

34ste Vergadering der Viscositeitscommissie der
Kon. Nederlandse Akademie van Wetenschappen op
Zaterdag 10 Januari 1948.

De viscositeit van verdunde oplossingen van macromoleculen door J.Th.G. Overbeek.

De grote belangstelling voor de viscositeit van oplossingen van macromoleculen is vooral ontstaan na de door Staudinger in 1930 geformuleerde regel dat de specifieke viscositeit evenredig zou zijn met het moleculairgewicht der macromoleculen:

$$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 c_{gm}} = K_m M \quad \dots(1)$$

waarin c_{gm} de concentratie is, uitgedrukt in gram moleculen monomeer (Grundmol) per liter, M het moleculair gewicht en K_m een constante afhankelijk van de aard der macromoleculen en weinig afhankelijk van de aard van het oplosmiddel.

Later formuleerde Staudinger de wet nog algemener, door de concentratie uit te drukken in "ketenaequivalenten" waarbij de constante K_m onafhankelijk werd van de aard der macromoleculen.

Het "ketenaequivalent" is het gemiddeld aequivalentgewicht per C-atoom in de keten.

$$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 c_{ketenaeq}} = 0,95 \times 10^{-4} M \quad \dots(2)$$

Als bezwaar tegen de opvatting van Staudinger werd aangevoerd dat zijn wet een vergaande extrapolatie was, daar de toetsingen steeds berustten op metingen aan betrekkelijk korte ketens, waarvan het moleculairgewicht nog kryoscopisch bepaald kon worden. Bovendien waren er vele bezwaren tegen

zijn theoretische interpretatie, die er van uitging dat de grote moleculen zich in oplossing als starre staafjes zouden gedragen.

Door de ruimere toepassing in latere jaren van de osmotische moleculairgewichtsbepaling, en door het werken met gefractioneerde producten met een veel meer homogeen moleculairgewicht, is de betrekking tussen viscositeit en moleculairgewicht nu veel beter gefundeerd. Ook theoretisch is het inzicht sinds Staudinger verdiept.

In hoofdzaak is de opvatting van Staudinger juist gebleken, maar op verschillende punten moet zijn wet toch gecorrigeerd worden.

In de eerste plaats is de grootheid $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 c}$ nog een functie van de concentratie en is voor een juiste interpretatie extrapolatie naar de concentratie nul nodig. De zo verkregen extrapolatie-waarde

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 c} = [\eta] \quad \dots(3)$$

wordt, op voorstel van E.O. Kraemer, de intrinsieke viscositeit genoemd en met het symbool $[\eta]$ aangegeven. De concentratie wordt hierbij uitgedrukt in gram per 100 cm³.

In de tweede plaats is de intrinsieke viscositeit niet recht evenredig met M , maar de relatie wordt beter weergegeven door

$$[\eta] = B + K M \quad \dots(4)$$

of door

$$[\eta] = K M^\alpha \quad \dots(5)$$

waarin α een constante is die meestal tussen 0,6 en 0,8 ligt.

De specifieke viscositeit als functie van de concentratie.

Het extrapoleren van η_{sp}/c naar concentratie nul wordt vergemakkelijkt door het feit dat η_{sp}/c zelf lineair van de concentratie afhangt. Een geschikte extrapolatie krijgt men vaak door niet η_{sp}/c , maar $(\ln \eta_r)/c$ tegen c uit te zetten, die zoals door reeksontwikkeling te bewijzen valt, ook een lineaire functie van c is ($\eta_r =$ relatieve viscositeit $= \eta_s / \eta_0$).

Figuur 1 geeft een beeld van deze extrapolatie voor oplossingen van polystyreen in benzeen.

De η_{sp}/c kan dus voorgesteld worden door

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + a c \quad \dots(5)$$

De waarde van a kan voor macromoleculen van verschillend moleculairgewicht en in verschillende (mits goede) oplosmiddelen voorgesteld worden door $a = k [\eta]^2$, waarin k ongeveer de waarde 0,38 heeft, zoals figuur 2 en tabel I laten zien.

Opgemerkt moge nog worden, dat k in tegenstelling tot $[\eta]$, onafhankelijk van de keuze der concentratie-eenheden is.

Tabel I.

Waarden van k voor verschillende systemen.

Fuoss en Mead, Polyvinylchloride $(CH_2-CHCl)_n$
 (M.10.000 - 400.000) in cyclohexanon $k = 0,38$
 in andere oplosmiddelen $k = 0,35 - 0,41$

Schulz en Blaschke, Polymethylmethacrylaat
 $(-CH_2-C \begin{matrix} \swarrow CH_3 \\ \searrow COOCH_3 \end{matrix})_n$ in chloroform $k = 0,30$

Tingey, Polystyreen $(-CH_2-\underset{\substack{| \\ C_6H_5}}{CH}-)_n$
 (M.20.000 - 1.000.000) in toluen en benzeen $k = 0,375$

<u>Alfrey, Bartovics en Mark, Polystyreen in toluen,</u>		
Gepolymeriseerd by 60° (M.500.000-2.000.000)		k = 0,42
"	"120° (M.100.000-350.000)	k = 0,33
"	"180° (M.100.000-170.000)	k = 0,21
<u>Goldberg, Hohenstein, Mark, Polystyreen,</u>		
(M.200.000-1.800.000)	in toluen	k = 0,38
	in butanon	k = 0,54
<u>Bartovics en Mark, Acetylcellulose,</u>		
(M.25.000-126.000)	in aceton	k = 0,70
<u>Badgley en Mark, Acetylcellulose,</u>		
(M.31.000-360.000)	in aceton	k = 0,3
<u>Robertson, McIntosh, Grummit, Polyvinylacetaat</u>		
(M.60.000-850.000)	in aceton	k = 0,33
	in CH ₂ ClCH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ Cl	k = 0,36
<u>Baker, Fuller, Heiss, Polyhydroxyundecaanzuur.</u>		
(M.200-12.600)	in Chloroform	k = 0,40
	(-O-(CH ₂) ₁₀ -C(=O)-) _n	
<u>Taylor, Nylon (CO(CH₂)₄COH(CH₂)₆NH)_n,</u>		
(M.5.000-25.000)	in mierenzuur	k = 0,11

Pogingen tot verklaring voor deze betrekkelijk goed constante waarde van k zijn gedaan door Huggins, en Eilers.

Huggins. Men kan theoretisch afleiden

$$\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) = f(M) \quad \dots(7)$$

In deze afleiding, dus in f(M), steekt altijd op één of andere wijze de wrijvingscoëfficiënt der ketendelen, volgens Stokes $6\pi\eta a$. Voor η neemt men dan η_0 , de viscositeit van het oplosmiddel. Neem hiervoor nu eens η , de viscositeit van de oplossing, d.i. $\eta_0(1 + \eta_{sp})$, dan komt er:

$$(\eta_{sp}/c) = [\eta](1 + \eta_{sp}) = [\eta] + [\eta]^2 c \quad \dots(8)$$

Dit zou betekenen k = 1. Maar nu hebben we voor de wrijving op een ketenelement de invloed van de andere ketens en

ketendelen te zwaar geteld; dus k een waarde kleiner dan 1 is niet zo gek.

Eilers. Gaat uit van een empirische relatie voor de viscositeit van een suspensie van bollen (volume-fractie = φ)

$$\eta_{sp} = 2,5 \varphi + 4,94 \varphi^2 + \dots \quad \dots(9)$$

De Bruyn, komt langs meer theoretische weg tot een factor 4,70 i.pl.v. 4,94.

Indien de klwens zich gedragen als massieve bollen, maar met een door vloeistof-insluiting groter volume dan het volume der droge stof, kunnen we schrijven

$$\eta_{sp} = 2,5 S c + 4,94 S^2 c^2 \quad \dots(10)$$

waarin S een zwellingsfactor is. $2,5 S$ is dan gelijk aan de intrinsieke viscositeit en we vinden

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + 4,94 / (2,5)^2 [\eta]^2 c = \eta + 0,79 [\eta]^2 c \quad \dots(11)$$

Ook de factor 0,79 is nog te groot. Eilers neemt nu aan dat de zwellingsfactor zelf nog weer een functie van de concentratie is en vindt hiervoor empirisch

$$S = S_0 / (1 + \varphi) = S_0 / (1 + S c) \approx S_0 - S_0^2 c \quad \dots(12)$$

Als we deze formule in (10) invullen vinden we

$$\eta_{sp} / c = 2,5 S_0 - 2,5 S_0^2 c + 4,94 S_0^2 c = [\eta] + 0,39 [\eta]^2 c \quad \dots(13)$$

Het is wel bevredigend dat we zo de goede uitkomst krijgen, maar veel zegt het toch niet, daar de empirische formule (12) niet theoretisch gefundeerd is.

Conclusie : Qualitatief kunnen we de concentratieafhankelijkheid van η_{sp}/c goed begrijpen, ook dat de correctie-term evenredig met η^2 en dat de evenredigheidsfactor kleiner dan 1 is. Dat deze factor veelal in de buurt van 0,4 ligt is theoretisch nog niet duidelijk.

Een belangrijke vraag is nu hoe de intrinsieke viscositeit of in de terminologie van Eilers de zwellingsfactor S_0 , van het moleculairgewicht afhangt.

De oudere experimenten zijn voor de beoordeling van deze vraag meestal niet geschikt, daar met niet gefractionneerd of onvoldoende gefractionneerd materiaal gewerkt is. In een product dat moleculen met zeer uiteenlopend moleculairgewicht bevat, mogen we geen eenvoudige wetmatigeheid verwachten, daar bij een osmotische moleculairgewichtsbepaling (die de deeltjes telt) vooral de kleintjes meetellen; en bij de viscositeit (doordat $[\eta]$ zo sterk met M toeneemt) juist de grotere.

Gelukkig beschikken we thans over voldoende metingen aan goed gefractionneerd materiaal om het verband tussen $[\eta]$ en M te kunnen aangeven. Het blijkt dat de meeste metingen door formule (5) bevredigend worden weergegeven, terwijl in enkele gevallen formule (4) beter klopt.

Figuur 3 laat zien hoe de mooie metingen van Flory aan polyisobuteen $(-\text{CH}_2-\text{C} \begin{matrix} \swarrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{matrix})_n$, die zich over moleculair-gewichten van 5600 - 1.300.000 uitstrekken, voortreffelijk door de formule

$$[\eta] = 3,60 \times 10^{-4} M^{0,64}$$

worden weergegeven.

Tabel II geeft voor een aantal andere gevallen het verband tussen viscositeit en moleculairgewicht.

Tabel II.

Kraemer en van Natta : polyhydroxydecaanzuur (M 780-17.000)
in $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$ $[\eta] = 0,065 + 0,585 \times 10^{-4} M$

Baker, Fuller, Heiss : polyhydroxyundecaanzuur (M.200-25.200)
in CHCl_3 $[\eta] = 0,06 + 0,31 \times 10^{-4} M^{-0,72}$

Taylor : nylon (M.5.000-25.000) in mierenzuur
 $[\eta] = 11 \times 10^{-4} M^{0,72}$

Schulz, Dinglinger : polymethylmethacrylaat
in CHCl_3 $[\eta] = 0,095 + 0,47 \times 10^{-5} M^{0,85}$
of $[\eta] = 3,3 \times 10^{-5} M^{0,85}$

Baxendale, Bywater, Evans : polymethylmethacrylaat
(M.50.000-1.000.000)
in CHCl_3 $[\eta] = 0,82 \times 10^{-4} M^{0,79}$
in C_6H_6 $[\eta] = 0,74 \times 10^{-4} M^{0,76}$

Flory : polyisobutyleen (M.5.600-1.300.000)
in di-isobutyleen $[\eta] = 3,60 \times 10^{-4} M^{0,64}$

Ewart : polystyreen in benzene of
methylaethylketon $[\eta] = 7,54 \times 10^{-5} M^{0,783}$

Alfrey, Bartovics, Mark : polystyreen in
tolueen.
gepolymeriseerd bij 60° $[\eta] = 1,6 \times 10^{-4} M^{0,70}$
" " 120° $[\eta] = 0,66 \times 10^{-4} M^{0,80}$
" " 180° $[\eta] = 0,04 \times 10^{-4} M^{1,10}$

Goldberg, Hohenstein, Mark : polystyreen
in tolueen $[\eta] = 3,7 \times 10^{-4} M^{0,62}$
in butanon $[\eta] = 7,0 \times 10^{-4} M^{0,53}$

Bartovics, Mark : acetylcellulose in
aceton $[\eta] = 1,04 \times 10^{-4} M^{0,67}$

Badgley, Mark : " " "
aceton $[\eta] = 2,09 \cdot 10^{-5} M -$
 $- 0,315 \cdot 10^{-10} M$

Wagner : polyvinylacetaat (M.40.000 -
1.600.000) in aceton $[\eta] = 1,76 \times 10^{-4} M^{0,68}$

De algemene conclusie uit bovenstaande gegevens is wel dat in de meeste gevallen het verband tussen viscositeit en moleculairgewicht gegeven wordt door de formule (5) :

$$[\eta] = K M^\alpha \dots (5)$$

met α variërend van 0,6 tot 0,8. In enkele gevallen, in 't bijzonder bij het recente onderzoek van Badgley en Mark, blijft een twee-termige formule nodig te zijn.

Ofschoon ik de meer gedetailleerde bespreking van de verschillende theoriën over de viscositeit van oplossingen van macromoleculen aan de heer Hermans overlaat, meen ik er toch goed aan te doen zeer in't kort de uitgangspunten der verschillende theoriën en hun aansluiting bij het experimentele materiaal reeds nu te geven.

Kuhn 1934. Macromolecuul is statistisch kluwen, diameter evenredig met \sqrt{M} . Gedraagt zich als een massieve bol, waar de vloeistof niet doorheen stroomt. De viscositeitsbijdrage per deeltje wordt dan evenredig met $M^{3/2}$, per gewichtshoeveelheid dus met $M^{1/2}$. Doordat het zuiver statistisch kluwen in het midden wel erg dicht gepakt is, is de werkelijke structuur looser waardoor de exponent volgens Kuhn wel op 0,8 kan komen.

Huggins 1938. Statistisch model van Kuhn; echter wordt aangenomen dat de vloeistof vrij door het kluwen heen kan stromen.

Kramers 1944. Zelfde beeld als Huggins, maar statistisch veel beter verantwoorde berekening.

Debye 1946. Ook zelfde beeld. Geeft een zeer aanschouwelijke afleiding; die ongeveer hier op neer komt: Het kluwen bevindt zich in een stromingsgradient. Door roteren kan het wel voor een deel zich aan de stroming aanpassen, maar er blijft toch in het kluwen een stromingsgradient over. Noemen wij de afstand van een ketenelement tot het midden van het kluwen r , dan zal de snelheid van de vloeistofstroming in het kluwen evenredig zijn met r . De kracht van de vloeistofstroom op een ketenelement uitgeoefend is dan ook evenredig met r , dus de energiedissipatie per keten-element evenredig met r^2 , per kluwen met $M r^2$. Ook r^2 zelf is evenredig met M , dus de dissipatie per kluwen is evenredig met M^2 en per gewichtseenheid met M .

Deze drie auteurs komen allen tot de conclusie dat $[\eta]$ evenredig is met M . Voor de evenredigheidsfactor vinden zij allen dezelfde waarde.

J.J.Hermans, die in 1943 het probleem van het vrij doorstroomde kluwen op andere wijze aanpakte, komt ook tot de evenredigheid van $[\eta]$ met M . Zijn evenredigheidsfactor is echter 3 x zo groot als bij de bovengenoemde beschouwingen.

Tenslotte hebben zowel Debye als Brinkman in 1947 rekening gehouden met het feit dat het kluwen niet volledig vrij doorstroomd zal zijn, maar ook niet de vloeistofstroom volledig zal blokkeren zoals Kuhn aannam.

Zij vinden dan een tamelijk ingewikkeld verband tussen $[\eta]$ en M , dat zich echter over een groot gebied goed laat benaderen door een formule van het type

$$[\eta] = K M^{\alpha}.$$

De bijgevoegde figuren zijn overgenomen uit :

B.H.Ewart, Viscosity of high polymers, in Advances in Colloid Science II, Interscience, New York 1946.

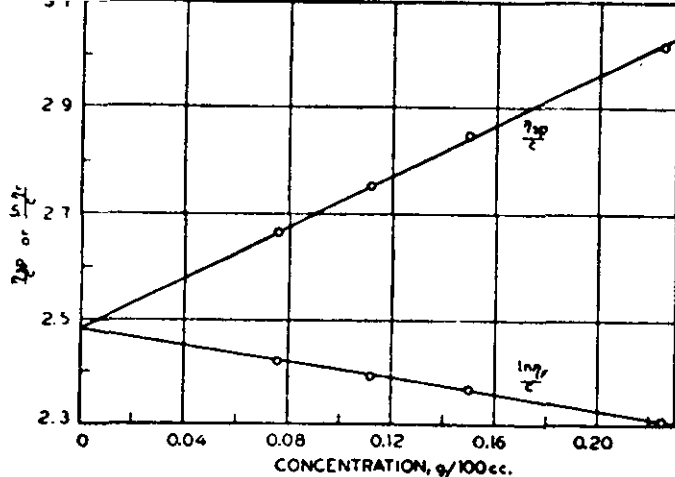


Fig. 1.—Reduced viscosity of polystyrene-S-2 in benzene at 30.0°C.
 $[\eta] = 2.482, k' = 0.379, \beta = 0.127.$

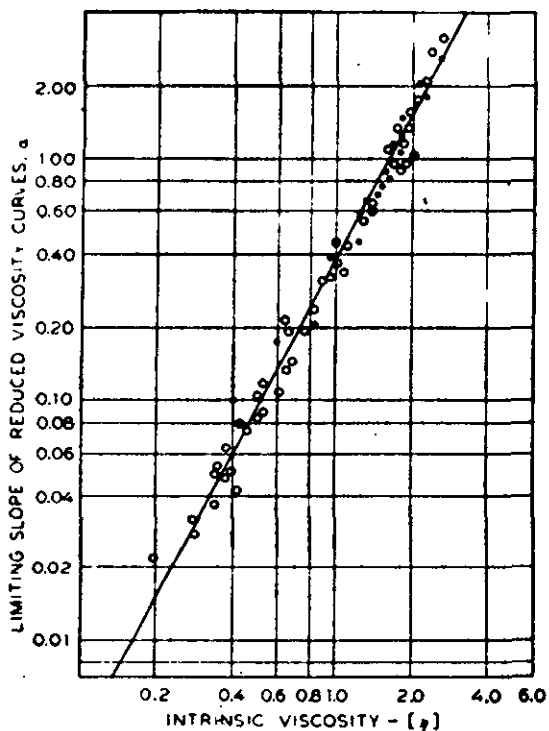


Fig. 2.—Relation between α and $[\eta]$ for polystyrene samples and fractions in toluene (o) and benzene (●).
 Equation of line: $\log \alpha = \log 0.375 + 2.0 \log [\eta]$ or $\alpha = 0.375 [\eta]^2.$

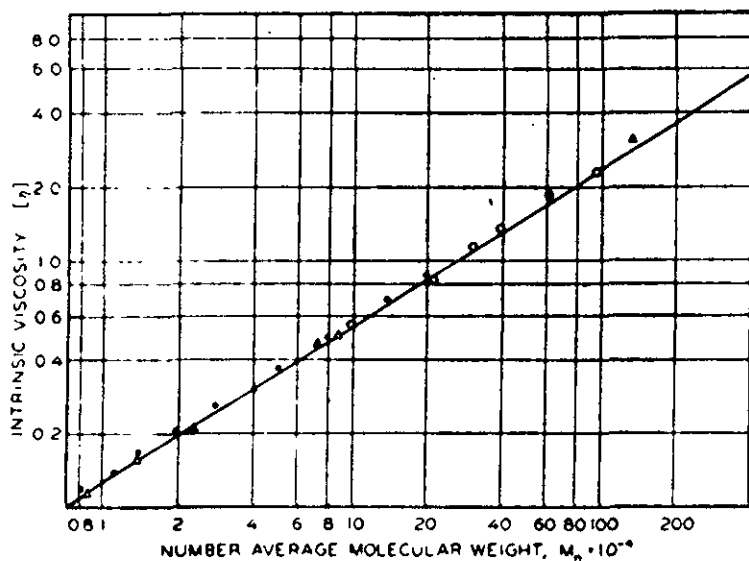


Fig. 3.—Intrinsic viscosity vs. molecular weight for polyisobutylene fractions (24): ●, polymer A; ▲, polymer B; ○, polymer C; △, polymer D.

Voorbeelden uit tabel I en II.

1. Alfrey, T., Bartovics, A., en Mark, H., J. Am. Chem. Soc., 65 (1943) 2319.
2. Badgley, W. J. en Mark, H., J. Phys. Coll. Chem., 51 (1947) 58.
3. Baker, W. O., Fuller, C. S., en Heiss, J. H., J. Am. Chem. Soc., 63 (1941) 3316.
4. Bartovics, A. en Mark, H., J. Am. Chem. Soc., 65 (1943) 1901.
5. Baxendale, J. H., Bywater, S., en Evans, M. G., J. Polymer Sci., 1 (1946) 237.
6. Ewart, R. H., Ongepubliceerd, geciteerd uit Goldberg, Hohenstein, en Mark. (no. 9).
7. Klory, P. J., J. Am. Chem. Soc., 65 (1943) 372.
8. Fuoss, R. M. en Mead, D. J., J. Phys. Chem., 47 (1943) 59.
9. Goldberg, A. I., Hohenstein, W. P., en Mark, H., J. Polymer Sci., 2 (1947) 503. (bevat uitvoerige tabel en lit. opgaven)
10. Kraemer, E. O. en Van Natta, P. J., J. Phys. Chem., 36 (1932) 3175.
11. Robertson, R. E., Mc. Intosh, R., en Grummit, W. E., Canad. J. Research, B24 (1946) 150.
12. Schulz, G. V. en Blaschke, P., J. prakt. Chem., 158 (1941) 130.
13. Schulz, G. V. en Dinglinger, A., J. prakt. Chem., 158 (1941) 136.
14. Taylor, G. B., J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 635, 638.
15. Tingey, H. C., ongepubliceerd, geciteerd uit R. H. Ewart. Viscosity of dilute solutions of high polymers, in Advances in Colloid Science II, 210, New York 1946.
16. Wagner, R. H., J. Polymer Sci., 2 (1947) 21.

Theorie.

1. Brinkman, H. C., Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 50 (1947) 618, 821.
2. de Bruyn, H., Rec. trav. chim., 61 (1942) 863.
3. Debye, P., J. Chem. Phys., 14 (1946) 636, Phys. Rev., 71 (1947) 486.
4. Eilers, H., Kolloid-Z., 102 (1943) 154.
5. Hermans, J. J., Rec. trav. chim., 63 (1944) 205, Physica, 10 (1943) 777.
6. Huggins, M. L., J. Phys. Chem., 42 (1938) 911, 43 (1939) 439.
J. Am. Chem. Soc., 64 (1942) 2716.
7. Kramers, H. A., Physica, 11 (1944) 1.
8. Kuhn, W., Kolloid-Z., 62 (1933) 269, 68 (1934) 2.
9. Staudinger, H., Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer, Berlijn, 1932.