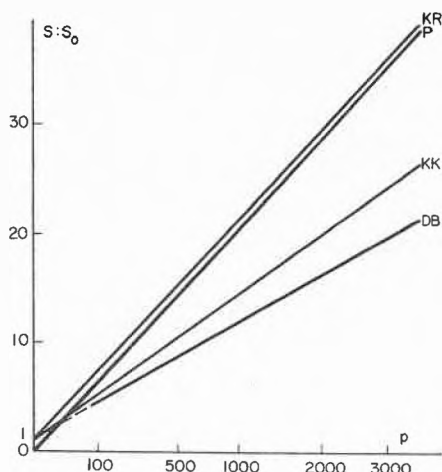


Abb. 6. $(M/W)/(M/W)_0$ als Funktion von $P^{1/2}$ nach DEBYE-BUECHE (DB), KIRKWOOD-RISEMAN (KR), KUHN-KUHN (KK) und PETERLIN (P). Die letzte Kurve berücksichtigt noch das Korrekturglied $-4,42 a/b$, so daß der Ordinatenabschnitt gleich 0,26 wird

Unter Berücksichtigung nur der Grunddeformation des gleichen Modells erhält PETERLIN¹²

$$\begin{aligned} W &= 6\pi Pa / (1 + 8Pa/3\pi^{1/2}R) = 18,85 Pa / (1 + 8x/3) = \\ &= 12,53R / (1 + 3/8x), \\ [\eta] &= 1,89 \cdot 10^{24} a R^2 / M_0 (1 + 0,45 Pa/R) = \\ &= 4,19 \cdot 10^{24} R^3 / M (1 + 1,25/x). \end{aligned} \quad (24)$$

Die Funktionen $1/(1 + 3/8x)$ und $x F(x)$ sind in Abb. 5 aufgetragen. Unter genauerer Berücksichtigung der Beiträge der nächsten Nachbarn, deren Einfluß besonders bei kürzeren Ketten beachtlich werden kann, wurde Gl. (24) für W insofern modifiziert, als in der Klammer noch ein negatives Glied $(-4,42a/b)$ dazugefügt wird.

	M/W	$M/[\eta]$
KRZKY	$0,0522 M_0/a$	
KK	$(M_0/b) [-0,03 + 0,16 \log(b^2/b_0 d_h)]$	$3,86 \cdot 10^{-21} (M_0^2/b^3) [-1,6 + 2,3 \log(b^2/b_0 d_h)]$
P	$0,053 M_0/a$	$5,29 \cdot 10^{-25} M_0^2/ab^2$

Die große Ähnlichkeit der Formeln Gl. (17), (22), (23) und (24) tritt besonders klar zum Vorschein, wenn man M/W und $M/[\eta]$ über $M^{1/2}$ aufträgt (Abb. 6, 7). Dabei wurde folgende Wahl getroffen: $b/a = 6$, $b^2/b_0 d_h = 7$, $x = 0,162 \sigma^2$. Es ergeben sich Geraden für Gleichungen (22) und (24) und M/W nach Gl. (23). Doch auch die übrigen Kurven sind im gewählten Bereich kaum von Geraden zu unterscheiden, d.h. wenn P nicht zu klein ist. Wenn also diese Auftragung der experimentellen Werte wirklich Gerade ergibt, was eigentlich nur im

$$\begin{aligned} (M/[\eta])^{1/2}/W &= 1,286 \cdot 10^7 (xF)^{1/2} \cdot (1 + 3/8x) = 1,286 \cdot 10^7 f_{KR} && \text{KRZKY} \\ &= 1,285 \cdot 10^7 (1 + 0,375/x)/(1 + 1,25/x^{1/2}) = 1,285 \cdot 10^7 f_P && \text{P} \\ &= 0,980 \cdot 10^7 f_{BDB} && \text{BDB} \\ &= 1,16 \cdot 10^7 && \text{FF} \end{aligned} \quad (27)$$

¹² A. PETERLIN, International Congress *Les grosses molécules en solution*, Paris 1948, p. 70; *Diss. Acad. Ljubljana* (3 A) 1 (1950) 48; *J. Polymer Sci.* 5 (1950) 473; *Bull. Sci. Youg.* 2 (1956) 98.

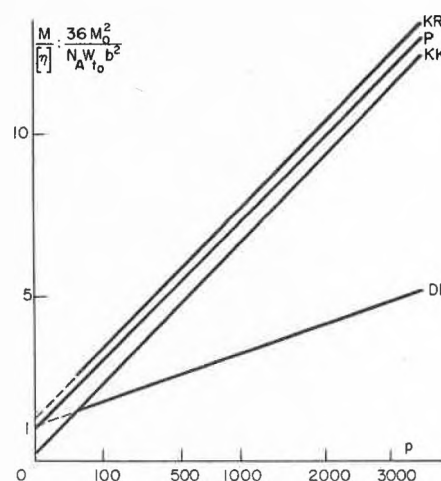


Abb. 7. $(M/[\eta]) / (36 M_0^2 / N A b^2)$ als Funktion von $P^{1/2}$ nach DB, KR, KK und P

Falle idealer Lösung zutreffen sollte, dann kann man aus der Neigung $\text{tg } \gamma_W$ bzw. $\text{tg } \gamma_\eta$ den Trägheitsradius direkt ausrechnen

$R = 0,0429 M \cdot \text{ctg} \gamma_w = 0,44 \cdot 10^{-8} M^{1/2} (\text{ctg} \gamma_\eta)^{1/2} \text{BDB}$		
0,0555	0,624	KK
0,0785	0,629	KRZKY
0,0798	0,620	P
0,0796	0,567	FF

Der effektive Endpunktsabstand folgt daraus durch Multiplikation mit 2,45. Die Werte nach BDB liegen alle entschieden zu niedrig, was eben durch die unzulängliche Verknüpfung des Durchlässigkeitsparameters σ mit P verursacht ist. – Der Abschnitt auf der Ordinatenachse ergibt

woraus man dann bei schon bekanntem b auch den hydrodynamischen Radius a bestimmen kann.

Bei so kleinem P , daß das konstante Glied in Gleichungen (23) und (24) nicht zu vernachlässigen ist, hat man ähnlich wie im Falle der halbdurchlässigen Kugel den Quotienten $(M/[\eta])^{1/2}/W$ zu bilden. Die nach den einzelnen Theorien zu erwartenden Beziehungen lauten

Die in Abb. 3 aufgetragenen Funktionen f_{KR} , f_P und f_{BDB} erlauben die Bestimmung der Parameter x bzw. σ und daraus die von R (siehe Gl. [9])

$$R = 7,85 \cdot 10^{-2} W(1 + 3/8x) = 0,622 \cdot 10^{-8} (M[\eta]/xF)^{1/2} \quad \text{KRZKY} \quad (28)$$

$$7,97 \cdot 10^{-2} W[1 + (1 - 4,42a/b) 3/8x] \quad \text{P}$$

$$0,620 \cdot 10^{-8} \{M[\eta](1 + 1,25/x)\}^{1/2}$$

Die asymptotischen Werte für den völlig undurchlässigen Knäuel lauten

$$W = 18,00 R \quad [\eta] = 3,80 \cdot 10^{24} R^3/M \quad \text{KK} \quad (29)$$

12,73	4,17	KRZKY
12,53	4,19	P
24,3	13,57	BDB
12,53	3,1	FF

Die Grenzwerte für den Knäuel sind in völliger Übereinstimmung mit denen der undurchlässigen Kugel im Falle der Translation und weichen auch bei der Viskositätszahl nicht sehr voneinander ab. Man kann deshalb mit ziemlichem Recht annehmen, daß beim Θ -Punkt für nicht zu kurze Fadenmoleküle der Knäuel fast ganz undurchdringlich ist ($x \rightarrow \infty$) und deshalb sein rheologisches Verhalten für alle praktischen Zwecke durch Gleichungen (11) und (13) wiedergegeben werden kann.

Nichtgaußscher Knäuel. Wegen der Raumbeanspruchung der Kettenglieder und der Anziehungskräfte zwischen dem Fadenmolekül und dem Lösungsmittel steigt der mittlere Durchmesser h bzw. der Trägheitsradius R schneller als $M^{1/2}$ an. In sehr vielen Fällen findet man in guten Lösungsmitteln mit positivem zweitem Virialkoeffizient A_2 die Beziehung

$$R^2 = K \cdot M^{1+\epsilon} \quad (30)$$

mit $\epsilon = 0,25$ für PMMA und $0,33$ für Nitrocellulose in Aceton. Nimmt man an, daß alle intramolekularen Abstände um den gleichen Faktor¹

$$R/R_0 = M^{\epsilon/2} = \alpha \quad (31)$$

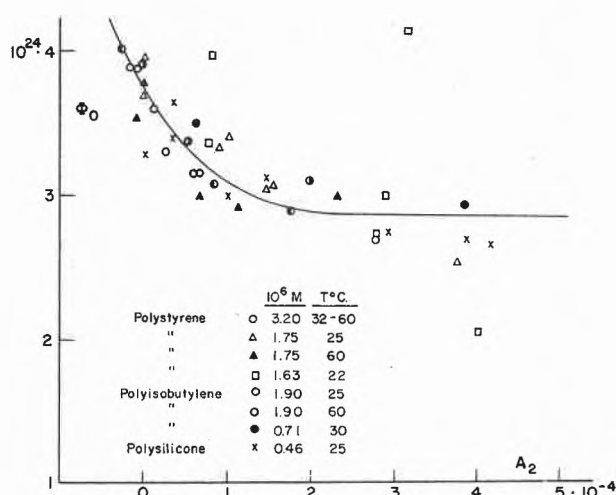


Abb. 8. $\Phi = M[\eta]/R^3$ als Funktion von A_2 . Messungen von CARPENTER-KRIGBAUM¹³ an Polystyrol

vergrößert werden, dann kann man alle bisherigen für den Gaußschen Knäuel abgeleiteten Beziehungen auch auf diesen Fall anwenden. Eingehende Untersu-

chungen¹³ haben jedoch gezeigt, daß z. B. der Koeffizient $3,1 \cdot 10^{24}$ in der Viskositätszahl um so kleiner wird, je größer A_2 ist (Abb. 8). Bei $A_2 = -1 \cdot 10^{-4}$ wird ein Wert von 4,41, bei 0 von 3,6 und bei $+1 \cdot 10^{-4}$ von $3,0 \cdot 10^{24}$ gemessen. Ein derartiges Verhalten kann für den Grenzfall $x = \infty$ beim KRZ-Modell errechnet werden, wenn man Gl. (30) für alle intramolekularen Abstände annimmt¹⁴ (Abb. 9)

$$h_n^2 = K \cdot n^{1+\epsilon} \quad (32)$$

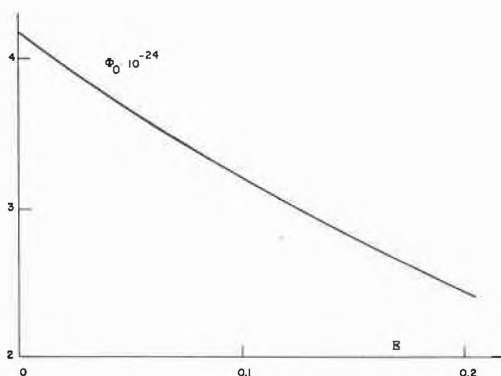


Abb. 9. $\Phi = M[\eta]/R^3$ als Funktion von ϵ nach PTITSYN-EJZNER¹⁴

Eine ähnliche Korrektur ist auch für den Widerstandskoeffizienten ausgerechnet worden¹⁵

$$W = 18,85 Pa/[1 + 1,504 a P/R(1 - \epsilon/2 + \dots)] \quad (33)$$

Für kleine Abweichungen vom Gaußschen Charakter gibt es auch Reihenentwicklungen^{11,16}, die bei bekanntem A_2 und R den Widerstandskoeffizienten und die Viskositätszahl zu berechnen gestatten. In erster Näherung steigt die letztere mit $R^{2,4}$ anstatt mit R^3 , wie im Falle des Gaußschen Knäuels mit völliger Immobilisierung des Lösungsmittels. Die theoretischen Aussagen wurden in einigen Fällen experimentell so gut bestätigt¹⁷, daß man behaupten kann, daß das rheologische Verhalten des fast undurchspülbaren Knäuels in schlechten wie in guten Lösungsmitteln mit nicht zu großen Abweichungen vom Gaußschen Charakter zufriedenstellend beschrieben werden kann.

¹³ W. R. KRIGBAUM und D. CARPENTER, *J. Physic. Chem.* 59 (1955) 1166.

¹⁴ O. B. PTITSYN und YU. E. EJZNER, *Zhurn. fiz. chim.* (Moscow) 32 (1958) 2464.

¹⁵ S. I. KLENIN und O. B. PTITSYN, *High Mol. Weight Comp.* (Moscow) 3 (1961) 912.

¹⁶ M. KURATA, W. H. STOCKMAYER und A. ROIG, *J. Chem. Physics* 33 (1960) 157.

¹⁷ G. V. SCHULZ, R. KIRSTE und H. Inagaki, *Z. phys. Chem.* (N.F.) 24 (1960) 390; G. V. SCHULZ und R. KIRSTE, *ibid.* 30 (1961) 171. Y. OHYANAGI und M. MATSUMOTO, *J. Polymer Sci.* 54 (1961) S 3.

Mit fallendem Molekulargewicht wird jedoch die Permeabilität des Knäuels nicht mehr vernachlässigbar. Nach KURATA und YAMAKAWA¹¹ zeigen VZ-Messungen an Polystyrol in Cyclohexan und Butanon ein rasches Abfallen von x , es wird $x = 10$ ($\sigma = 8$) für $M_w = 230\,000$, so daß man bei kleinerem M nicht mehr mit den Grenzwerten nach Gl. (30) rechnen darf. Das gilt in noch größerem Maß für so offene Knäuel, wie man sie bei Nitrocellulose findet, wo x -Werte zwischen 0,3 und 0,6 (σ zwischen 1,4 und 1,9) annimmt.

Der neue Parameter ε bzw. A_2 des nichtgaußschen Knäuels erhöht die Zahl der Unbekannten auf 3. Man kann sie zwar prinzipiell unter Heranziehen des zweiten Virialkoeffizienten folgendermaßen berechnen. Aus

$$(M[\eta])^{1/2}/W = 1,286 \cdot 10^7 \frac{(1 + 3/8x)[x F(x)]^{1/2}}{1 - [p(x)/3 - q(x)]z + \dots} \quad (34)$$

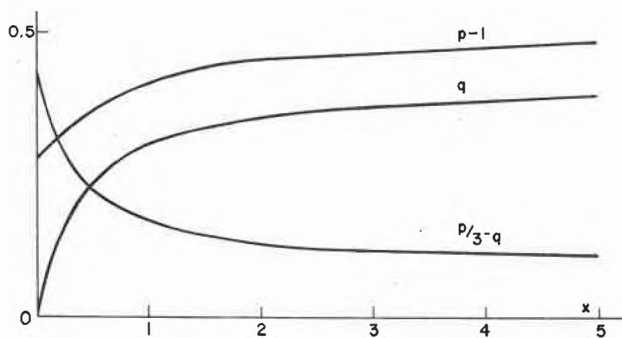


Abb. 10. Die in Gl. (33) auftretenden Funktionen p , q und $p/3-q$

wo beide Funktionen von x aus Abb. 10 zu entnehmen sind, und

$$\begin{aligned} z &= y(1 + 2,865y - \dots), \\ y &= A_2 M^2 / 4\pi^{3/2} N R_0^3 = 0,744 \cdot 10^{-26} A_2 M^2 / R_0^3, \\ R_0 &= \text{Trägheitsradius in idealer Lösung mit } A_2 = 0, \\ \Pi/c &= NkT(1/M + A_2 c + \dots) = \text{osmotischer Druck} \\ &\quad \text{der Lösung,} \end{aligned} \quad (35)$$

bestimmt man x und daraus R aus einer der folgenden Gleichungen

$$\begin{aligned} W &= 12,73 R [1 - (0,638 - q)z + \dots] / (1 + 3/8x), \\ [\eta] &= 4,17 \cdot 10^{24} (R^3/M) x F(x) [1 - (1,91 - p)z + \dots]. \end{aligned} \quad (36)$$

Ein wesentlich kürzerer Weg ergibt sich dagegen aus der Beziehung¹⁸

$$R^2 = R_0^2 (1 + 134z/105 - \dots), \quad (37)$$

für die nur R_0 aus W oder $[\eta]$ in idealer Lösung zu bestimmen ist. Da ferner die Reihenentwicklungen nur das

erste Glied in z enthalten, kommen sie nur für kleine Abweichungen vom Gaußschen Knäuel in Betracht. Da bewähren sie sich jedoch überraschend gut. Man kann deshalb sagen, daß zwar die Theorie das rheologische Verhalten des nichtgaußschen Knäuels richtig wiedergeben vermag, die praktische Bestimmung der Knäueldimensionen aus W und $[\eta]$, obwohl prinzipiell möglich, doch eine weite Verbreitung, es sei denn zur Prüfung der hydrodynamischen Theorie, kaum finden wird. Es ist im allgemeinen das einfachere zu handhabende Modell der teilweise durchlässigen Kugel vorzuziehen.

Aus Gl. (24) kann man auch folgendes Verfahren ableiten. In Analogie zur Auftragung von M/W und $M/[\eta]$ über $M^{1/2}$ (Abb. 6,7) hat man M/W und $M^{1+\varepsilon}/[\eta]$ über $M^{(1-\varepsilon)/2}$ aufzutragen und aus der Neigung und dem Ordinatenabschnitt nach Gleichungen (25) und (26) die Größen R und a auszurechnen. Dieses Verfahren ist von MARRINAN-HERMANS^{18a} auf den Fall endlicher Polydispersität erweitert worden. In die Formeln Gl. (24) führen sie die Mittelwerte von R folgendermaßen ein

$$\begin{aligned} M/W &= (M_0/6\pi a) [1 + (8aB/3\pi^{1/2} M_0) M_n \langle R^2 \rangle_w / \langle R^3 \rangle_n], \\ \langle R^2 \rangle_w / [\eta] &= (M_0/\pi N a) [1 + (0,451 a/M_0) M_n \langle R^2 \rangle_w / \langle R^3 \rangle_n], \end{aligned} \quad (38)$$

wobei B noch von der Molekulargewichtsverteilung abhängt. Wenn diese durch

$$N(M) = A \cdot M^y e^{-(y+1)M/M_n} \quad (39)$$

wiedergegeben werden kann, dann hat man

$$B = \left(\frac{2y+1+\varepsilon}{2} \right)^{\frac{1-\varepsilon}{2}} \cdot \frac{\Gamma[y+3(1+\varepsilon)/2]}{\Gamma(y+2+\varepsilon)}. \quad (40)$$

Γ Gammafunktion

Ähnliche Formeln werden zur Umrechnung der benötigten Mittelwerte abgeleitet. Die Parameter y und ε können aus dem Verhältnis der Mittelwerte M_n, M_w, M_z und der Molekulargewichtsabhängigkeit des Trägheitsradius R_{LS} bestimmt werden. Durch Auftragen der Ausdrücke in Gl. (37) über $M_n \langle R^2 \rangle_w / \langle R^3 \rangle_n$, was im Falle einheitlicher Proben dem obenerwähnten Werte $M^{(1-\varepsilon)/2}$ entspricht, erhalten sie Gerade, die dann den sehr vernünftigen Wert $3,57 \text{ \AA}$ aus VZ bzw. $2,81$ aus W für den hydrodynamischen Radius der monomeren Einheit der Nitrocellulose in Aceton liefern. Nach diesen Ergebnissen scheinen die einfachen Formeln Gl. (24) unter Berücksichtigung der Polydispersität zur Bestimmung von a aus rheologischen Messungen am besten geeignet zu sein. Allerdings ist im Falle nichtgaußscher Knäuel die Molekulargewichtsabhängigkeit des Trägheitsradius vorher aus der Lichtstreuung so genau zu bestimmen, daß man daraus mit genügender Genauigkeit den Parameter ε berechnen kann.

^{18a} H. MARRINAN und J. J. HERMANS, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 385.

¹⁸ E. TERAMOTO, *Busseiron Kenkyu* 39 (1951) 1, 40 (1951) 18, 41 (1951) 14; *Proceedings of the International Conference on Theoretical Physics, Kyoto and Tokyo 1953* (1954) 410; G. H. ZIMM, W. H. STOCKMAYER und M. FIXMAN, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 1716.

Verzweigte Moleküle

Nach dem Modell der undurchlässigen Kugel sollte man folgende Beziehungen erwarten¹

$$\frac{W_v}{W_u} = \frac{R_v}{R_u} = g^{1/2}, \quad (41)$$

$$[\eta]_v/[\eta]_u = (R_v/R_u)^3 = g^{3/2},$$

wobei die Indices v und u das verzweigte und unverzweigte Molekül von gleichem Molekulargewicht bedeuten. Nach der Theorie des halbdurchlässigen Gaußschen Knäuels bekommt man jedoch für sternförmige Moleküle in ziemlich guter Näherung¹⁹

$$\frac{W_v}{W_u} = \frac{R_v}{R_u}^{1/2} = g^{1/4} \quad (42)$$

$$[\eta]_v/[\eta]_u = \frac{R_v}{R_u} = g^{1/2}$$

in guter Übereinstimmung mit Experimenten an Polystyrolmolekülen mit drei und vier gleich langen Ästen^{20,21}, an Polyamiden²² und Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren²³. Die entsprechenden g -Werte ergeben sich aus

$$g_n = (R_v/R_u)^2 = (3n-2)/n^2 \quad (43)$$

für $n=3$ und 4 zu $0,78$ und $0,63$, die entsprechenden relativen VZ zu $0,88$ und $0,79$, während experimentell $0,94$ und $0,82$ gefunden wurde²⁰. Auch bei W entsprechen die Meßwerte befriedigend den theoretischen Voraussagen¹⁹. Doch kann man die Verhältnisse nicht zu weit verallgemeinern, da die Gl. (38) nur eine ziemlich gute Annäherung an die berechneten Werte für sternförmige Moleküle darstellt und man deshalb nicht unbedingt das gleiche Ergebnis für beliebig geartete Verzweigungen (kamm- oder baumartige Verzweigungen) zu erwarten hat. Tatsächlich hat man da bei der VZ eher einen Exponenten $5/4$ anstatt $1/2$ gefunden (Polyvinylacetat²⁴). Doch auch bei sternförmigen Molekülen scheint in guten Lösungsmitteln der Exponent größer als $1/2$ zu sein in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie, die bei wachsender Knäueldurchspülung ein Ansteigen des Exponenten von $1/2$ bis auf 1 verlangt.

Optisch-rheologische Methoden

Die bisher besprochenen Methoden beschäftigen sich nur mit den Dimensionen des durch die Strömung un-

gestörten Fadenmoleküls. Es sind die Translationsgeschwindigkeiten in der Ultrazentrifuge viel zu klein, um das Molekül zu deformieren, und man extrapoliert bei Bestimmung der VZ auf Geschwindigkeitsgefälle Null, so daß man in beiden Fällen nur das Molekül in ruhender Lösung erfaßt. Nun weiß man andererseits, daß in laminarer Strömung die Makromoleküle nicht nur orientiert, sondern auch deformiert werden. Das erstere erschließt man aus der Auslöschrichtung, das zweite aus dem mehr als linearen Anstieg der Doppelbrechung mit dem Geschwindigkeitsgefälle. Der Einfachheit halber sollen im folgenden alle Werte auf unendliche Verdünnung extrapoliert werden. Man kann jedoch auch den Fall mäßiger Konzentration miteinfassen, wenn man überall $[\eta]\eta_0$ durch $(\eta-\eta_0)/c$ ersetzt²⁵.

Aus dem ganz allgemeinen Zusammenhang²⁶ zwischen Doppelbrechung

$$\Delta n = A [\langle y^2 - x^2 \rangle^2 + 4 \langle xy \rangle^2]^{1/2} \quad (44)$$

und Auslöschwinkel

$$\text{ctg } 2\chi = \langle y^2 - x^2 \rangle / 2 \langle xy \rangle, \quad (45)$$

wobei die Mittelwerte über alle Fadenelemente zu erstrecken sind und

$$A = \frac{4\pi}{5n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 (\alpha_1 - \alpha_2) N' / h_0^2, \quad (46)$$

N' Zahl der Makromoleküle im cm^3 ,
 h_0 Knäueldurchmesser in ruhender Lösung,

die Doppelbrechung des Grundbausteines ($\alpha_1 - \alpha_2$) und alle übrigen von der Orientierung und Deformation unabhängigen Faktoren enthält, kann man leicht die für die mittlere Entknäuelung in der Strömung maßgebende Größe²⁷

$$\langle y^2 - x^2 \rangle = \Delta n / A \cos 2\chi \quad (47)$$

ableiten. Dabei ist stillschweigend angenommen worden, daß die Formdoppelbrechung vernachlässigbar ist, d. h. die Eigendoppelbrechung des gelösten Fadenmoleküls muß groß und der Brechungsindexunterschied gegenüber dem Lösungsmittel gering sein. Ein solcher Fall ist verhältnismäßig einfach in mäßig konzentrierten Lösungen zu verwirklichen, wo der Brechungsindex weitgehend durch das gelöste Hochpolymere mitbestimmt wird. Unter der ziemlich gut begründeten Annahme, daß die Mittelwerte von x^2 und z^2 durch die Strömung nicht

¹⁹ B. H. ZIMM und R. W. KILB, *J. Polymer Sci.* 37 (1959) 19; W. H. STOCKMAYER und M. FIXMAN, *Ann. New York Acad. Sci.* 57 (1953) 334.

²⁰ T. A. OROFFINO und F. WENGER, *Amer. Chem. Soc. Meeting, Washington (D. C.)*, März 1962; H. W. MELVILLE, F. W. PEAKER und R. L. VALE, *J. Polymer Sci.* 30 (1958) 29; *Makromol. Chem.* 27 (1958) 140; M. MORTON, T. E. HELMINIAK, S. D. GADKARY und F. BUECHE, *Conference of High Temperature Polymer and Fluid Research, Dayton (Ohio)*, Mai 1962.

²¹ G. MEYERHOFF und M. CANTOW, *J. Polymer Sci.* 34 (1959) 503; M. CANTOW, G. MEYERHOFF und G. V. SCHULZ, *Makromol. Chem.* 99 (1961) 1.

²² J. A. SCHAEFFGEN und P. J. FLORY, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 2709.

²³ C. D. THURMOND und B. H. ZIMM, *J. Polymer Sci.* 8 (1952) 477.

²⁴ G. C. BERRY, L. M. HOBBS und V. C. LONG (im Druck).

²⁵ A. PETERLIN, *Bull. Sci. Young.* 1 (1953) 401; A. PETERLIN und R. SIGNER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1575; A. PETERLIN und M. COPIC, *Rep. J. Stefan Inst.* 1 (1953) 65; *Proceedings of the 11th International Rheology Congress 1953*, p. 343.

²⁶ J. J. HERMANS, *Physica* 10 (1942) 777; W. KUHN und H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 26 (1943) 1399.

²⁷ A. PETERLIN, *Kolloid Z.* 187 (1963) 58.

verändert werden, erhält man für die Veränderung des mittleren Endpunktstandes

$$h_{\beta}^2/h_0^2 = 1 + \langle y^2 - x^2 \rangle / h_0^2 = 1 + \frac{2}{3} \frac{\Delta n \cdot \cos 2\chi}{(\Delta n/\beta)_{\beta=0}} \quad (48)$$

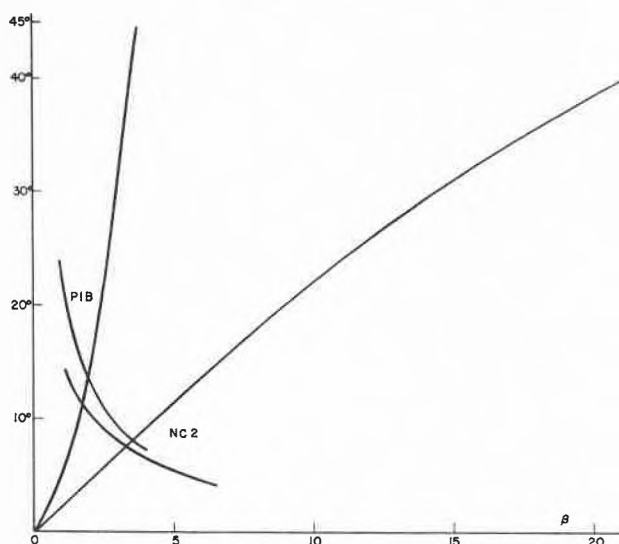


Abb. 11. Strömungsdoppelbrechung Δn in willkürlichen Einheiten und Auslöschwinkel χ als Funktion von β für Polyisobutylen in Gasolin und Nitrocellulose NC₂ in Aceton

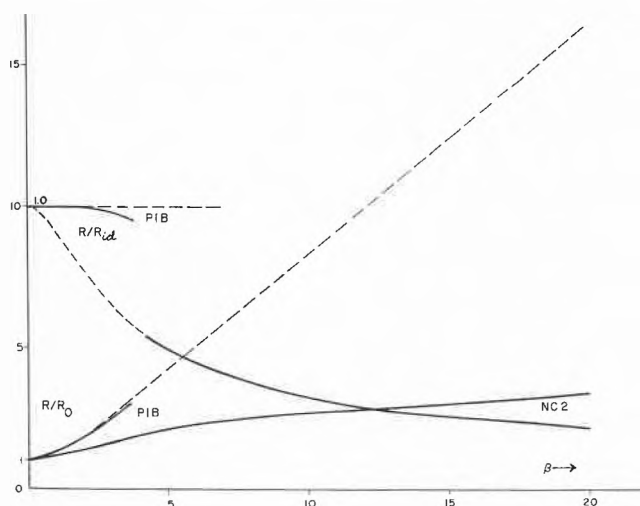


Abb. 12. Mittlere Knäufelaufweitung h_{β}/h_0 für ideal weiches Molekül (gestrichelt), Polyisobutyl²⁸ und Nitrocellulose²⁹ als Funktion von β . Die Steifheit des Moleküls sieht man am besten an der Kurve $(h/h_{id})_{\beta}$, die das Verhältnis der tatsächlich beobachteten und der im ideal weichen Knäuel zu erwartenden Aufweitung darstellt

Für den in Abb. 11 eingetragenen Verlauf von Δn und χ ist die Knäufelaufweitung h/h_0 in Abb. 12 zusammen mit der für einen ideal weichen Knäuel

$$(h_{\beta}^2/h_0^2)_{ideal} = 1 + 2\beta^2/3, \quad (49)$$

$$\beta = M[\eta]\eta_0 G / NkT,$$

als Funktion von β eingezeichnet. Man sieht, daß das Fadenmolekül des Polyisobutylens²⁸ zwar am Anfang nahezu ideal gedehnt wird, daß aber schon bei $\beta = 3$ nicht zu vernachlässigende Abweichungen als Folge des Formänderungswiderstandes auftreten. Die Situation ist ganz extrem bei der Nitrocellulose²⁹, die schon beim kleinsten β nicht mehr ideal gedehnt werden kann und sich sehr rasch einem Sättigungswert nähert. Ganz allgemein sind die Fadenmoleküle weit weniger deformierbar als der ideal weiche Knäuel, den man im allgemeinen bei den theoretischen Behandlungen vorausgesetzt hat. Eine Folge der zu kleinen Deformierbarkeit ist die Abnahme der VZ mit steigendem Gefälle, d. h. die Strukturviskosität, wie das zuerst von KUHN³⁰ vorgeschlagen und durchgerechnet wurde.

Die ideale Knäufelaufweitung nach Gl. (49) gilt nur für das Hantelmodell. Im Falle des Rouseschen Perlschnurmodells erhält man einen kleineren Faktor bei β^2 , der außerdem noch von der Knäufeldurchspülbarkeit abhängt. Dementsprechend sind die in Abb. 12 aufgetragenen Werte etwas abzuändern^{30a}. Die die Molekülsteifheit betreffenden Schlußfolgerungen werden dadurch nur unwesentlich beeinflusst.

Die Steifheit des Knäuels, d. h. sein Widerstand gegen rasche Formänderung, tritt um so mehr zum Vorschein, je leichtflüssiger das Lösungsmittel. Die Kräfte, die sich im Molekül einer Deformation entgegensetzen, sind in laminarer Strömung proportional zur zeitlichen Änderung von R

$$F = B dR/dt = B_1 R G. \quad (50)$$

Die den Knäuel zu deformieren trachtenden Reibungskräfte sind dagegen

$$F\eta = B_2 R \eta_0 G. \quad (51)$$

Die Koeffizienten B_1 und B_2 sind Konstanten des betrachteten Systems Polymeres Lösungsmittel, die zwar noch von der Temperatur, doch nicht von M bzw. R abhängen können. Überwiegt F , so wird das Molekül zwar orientiert, doch nicht wesentlich deformiert. Durch

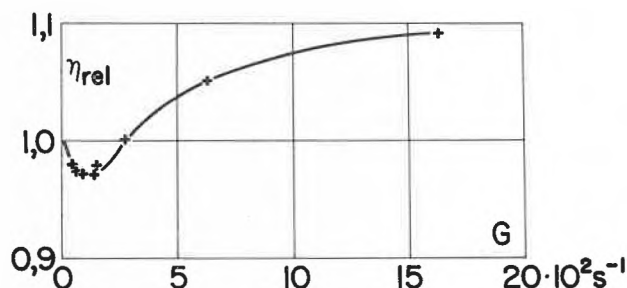


Abb. 13. Strukturviskosität bei hochviskosem Lösungsmittel: PMMA im schwerflüssigen Schmieröl³¹

²⁸ V. N. CVETKOV und E. FRISMAN, *Acta Physicochim. URSS* 20 (1945) 61.

²⁹ B. SCHMIDLI, Dissertation ETH, Zürich 1952.

³⁰ W. KUHN und H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 1533, 29 (1946) 72.

^{30a} A. PETERLIN, *J. Chem. Physics* (im Druck).

Erhöhen von η_0 kann dagegen F_η so weit vergrößert werden, daß die Deformation fast ideal wird. Allerdings hat man dabei, wie Versuche³¹ an PMMA-Lösungen gezeigt haben, wirklich extrem große Viskositäten in der Größenordnung von 100 P, d.h. ungefähr 10^4 mal größer als die Viskositäten von üblichen Lösungsmitteln, wie Benzol oder Aceton, anzuwenden. Dabei ergibt sich dann auch ein bisher kaum beobachteter Verlauf der Strukturviskosität, die nach dem anfänglichen Absinken bis zu

einem Minimum wieder eine Weile ansteigt, um dann zum Grenzwert $[\eta]_\infty$ abzusinken. Dieses Verhalten, das in Abb. 13 schematisch wiedergegeben ist, stellt nach der Theorie³² eine Folge der durch die Knäuelaufweitung verminderten hydrodynamischen Wechselwirkung, die bei unendlich langem Fadenmolekül ein ununterbrochenes Anwachsen, bei endlich langem dagegen nur ein mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum bzw. Plateau nach dem anfänglichen Minimum verursacht.

³¹ T.W.SELBY und N.A.HUNSTADT, Symposium Non-Newtonian Viscometry, *ASTM Spec. Techn. Publ.* 299 (1962) 98; A.PETERLIN und D.T.TURNER, *Nature* 197 (1963) 488; *J. Chem. Physics* ('m Druck).

³² A.PETERLIN, *Makromol. Chem.* 44/46 (1961) 338; *J. Physic. Radium* 22 (1961) 407; *Kolloid-Z.* 182 (1962) 110; Symposium Non-Newtonian Viscometry, *ASTM Spec. Techn. Publ.* 299 (1962) 115.