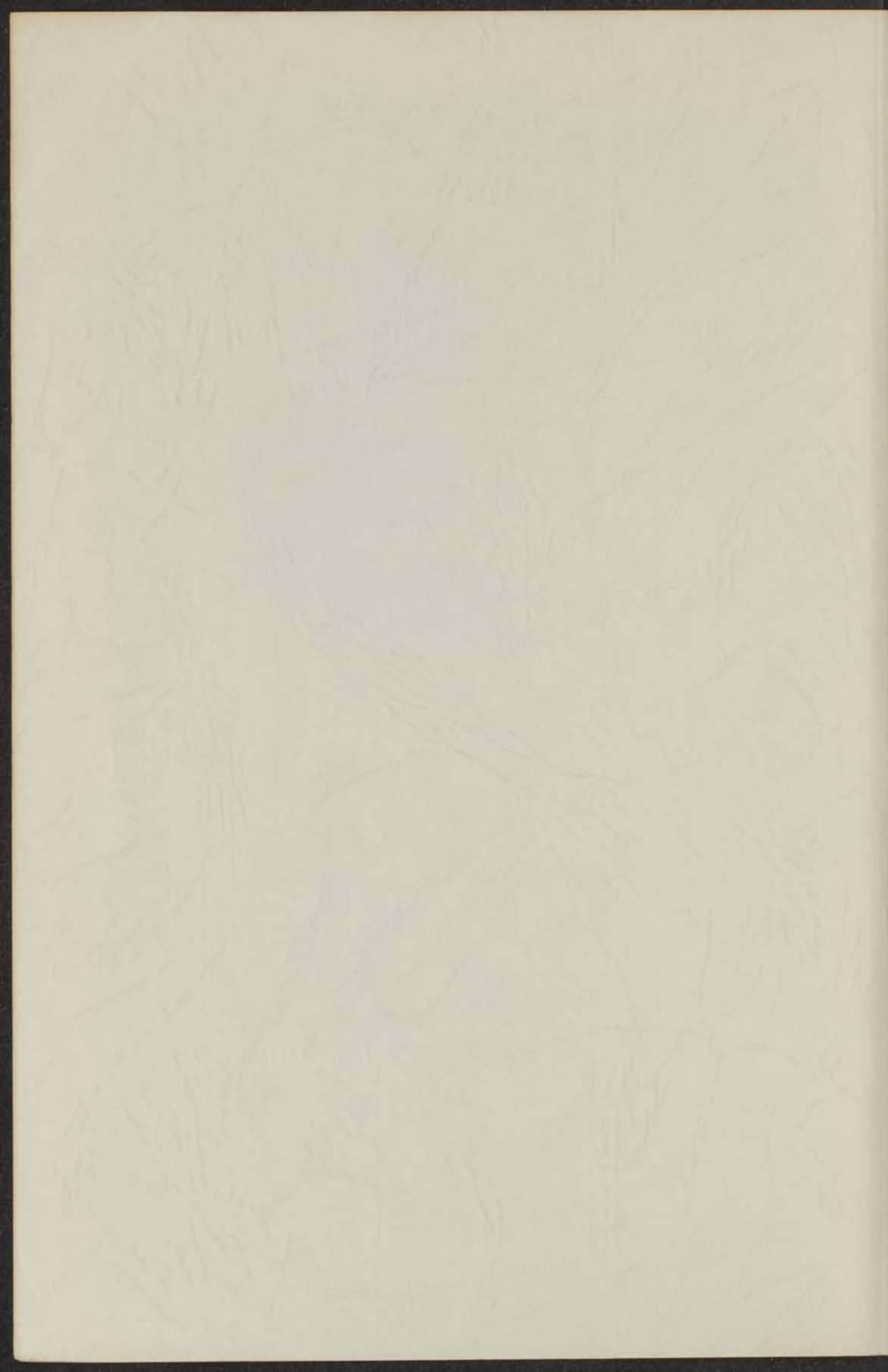


Bibliotheek van het
Kamerlingh Onnes Laboratorium
Nieuwsteeg 18, Leiden, Nederland

HET VISCO-ELASTISCHE GEDRAG VAN
TWEË POLYCARBONZUREN IN WATER

J. A. DUISER



HET VISCO-ELASTISCHE GEDRAG VAN
TWEE POLYCARBONZUREN IN WATER

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN
DE WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN AAN DE
RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DE
RECTOR MAGNIFICUS DR. D. J. KUENEN, HOOGLERAAR
IN DE FACULTEIT DER WISKUNDE EN NATUURWETEN-
SCHAPPEN, TEN OVERSTAAN VAN EEN COMMISSIE UIT
DE SENAAT TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG
3 MAART 1965 TE 16 UUR

DOOR

JOHANNES AART DUISER

GEBOREN TE STRIJEN IN 1930

16 NOV. 1984

INSTITUUT-LORENTZ
voor theoretische natuurkunde
Postbus 18, Lelidien-Nederlän

PROMOTOR: PROF. DR. A. J. STAVERMAN

kast dissertaties

INHOUD

Bibliotheek van het
Kamerlingh Onnes Laboratorium
Nieuwsteeg 18, Leiden, Nederland

I. INLEIDING	1
II. THEORIE	15
A. Beschrijving van de methode van de frequentie-analyse	15
B. Verspreide geluidslagen De theorie van Loomer	20
C. Hybridie van geluidstransmissie	25
D. Gevoelensveranderingen	27
III. APPARATUUR	45
A. Polarisatie en afleiding der harmonie	47
B. Omschrijving	54
IV. BESCHRIJVING EN KARAKTERISTIEK DER POLARISATIE	60
A. Algemeen	60
B. Polariseringshoek	70
C. Polariseringsverval	70
V. BESLUIT	74
Aan mijn moeder	74
Aan Thea	74

16 NOV. 1984

Bibliotheek van het
Kamerlingh Onnes Laboratorium
Fysisch Instituut
Rijksuniversiteit Groningen

Het in dit proefschrift beschreven onderzoek werd uitgevoerd als onderdeel van het programma van de Stichting voor Fundamenteel onderzoek der Materie (F.O.M.), Werkgemeenschap voor Molecuulfysica.

Deze Stichting, waaraan de auteur als wetenschappelijk medewerker verbonden was, wordt financieel gesteund door de Nederlandse Organisatie voor zuiver Wetenschappelijk Onderzoek (Z.W.O.).

INHOUD

	blz.
I. INLEIDING	7
II. THEORIE	18
A. Reductie van de modulus-frequentie-grafieken	18
B. Verdunde oplossingen: De theorie van Rouse	20
C. Uitbreiding van polymeernetwerken	25
D. Geconcentreerde oplossingen	37
III. APPARATUUR	47
A. Principe en afleiding der formules	47
B. Uitvoering	54
IV. BEREIDING EN KARAKTERISERING DER POLYZUREN	66
A. Algemeen	66
B. Polyacrylzuur	68
C. Polymethacrylzuur	70
V. METINGEN	74
A. Bereiding der oplossingen	74
B. Polyacrylzuur	75
C. Polymethacrylzuur	85
VI. BESPREKING DER RESULTATEN	99
SUMMARY	107

INHOUD

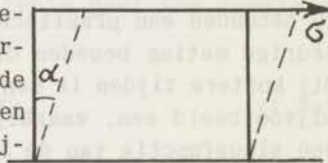
1	I. INLEIDING	1
18	II. THEORIE	18
19	A. Reductie van de maxima-transporttheorie	19
20	B. Verhousde oplossingen: de theorie van Houty	20
25	C. Afschaling van polymerisaties	25
27	D. Gemiddelde oplossingen	27
47	III. EXPERIMENT	47
47	A. Principe en afleiding der formules	47
51	B. Discussie	51
62	IV. VERHOUDING EN KANTELINGEN DER POLYMEREN	62
62	A. Algemeen	62
63	B. Polymerisatie	63
70	C. Polymerisatie	70
74	V. BEMERKINGEN	74
74	A. Het belang van de theorie van Houty	74
75	B. De afleiding van de theorie van Houty	75
76	C. De afleiding van de theorie van Houty	76
77	D. De afleiding van de theorie van Houty	77
78	E. De afleiding van de theorie van Houty	78
79	F. De afleiding van de theorie van Houty	79
80	G. De afleiding van de theorie van Houty	80
81	H. De afleiding van de theorie van Houty	81
82	I. De afleiding van de theorie van Houty	82
83	J. De afleiding van de theorie van Houty	83
84	K. De afleiding van de theorie van Houty	84
85	L. De afleiding van de theorie van Houty	85
86	M. De afleiding van de theorie van Houty	86
87	N. De afleiding van de theorie van Houty	87
88	O. De afleiding van de theorie van Houty	88
89	P. De afleiding van de theorie van Houty	89
90	Q. De afleiding van de theorie van Houty	90
91	R. De afleiding van de theorie van Houty	91
92	S. De afleiding van de theorie van Houty	92
93	T. De afleiding van de theorie van Houty	93
94	U. De afleiding van de theorie van Houty	94
95	V. De afleiding van de theorie van Houty	95
96	W. De afleiding van de theorie van Houty	96
97	X. De afleiding van de theorie van Houty	97
98	Y. De afleiding van de theorie van Houty	98
99	Z. De afleiding van de theorie van Houty	99

I INLEIDING

Een lichaam, waarop krachten worden uitgeoefend, zal in het algemeen naast een verandering in translatie of rotatie ook een vormverandering ondergaan. Uit onderzoekingen betreffende deze vormveranderingen heeft zich een tak van wetenschap ontwikkeld: de reologie. Hoewel haar naam doet vermoeden, dat zij zich uitsluitend met het verschijnsel stroming zou bezighouden, wordt het verband tussen kracht en deformatie in algemene zin tot haar studieobject gerekend.

Voor zuiver elastische materialen is de deformatie evenredig aan de kracht, die haar veroorzaakt (wet van Hooke). Zelfs waar zo'n evenredigheid alleen bij zeer kleine deformaties aanwezig is, kan door een geschikte keuze van het experiment een ruimere geldigheid van de lineaire relatie worden verondersteld. Zo leidt de statistische theorie der rubberelasticiteit in het algemeen slechts dan tot een evenredigheid tussen kracht en deformatie, wanneer deze zeer klein zijn; bij eenvoudige afschuiving echter wordt zij ook voor grotere deformatie gevonden [1].

In dit bijzondere geval heeft men te maken met een kracht, liggend in en werkzaam op het bovenvlak van een rechthoekig blok, die dit blok zodanig deformeert, dat elk vlak, dat loodrecht op de kracht staat, over een hoek α wordt gedraaid (figuur I.1). De (constante) verhouding tussen de afschuifspanning σ (de afschuifkracht per oppervlakte-eenheid) en de afschuiving $\gamma = \text{tga}$ wordt nu de glijdingsmodulus (*shear modulus*) G genoemd:



Figuur I.1

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (\text{I.1})$$

In het algemeen echter is de verhouding tussen de afschuifspanning en de afschuiving geen constante, maar een functie van de tijd. Voor zuiver viskeuze of Newtonse vloeistoffen bijvoorbeeld, is de afschuifspanning evenredig aan de snelheid van de afschuiving:

$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} \quad (\text{I.2})$$

De evenredigheidsconstante η wordt de viscositeit van de vloeistof genoemd.

Alleen in bijzondere gevallen kan het mechanisch gedrag van een stof door (I.1) of door (I.2) worden weergegeven. In meer algemene gevallen zal de op een lichaam werkende kracht zowel een deformatie als een deformatieverandering teweegbrengen. De materialen waaruit dergelijke lichamen bestaan noemt men visco-elastisch, dat wil zeggen dat zowel een elastisch als een viskeus aspect aanwezig is. Voor kleine krachten en deformaties bestaat vaak nog wel een lineaire relatie tussen krachten en deformaties.

De parameters, waarmede de tijd-afhankelijke betrekking tussen de afschuifspanning en de afschuiving is te beschrijven, worden gekozen aan de hand van het type experiment. Houdt men hierin de afschuifspanning constant, dan kan het gedrag van de stof worden uitgedrukt in een kruipfunctie:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma}$$

Wordt daarentegen de afschuiving constant gehouden, dan is het verloop van de afschuifspanning met de tijd te beschrijven door de spanningsrelatiemodulus

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma}$$

Voor de duur van deze soort experimenten wordt bij omstreeks 10 seconden een praktische begrenzing gevormd, doordat een nauwkeurige meting beneden die grens moeilijk te verwezenlijken is. Bij kortere tijden is men aangewezen op een ander type experiment, bijvoorbeeld een, waarbij de afschuifspanning of de afschuiving een sinusfunctie van de tijd is. De karakteristieke tijd van het experiment is hier de reciproke waarde van de vibratiefrequentie. Door deze te variëren (wat zelfs met één apparaat in ruime mate is te verwezenlijken) kan men de visco-elastische eigenschappen over een groot deel van de tijdschaal bepalen. Geeft men de frequentie in radialen per seconde (ω), dan kan men de afschuiving schrijven als

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (\text{I.3})$$

In de stationaire toestand is dan de afschuifspanning:

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \\ &= \sigma_0 (\sin \omega t \cos \delta + \cos \omega t \sin \delta)\end{aligned}\quad (I.4)$$

waarin σ_0 en γ_0 de amplitudes van de afschuifspanning resp. de afschuiving voorstellen.

De afschuifspanning is dus een hoek δ , de zogenaamde verlieshoek op de afschuiving voor. Zij is te splitsen in twee termen, één is in fase met de afschuiving en de andere is $\frac{\pi}{2}$ radialen vóór (uit fase). De verhouding tussen de amplitude van het in-fase-deel en de amplitude van de afschuiving wordt de opslagmodulus bij afschuiving (*storage shear modulus*) G' genoemd:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (I.5a)$$

De verhouding tussen de amplitude van het uit-fase-deel en de amplitude van de afschuiving heet de verliesmodulus bij afschuiving (*loss shear modulus*) G''

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (I.5b)$$

De aanduidingen "opslag" en "verlies" duiden op de wijze van energieomzetting tijdens een vibratieperiode [2].

Vaak wordt de complexe schrijfwijze gevolgd, waarin bepaalde afleidingen eenvoudiger verlopen. Hierin worden de afschuiving en de afschuifspanning aangeduid als het reële deel van complexe tijdfuncties:

$$\gamma^* = \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (I.3a)$$

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)] \quad (I.4a)$$

Naar analogie van (I.1) kan nu een complexe modulus bij afschuiving worden gedefinieerd:

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} \quad (I.6)$$

waarin

$$G^* = G' + i G'' \quad (I.7)$$

De zgn. dynamische moduli bij afschuiving G' en G'' blijken voor vloeistoffen op eenvoudige wijze van de frequentie af te hangen, wanneer deze laag is : G' is dan evenredig aan ω^2 en nadert dus tot nul, G'' blijkt eveneens tot nul te naderen, maar evenredig aan ω . Dit laatste komt overeen met het gedrag van een Newtonse vloeistof; uit (I.2) volgt immers hiervoor met (I.3a), (I.6) en (I.7):

$$G'' = \omega\eta \quad (\text{I.8})$$

reden waarom het begrip dynamische viscositeit is ingevoerd:

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (\text{I.9})$$

Aldus is

$$\eta = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} \quad (\text{I.10})$$

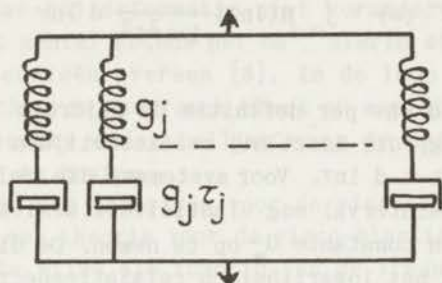
Extrapolatie van η' naar frequentie nul levert dus bij lineair visco-elastische vloeistoffen de stationaire stroming-viscositeit op. Kortheidshalve zal deze voortaan zonder meer de viscositeit worden genoemd; om dezelfde reden zal wat betreft de moduli de aanduiding "bij afschuiving" worden weggelaten.

Wordt door de dynamische moduli de afschuifspanning als functie van de afschuiving gegeven, omgekeerd kan de afschuiving als functie van de afschuifspanning worden beschreven met behulp van de dynamische afschuifbaarheden (*compliances*) J' en J'' . De betrekking tussen de complexe afschuifbaarheid $J^* = J' - iJ''$ en G^* is:

$$J^* = \frac{\gamma^*}{\sigma^*} = \frac{1}{G^*} \quad (\text{I.11})$$

In de vorige eeuw heeft men getracht het visco-elastische gedrag aanschouwelijk te maken met behulp van een mechanisch model. Hiertoe werden denkbeeldige schakelingen gevormd uit zuigers en veren op een zodanige wijze, dat het mechanisch gedrag van het model overeenkwam met het waargenomen visco-elastische gedrag. Voor de elasticiteit werd een parallel gezien bij de veer, terwijl de viscositeit is terug te vinden in de wrijving van de zuiger. Inderdaad is nu in principe elk visco-elastisch gedrag te demonstreren met een geschikte schakeling, maar vrijwel nooit kan

deze eenvoudig worden gehouden. Een veel gebruikt type is het generaliseerde Maxwell-model; dit bestaat uit een reeks parallel geschakelde z.g. Maxwell-elementen, die elk weer zijn samengesteld uit een zuiger en een veer in serie (figuur I.2)



Figuur I.2

Ieder van deze Maxwell-elementen heeft een karakteristieke verhouding τ tussen de wrijvingsfactor van de zuiger en de veerconstante (dus tussen de viskeuze en elastische parameter). De betekenis ervan wordt duidelijk, als men voor een systeem, dat bestaat uit één Maxwell-element, de dynamische moduli als functie van de frequentie ω berekent: Bij een zodanige frequentie dat $\omega\tau = 1$ bereikt G' zijn halfwaarde (de helft van zijn waarde voor $\omega \rightarrow \infty$) en G'' doorloopt zijn maximum. De tijd van het experiment blijkt dan "kritisch" voor het volgen van de zuiger op de kracht. Vandaar ook dat τ de relaxatietijd van het element wordt genoemd.

Kent men nu aan het j^e Maxwell-element een elastische constante g_j en een relaxatietijd τ_j toe, dan zijn de dynamische moduli in het generaliseerde model:

$$G'(\omega) = \sum_j g_j \frac{\omega^2 \tau_j^2}{1 + \omega^2 \tau_j^2} \quad (\text{I.12a})$$

$$G''(\omega) = \sum_j g_j \frac{\omega \tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2} \quad (\text{I.12b})$$

Men kan nu nog alle elastische constanten g_j even groot kiezen; dit vindt alleen zijn weerslag in de waarden van τ_j als functie van j .

Liggen de relaxatietijden dicht opeen, dan kunnen de somma-

ties worden vervangen door integraties:

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln\tau) \frac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} d \ln\tau \quad (\text{I. 13a})$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln\tau) \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} d \ln\tau \quad (\text{I. 13b})$$

waarin nu $H(\ln\tau) d \ln\tau$ per definitie de bijdrage is aan de elastische constante g , die hoort bij relaxatietijden met logaritmen tussen $\ln\tau$ en $\ln\tau + d \ln\tau$. Voor systemen, die zelfs bij een oneindig groot tijdsinterval nog elasticiteit bezitten, is het nodig in (I.13a) nog een constante G_e op te nemen. De distributie functie $H(\ln\tau)$ wordt het logaritmisch relaxatiespectrum genoemd.

Hoewel het hanteren van een mechanisch model louter een formalisme is, kan het dienstig zijn als uitdrukkingmiddel voor de resultaten van moleculaire theorieën.

Het visco-elastische gedrag van een stof wordt in hoge mate bepaald door zijn structuur. Met name is dit het geval bij systemen, waarin de moleculen groot zijn. Vandaar ook, dat de viscositeit een der eerste eigenschappen was, die in de fysica der polymeren ter sprake kwamen. Voor verdunde oplossingen bleek een min of meer eenvoudig verband aanwezig met de lengte van het molecuul, hetgeen een methode opleverde ter bepaling van het moleculairgewicht.

De viscositeit van onverdunde (vloeibare) polymeren en ook van geconcentreerde oplossingen hangt echter op merkwaardige wijze af van het moleculairgewicht M [3] [4]. Terwijl bij lage M de viscositeit ongeveer hieraan evenredig is, blijkt zij bij kleine deformatiesnelheden boven een zeker moleculairgewicht (M_c) abrupt evenredig te worden met $M^{3,4}$. Deze overgang wordt toegeschreven aan verknoping of associatie van de polymeermoleculen [5]. Het systeem kan dan worden beschouwd als een verzameling van in klonten gegroepede moleculen [6] of als een netwerk [7].

Een polymeer, waarvan de moleculen onderling zijn verbonden tot een stabiel netwerk, wordt gekenmerkt door permanente elastische eigenschappen. Dit wil zeggen, dat zelfs bij oneindig lange tijden of bij een frequentie nul een eindige verhouding tussen kracht en deformatie bestaat. De kracht, nodig om een eindige deformatie te handhaven, wordt in hoofdzaak bepaald door het aantal

knooppunten en het aantal ketens per cm^3 . Hier en in het vervolg wordt onder een knooppunt verstaan een punt, waar twee moleculen met elkaar zijn verbonden (waarbij wordt afgezien van de aard van de binding); een keten wordt dan gedefinieerd als het gedeelte van een molecuul, begrensd door twee opeenvolgende knooppunten. Wanneer het volume bij deformatie niet verandert, is de kracht evenredig met het aantal ketens per cm^3 ; hierin stemmen overigens uiteenlopende theorieën overeen [8]. In de loop van het in dit proefschrift beschreven onderzoek bleek er aanleiding te zijn om een algemeen gemaakte onderstelling over de deformatie van de knooppunten nader te bezien.

In onderscheid met theorieën voor de viscositeit of de elasticiteit behoort een theorie voor de visco-elastische eigenschappen deze op juiste wijze als functie van de frequentie te kunnen geven. Bij polymeren is de frequentie-afhankelijkheid van deze eigenschappen in het algemeen niet eenvoudig. Zet men hier bijvoorbeeld de dynamische moduli uit tegen de frequentie (wat in verband met de aard van de betrekking steeds logaritmisch wordt gedaan), dan blijkt dat de grafiek wat betreft de frequentie-afhankelijkheid uit een aantal stukken is samengesteld [9]. Op het verloop van elk van deze stukken drukt een bepaald soort bewegingsmogelijkheid der moleculen haar stempel:

Heeft men te maken met systemen zonder permanente intermoleculaire verbindingen, dan naderen met afnemende frequentie beide moduli tot nul. Tussen G' en G'' enerzijds en ω anderzijds bestaat als regel een kwadratisch resp. lineair verband. Het polymeer gedraagt zich bij lage frequentie als een vloeistof; men spreekt daarom van het vloeigebied. Hierin is verplaatsing van het gehele molecuul ten opzichte van zijn omgeving mogelijk.

Zijn daarentegen in het polymeer zoveel permanente intermoleculaire verbindingen aanwezig, dat van een netwerkstructuur sprake is, dan blijkt de opslagmodulus in een groot frequentiegebied, dat zich uitstrekt tot een frequentie nul, vrijwel constant. Een dergelijk gebied kan ook bestaan bij systemen met tijdelijke intermoleculaire verbindingen (bijvoorbeeld gevormd door waterstofbruggen of verstrengelingen), maar is dan aan de laagfrequentie kant begrensd door het vloeigebied. Wegens de hier bestaande overeenkomst in elastische eigenschappen met ge vulcaniseerde rubber wordt dit gebied van constante opslagmodulus (vaak omstreeks 10^6 dyne/ cm^2) het rubbergebied genoemd. Gecoördineerde bewegingen van molecuuldelen, tezamen niet groter dan de ketenlengte tussen

opeenvolgende knooppunten, zullen gemakkelijker verlopen dan bewegingen met een grotere uitgestrektheid. In de laatste immers zijn noodzakelijkerwijs knooppunten betrokken, die door hun koppeling aan het netwerk minder vrij zijn.

Bij toenemende frequentie wordt het eerst voor de lange, later ook voor de kortere molecuulstukken steeds moeilijker hun conformatie tijdig aan te passen. Dit manifesteert zich in de stijging van de opslagmodulus tot een tweede plateau wordt bereikt ($10^{10} - 10^{12}$ dyne/cm²), waarin alleen kleine veranderingen in valentiehoeken en afstanden mogelijk zijn.

In de "plateaugebieden", waar de opslagmodulus vrijwel onafhankelijk is van de frequentie, heeft de verliesmodulus een minimum; in de "overgangsgebieden", waar bepaalde bewegingsprocessen bij toenemende frequentie met een vertraging worden uitgevoerd alvorens te worden ingevroren, stijgen beide dynamische moduli.

Bij een verdunde polymeeroplossing zal geen netwerkstructuur kunnen opgebouwd zijn; het vloeigebied zal dus zonder onderbreking overgaan in het gebied met hoge opslagmodulus. Verhoogt men de concentratie, dan zal een plateau in de opslagmodulus en een minimum in de verliesmodulus optreden, indien voldoende duurzame intermoleculaire contacten ontstaan.

De eerste theorieën voor het visco-elastische gedrag van polymeren zijn behandelingen van een één-molekuul-probleem. Zij pretenderen alleen te gelden voor verdunde oplossingen in het vloeigebied [10] [11] [12] [13] of voor netwerken, waarbij een bijzondere onderstelling over de kracht op de knooppunten is gemaakt [12]. De resultaten van bovenvermelde theorieën kunnen worden gepresenteerd door middel van uitdrukkingen voor de dynamische moduli of slapheden, die als functie van de frequentie worden gegeven. Meestal treedt hierin een parameter op, die reenschap geeft van de wrijving van het molecuul met zijn omgeving. Mits men deze parameter aan één experimentele waarde (bijv. aan de viscositeit) aanpast, blijkt de theorie voor geconcentreerde oplossingen en onverdunde vloeibare polymeren niet minder goed te voldoen dan voor verdunde polymeren [14], behalve bij polymeren met een hoog moleculairgewicht. Hier treedt namelijk het rubbergebied op, waarvan de theorieën voor verdunde oplossingen geen verklaring kunnen geven.

Ferry, Landel en Williams [15] hebben met behoud van de één-molekuul-behandeling het verloop van de dynamische moduli in het vloeï- en rubbergebied beschreven door gebruik te maken van twee

wrijvingscoëfficiënten in plaats van één, die zullen gelden voor bewegingen over molecuulstukken boven resp. beneden een bepaalde lengte. Deze kritische lengte hangt ten nauwste samen met de ketenlengte tussen twee naburige knooppunten, die weer direct verband houdt met de kritische waarde M_c in de viscositeits-moleculairgewicht-relatie. Het tijdelijk karakter van de intermoleculaire verbindingen wordt hier weergegeven door een grotere wrijvingscoëfficiënt.

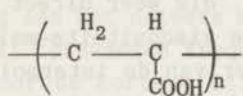
Bueche [16] berekent de afschuifbaarheid van het polymeersysteem door sommatie van de afschuifbaarheden van een netwerk en van een niet-verknoopt polymeer, de laatste kent hij dan een grotere wrijvingscoëfficiënt toe. In een vorig artikel [12] waren door hem beide componenten berekend. Beide afschuifbaarheden beantwoorden volgens Gross [17] aan eenvoudige mechanische modellen; de sommatie door Bueche komt dan neer op een serieschakeling van deze modellen. Marvin [18] gebruikt een model, dat hier veel op lijkt; het door hem berekende visco-elastische gedrag is in redelijke overeenstemming met het experiment.

Dat de bewegingen van verbonden moleculen gekoppeld zijn, wordt door de tot dusverre genoemde theorieën genegeerd. Takamura [19] brengt deze koppeling in rekening bij oplossingen, waarin hij klonten met een netwerkstructuur aanneemt. Op deze manier kan hij afwijkingen in het hoogfrequente deel van het vloeigebied verklaren.

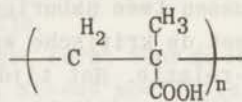
In dit proefschrift zal worden aangetoond, hoe de theorie van Rouse [11] - gegeven voor verdunde oplossingen - kan worden uitgebreid, zodat zij van toepassing is op polymeer-netwerken. Om deze reden zal deze theorie in het volgende hoofdstuk nader worden besproken.

Als eerste synthetische macromoleculen, die op hun visco-elastische eigenschappen werden onderzocht, waren om een begrijpelijke reden de niet-ioniseerbare polymeren gekozen. De aanwezigheid van ioniseerbare groepen aan een polymeer kan immers op de mechanische eigenschappen ervan grote invloed hebben. Bewijs hiervan is bijvoorbeeld de sterke stijging in viscositeit van een verdunde polyzuuroplossing in water, wanneer men deze gaat neutraliseren [12]. Sterke expansie van de kluwenmoleculen tot een staafvorm wordt hiervan als oorzaak gezien. Welke invloed neutralisatie heeft op het visco-elastische gedrag van meer geconcentreerde oplossingen werd voor verschillende moleculairgewichten,

temperaturen en concentraties in het hier beschreven onderzoek nagegaan bij twee polycarbonzuren:



Polyacrylzuur
(*Polyacrylic acid; P.A.A.*)



Polymethacrylzuur
(*Polymethacrylic acid; P.M.A.*)

Het laatste onderscheidt zich van het eerste door een veel meer starre keten. In tegenspraak hiermee schijnt de waarneming van Silberberg, Eliassaf en Katchalsky, dat het statistisch ketenelement van polyacrylzuur ongeveer tweemaal zo lang is als dat van polymethacrylzuur. Een verklaring zoeken zij in de vorming van intramoleculaire waterstofbruggen, die bij P.M.A. sterker of in een groter aantal aanwezig zouden zijn dan bij P.A.A. [21]. Bij meer geconcentreerde oplossingen moet in dit geval het accent liggen op de intermoleculaire waterstofbruggen, wat kan blijken uit de visco-elastische eigenschappen. Inderdaad is geconstateerd, dat de viscositeit van P.M.A. in water sterk toeneemt met de concentratie, wanneer deze een bepaalde waarde overschrijdt [22]. Ook is een verschijnsel waargenomen, dat met negatieve thixotropie kan worden aangeduid [23]. In een later onderzoek [24] zijn de dynamische moduli van geconcentreerde P.M.A.-oplossingen in water gemeten als functie van de temperatuur, de concentratie en het moleculairgewicht, echter bij slechts één frequentie; deze frequentie werd bepaald door de grootte van de opslagmoduli en varieerde van 0,2 tot 5 Herz.

Dit proefschrift beschrijft een soortgelijk onderzoek, waarin nu echter ook de frequentie en de neutralisatiegraad als parameters zijn beschouwd. De metingen zijn uitgevoerd in een frequentiegebied, liggend tussen 10^{-3} en 10 Herz.

Literatuur

1. L.R.G. Treloar, "The physics of rubber elasticity", (Oxford Univ. Press. 1958), 88.
2. A.J. Staverman en F. Schwarzl in H.A. Stuart, "Die Physik der Hochpolymeren", (Springer-Verlag, 1956) 4, 25.
3. T.G. Fox en S. Loshaek, J.Appl.Phys. 26 (1955), 1080.
4. R.S. Porter en J.F. Johnson, J.Polymer Sci. 50 (1961), 379.
5. F. Bueche, J.Chem.Phys. 20 (1952), 1959; 25 (1956), 599.
6. N. Hirai, J.Polymer Sci. 39 (1959), 435.
7. A.S. Lodge, Trans.Far.Soc. 52 (1956), 120.
8. A.J. Staverman in S. Flügge, "Handbuch der Physik" (Springer-Verlag, 1962) 13, 435.
9. J.D. Ferry, "Viscoelastic properties of polymers" (John Wiley & Sons, 1961), 30.
10. J.G. Kirkwood, Rec.Trav.Chim. 68 (1949), 649.
11. P.E. Rouse, J.Chem.Phys. 21 (1953), 1272.
12. F. Bueche, J.Chem.Phys. 22 (1954), 603.
13. B.H. Zimm, J.Chem.Phys. 24 (1956), 269.
14. J.D. Ferry, M.L. Williams en D.M. Stern, J.Phys.Chem. 58 (1954), 987.
15. J.D. Ferry, R.F. Landel en M.L. Williams, J.Appl.Phys. 26 (1955), 359.
16. F. Bueche, J.Appl.Phys. 26 (1955), 738.
17. B. Gross, J.Polymer Sci. 20 (1956), 123.
18. R.S. Marvin in J.T. Bergen, "Viscoelasticity", (Acad.Press N.Y-L. 1960), 27.
19. T. Takemura, J.Polymer Sci. 28 (1958), 185.
20. A. Katchalsky en H. Eisenberg, J.Polymer Sci 6 (1951), 145.
21. A. Silberberg, J. Eliassaf en A. Katchalsky, J.Polymer Sci 23 (1957), 259.
22. Y.S. Lipatov, P.I. Zubov en E.A. Andryushenko, Kolloidn.Zn.21 (1959), 598.
23. J. Eliassaf, A. Silberberg en A. Katchalsky, Nature 176 (1955), 1119.
24. J. Eliassaf en A. Silberberg, Polymer 3 (1962), 555.

II THEORIE

A. Reductie van modulus-frequentie-grafieken

Hoewel de dynamische moduli van een polymeeroplossing als regel afhankelijk zijn van allerlei factoren, is het vaak mogelijk verschillende modulus-frequentiekrommen tot één enkele te herleiden. In het reductieschema volgens Ferry [1] worden hiertoe aan de hand van het gegeneraliseerde Maxwell-model of van het relaxatie-spectrum de volgende onderstellingen gemaakt:

- a) De bijdrage die het polymeer levert aan de moduli is evenredig met de absolute temperatuur. Dit komt er op neer, dat de verandering in vrije energie bij deformatie geheel op rekening wordt gebracht van entropieafname.
- b) De bijdrage die het polymeer levert aan de moduli is evenredig met het aantal polymeermoleculen per volume-eenheid (n). Zij wordt dus verondersteld gelijk te zijn aan de som van de bijdragen der afzonderlijke moleculen. Eventuele wisselwerking tussen verschillende moleculen komt alleen tot uitdrukking in de relaxatietijden.

Gebruik makend van deze onderstellingen kan men de moduli reduceren tot dimensieloze grootheden

$$G'_R(\omega) = \frac{G'(\omega)}{nkT} = G' \frac{M}{cRT} ; G''_R(\omega) = \frac{G''(\omega)}{nkT} = G'' \frac{M}{cRT} \quad (\text{II.1})$$

waarin M het moleculair gewicht en de c de concentratie van het polymeer is. Op deze manier worden de gereduceerde moduli gelijk aan het aantal malen kT dat gemiddeld per molecule aan de moduli wordt bijgedragen.

Hiermee is nog niets gezegd over de relaxatietijden τ . Daarvoor is nu aangenomen, dat alle op gelijke wijze afhankelijk zijn van

- c) de temperatuur (T)
- d) de concentratie (c)

Men kan deze afhankelijkheid nog uitbreiden tot

e) het moleculairgewicht (M)

en voor polyelektrolieten tot

f) de neutralisatiegraad (α)

De fysische betekenis van deze onderstellingen is, dat de bewegingen van ieder molecuul kunnen worden beschreven als een aantal processen, die allen op dezelfde wijze van een der genoemde parameters afhangen.

De onderstellingen c) en f) kunnen worden samengevoegd in

$$\tau_j = a_{T,c,M,\alpha} \tau_j^0 \quad (\text{II.2})$$

waarin τ_j^0 onafhankelijk is van T, c, M en α . Worden nu de volgens (II.1) gereduceerde moduli bij verschillende temperaturen, concentraties, moleculairgewichten en neutralisatiegraden logaritmisch uitgezet tegen de frequentie, dan kan men de krommen laten samenvallen door een verschuiving $a_{T,c,M,\alpha}$ langs de frequentie-as toe te passen.

Deze verschuivingsfactor is uit te drukken in de viscositeit:

$$a_{T,c,M,\alpha} = \eta_{T,c,M,\alpha} \cdot (nkT \sum_j \tau_j^0)^{-1} \quad (\text{II.3})$$

hetgeen volgt uit (II.2), (I.10) en (I.13). Kiest men nu als gereduceerde frequentie de dimensieloze grootheid

$$\omega_R = \omega \cdot a_{T,c,M,\alpha} \cdot \frac{\sum_j \tau_j^0}{j} = \frac{\omega}{nkT} \cdot \eta_{T,c,M,\alpha} \quad (\text{II.4})$$

dan zal bij geldigheid van de veronderstellingen a) - f) voor verschillende temperaturen, concentraties, moleculairgewichten en neutralisatiegraden eenzelfde gereduceerde modulus-gereduceerde frequentiekromme worden verkregen.

Volledigheidshalve moet worden opgemerkt, dat in feite moet worden gecorrigeerd voor de kleine bijdrage, die het oplosmiddel aan de moduli levert. Deze correctie is te verwaarlozen, behalve bij verdunde oplossingen, waar zij neer komt op vermindering van de verliesmodulus met $\eta_0 \omega$, waarin η_0 de viscositeit van het (Newtonse) oplosmiddel voorstelt.

Bij vloeistoffen wordt inplaats van G_R dikwijls uitgezet (eveneens tegen ω_R) de gereduceerde viscositeit, die bij lage frequentie een limietwaarde 1 heeft:

$$\eta_R = \frac{\eta' - \eta_0}{\eta - \eta_0} \quad (\text{II.5})$$

B. Verdunde oplossingen: De theorie van Rouse [2]

Deze theorie is er een voorbeeld van, hoe de normaal-coördinaten-methode kan worden toegepast bij systemen, die uit lange moleculen bestaan. Door een verdeling van de polymere moleculen in N submoleculen met een gelijk aantal monomere eenheden kan de conformatie van het molecuul worden beschreven in een 3 N -dimensionaal coördinatenstelsel door het representatieve punt $(x_1, x_2, \dots, x_N, y_1, y_2, \dots, y_N, z_1, z_2, \dots, z_N)$. Hierin geven x_j , y_j en z_j de plaats van het eindpunt van het j^{e} submolecuul ten opzichte van zijn beginpunt en dus ten opzichte van het eindpunt van het $(j-1)^{\text{e}}$ submolecuul. De submoleculen moeten daarbij minstens zo lang zijn, dat in de evenwichtstoestand de afstanden tussen hun begin- en eindpunten gedistribueerd zijn volgens een Gauss-functie. Voorts wordt aangenomen, dat de waarschijnlijkheid, dat het representatieve punt van een molecuul in het volume-element $d\phi_i$ tussen x_i en $x_i + dx_i$, y_i en $y_i + dy_i$, z_i en $z_i + dz_i, \dots, z_N$ en $z_N + dz_N$ ligt, evenredig is aan het aantal hierbij mogelijke conformaties van het molecuul in $d\phi_i$.

Wanneer door een uitwendige oorzaak - bijvoorbeeld een snelheidsgradiënt - de evenwichtsverdeling der conformaties van het molecuul wordt verstoord, zal deze verandering ten dele worden gecompenseerd tengevolge van het streven van de gemiddelde thermodynamische potentiaal μ naar een minimum. Hierdoor ontstaat dan een z.g. conformatie-diffusie der representatieve punten (x_1, \dots, z_N) . Een x -component van de snelheid van deze diffusie $(x_j)_D$ zal niet alleen bepaald worden door $\partial\mu/\partial x_j$: Een verandering in x_j kan nl. gerealiseerd worden doordat òf het eindpunt van het $(j-1)^{\text{e}}$ molecuul òf dat van het j^{e} molecuul in de x -richting beweegt. In het eerste geval is de snelheid van het representatieve punt langs de x_j -coördinaat $-B_{j-1}(\partial\mu/\partial x_j - \partial\mu/\partial x_{j-1})$, in het tweede geval $-B_j(\partial\mu/\partial x_j - \partial\mu/\partial x_{j+1})$. De evenredigheidsconstante B_j karakteriseert hierbij de mobiliteit van het eindpunt van het submolecuul; zij is omgekeerd evenredig met de wrijving die het in de beweging betrokken deel van de molecuul - 2 submoleculen lang - van de omgeving ondervindt.

Rouse kent aan alle submolecuul-eindpunten dezelfde waarde B toe; het is echter beter om aan het beginpunt van het eerste en het eindpunt van het laatste submolecuul een tweemaal zo grote mobiliteit toe te kennen, daar immers een beweging van deze punten op slechts één submolecuul doorwerkt. Overigens is deze verbetering bij grote waarden van N van geen belang.

Behalve voor het begin- en eindpunt van het molecuul geldt dan:

$$(\dot{x}_j)_D = -B \left(-\frac{\partial \mu}{\partial x_{j-1}} + 2\frac{\partial \mu}{\partial x_j} - \frac{\partial \mu}{\partial x_{j+1}} \right) \quad (\text{II.6})$$

De diffusiesnelheden in de x-richtingen kunnen worden verwerkt in

$$(\dot{x})_D = -BA \{ \nabla_x \mu \} \quad (\text{II.7})$$

waarin

$$\dot{x} = \{ \dot{x}_1, \dot{x}_2, \dots, \dot{x}_N \}$$

$$\nabla_x \mu = \left\{ \frac{\partial \mu}{\partial x_1}, \frac{\partial \mu}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial \mu}{\partial x_N} \right\}$$

en A een vierkante matrix van de orde N is:

$$A = \begin{pmatrix} 3 & -1 & 0 & \cdot & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & \cdot & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & \cdot & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & 0 & -1 & 3 \end{pmatrix}$$

Analoge vergelijkingen gelden voor \dot{y} en \dot{z} .

Voor een verdere behandeling wordt het stelsel onderworpen aan een lineaire transformatie naar een zodanig stelsel ($u_p v_p w_p$), dat \dot{u}_p alleen van $\partial \mu / \partial u_p$ afhangt:

$$(\dot{u}_p)_D = -B \lambda_p \frac{\partial \mu}{\partial u_p} \quad (\text{II.8})$$

Dit eist oplossing van de vergelijking

$$\begin{vmatrix} 3-\lambda & -1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ -1 & 2-\lambda & -1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -1 & 2-\lambda & -1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & -1 & 3-\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{II.9})$$

waaruit volgt:

$$\lambda_p = 4 \sin^2 (p\pi/2N) \quad (\text{II.10})$$

Rouse veronderstelt nu, dat een stromingsveld $\dot{\gamma}$ de dichtheid ρ van het aantal representatieve punten in een volume-element $d\phi_1$ - die een exponentiële functie is van het kwadraat der coördinaten - doet toenemen met een factor $(1 + \dot{\gamma}f)$; de thermodynamische potentiaal van een molecuul wordt dan $kT\dot{\gamma}f$ groter. De factor f hangt af van de $3N$ coördinaten en kan worden gevonden uit oplossing van de continuïteitsvergelijking voor de representatieve punten:

$$\dot{\rho} = -\text{div} (\rho\mathbf{V}) \quad (\text{II.11})$$

Aangenomen wordt hierbij, dat de snelheid van die punten de som is van de snelheden van het stromingsveld en van de conformatie-diffusie, welke laatste gegeven is door (II.8). Gevonden wordt bij een sinusvormige deformatie met een frequentie ω :

$$f = \frac{3}{\langle r_s^2 \rangle} \sum_p \frac{u_p w_p}{\tau_p^{-1} + i\omega} \quad (\text{II.12})$$

waarin $\langle r_s^2 \rangle$ het gemiddelde kwadraat van de afstand tussen begin- en eindpunt van een submolecuul is en

$$\tau_p = \frac{\langle r_s^2 \rangle}{6BkT\lambda_p} \quad (\text{II.13})$$

De dynamische moduli worden tenslotte berekend uit de gemiddelde arbeid, die per molecuul per eenheid van tijd wordt verricht, wanneer het representatief punt zich beweegt met de snel-

heid van de omringende vloeistof. Deze arbeid wordt gegeven door het scalair product van de snelheid van de vloeistof en de gradiënt van de thermodynamische potentiaal. Met behulp van (II.12) kan deze in de coördinaten worden uitgedrukt. Uiteindelijk wordt gevonden

$$G'_R = \frac{G'}{nkT} = \sum_p \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad \text{en} \quad G''_R = \frac{G'' - \eta_0 \omega}{nkT} = \sum_p \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (\text{II.14})$$

Het visco-elastische gedrag van verdunde polymeer-oplossingen kan dus worden beschreven door een gegeneraliseerd Maxwell-model, waarvan alle elastische constanten g_j gelijk zijn aan nkT , terwijl de relaxatie-tijden gegeven zijn door (II.13).

Voor $p/N \ll 1$ kan in (II.10) de sinus worden vervangen door zijn argument, waardoor

$$\tau_p = \frac{\langle r_s^2 \rangle N^2}{6\pi^2 BkT p^2} = \frac{\tau_1}{p^2} \quad (\text{II.15})$$

De relaxatietijden, waarbij deze benadering niet meer geoorloofd is ($p/N > 0,2$), hebben betrekking op bewegingswijzen van delen van het molecuul, die niet veel groter zijn dan enkele submoleculen. Hier wordt ook de grens van de geldigheid der theorie benaderd; bewegingen van kleinere stukken dan het submolecuul zijn immers buiten beschouwing gelaten.

Indien men mag aannemen, dat de reciproke waarde van de mobiliteit B gelijk is aan Zf_0/N (waarin Z de polymerisatiegraad en f_0 de monomere wrijvings-coëfficiënt voorstelt), kan men aantonen dat de keuze van de lengte van het submolecuul geen invloed heeft op de lange relaxatietijden. Daar $N \langle r_s^2 \rangle$ gelijk is aan gemiddeld kwadraat van de molecuul-eindpuntsafstand $\langle r^2 \rangle$, kan (II.15) worden geschreven als:

$$\tau_p = \frac{\langle r^2 \rangle z f_0}{6\pi^2 kT p^2} \quad (\text{II.16})$$

waarin geen factoren meer voorkomen, die afhangen van de grootte van het submolecuul.

Volgens (II.14) en (II.15) kunnen de dynamische moduli worden gegeven als functie van $\omega\tau$. Daar uit het limietgeval $\omega \rightarrow 0$ wordt gevonden

$$\tau_1 = \frac{6(\eta - \eta_0)}{\pi^2 nkT} \quad (\text{II.17})$$

is $\omega\tau$, — afgezien van een factor $6/\pi^2$ — gelijk aan de gereduceerde frequentie uit (II.4).

Bij hoge frequenties ($\omega\tau_1 \gg 1$) worden de moduli bepaald door de termen in (II.14) met grote waarden van p . Men kan dan de sommaties vervangen door integraties vanaf een kleine waarde p_0 tot ∞ en vindt:

$$G'_R = \frac{\pi}{2\sqrt{2}} (\omega\tau_1)^{1/2} - p_0 \quad \text{en} \quad G''_R = \frac{\pi}{2\sqrt{2}} (\omega\tau_1)^{1/2} - \frac{p_0^3}{3\omega\tau_1} \quad (\text{II.18})$$

De waarde van p_0 kan zodanig worden gekozen, dat ook bij lage frequentie ($\omega\tau_1 \ll 1$) redelijke overeenstemming wordt bereikt met de moduli verkregen uit sommatie:

$$G'_R = 1,082 (\omega\tau_1)^2 \quad \text{en} \quad G''_R = 1,647 \omega\tau_1 \quad (\text{II.19})$$

Gevonden wordt dan $p_0 = 0,67$ resp. $p_0 = 0,61$.

Aldus kan men het discrete relaxatiespectrum volgens Rouse in goede benadering vervangen door een continu spectrum, dat afgebroken wordt bij $\tau_1 \cdot p_0^{-2}$. Uit (II.15) volgt namelijk

$$dp = -\frac{1}{2} \left(\frac{\tau_1}{\tau}\right)^{1/2} d \ln \tau \quad (\text{II.20})$$

Ingevuld in de integraaluitdrukkingen voor de moduli geeft dit met (I.13) het relaxatiespectrum:

$$\begin{aligned} H(\ln\tau) &= \frac{nkT}{2} \left(\frac{\tau_1}{\tau}\right)^{1/2} & \tau \ll \tau_1 \cdot p_0^{-2} \\ &= 0 & \tau > \tau_1 \cdot p_0^{-2} \end{aligned} \quad (\text{II.21})$$

Bij eenzelfde concentratie zijn de vorm en de hoogte van dit spec-

trum onafhankelijk van het moleculairgewicht M ; de plaats waar het spectrum afbreekt is evenredig met M^2 .

C. Uitbreiding voor polymeernetwerken

1. Polymeernetwerken met vaste, affien deformerende knooppunten.

In vele theorieën voor de rubberelasticiteit wordt ondersteld, dat de knooppunten van het polymeernetwerk een affiene deformatie ondergaan d.w.z. dat hun deformatietoestand gelijkvormig is aan de macroscopische deformatietoestand. In een elementaire behandeling wordt daarbij nog aangenomen, dat de knooppunten op hun gemiddelde positie vastliggen [3].

De consequentie van deze onderstelling is in de theorie van Rouse, dat waar het molecuul een knooppunt heeft, het daar aanwezige begin- of eindpunt van een submolecuul geen diffusiecomponent bezit en dus een mobiliteit nul heeft. Laat dit bijvoorbeeld het geval zijn met het eindpunt van het m^e submolecuul, tevens beginpunt van het $m + 1^e$. In de matrix van (II.7) zullen door $B_m = 0$ de vier elementen veranderen, nl. die in de m^e en $(m + 1^e)$ rij en kolom staan:

$$\begin{array}{cccccc} \cdot & \cdot & 2 & -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 & 2 & \cdot & \cdot \end{array}$$

Deze worden:

$$\begin{array}{cccccc} \cdot & \cdot & 1 & 0 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 0 & 1 & \cdot & \cdot \end{array}$$

Bevinden zich ν vaste punten op het molecuul, dan zullen even zoveel storingen in de matrix voorkomen. De determinant in (II.9) ondergaat een dergelijke wijziging en is dan te ontbinden in $\nu - 1$ kleinere van het type

$$\begin{vmatrix} 1-\lambda & -1 & 0 & \cdot & \cdot \\ -1 & 2-\lambda & -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 & 2-\lambda & -1 \\ \cdot & \cdot & 0 & -1 & 1-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

met oplossingen
 $\lambda_p = 4 \sin^2(p\pi/2N')$
 $p = 0, 1, \dots, N'-1$

(II.22)

en twee van het type

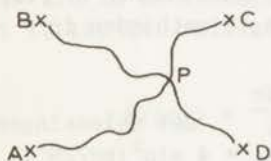
$$\begin{vmatrix} 3-\lambda & -1 & 0 & \cdot & \cdot \\ -1 & 2-\lambda & -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 & 2-\lambda & -1 \\ \cdot & \cdot & 0 & -1 & 1-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

met oplossingen:
 $\lambda_p = 4 \sin^2(p+\frac{1}{2})\pi/2N'$
 $p = 0, 1, \dots, N' - 1$

waarin N' de orde der kleinere determinanten is. De oplossingen λ_p voor een keten met aan beide zijden vaste eindpunten zijn, afgezien van de oplossing $\lambda_p = 0$, gelijk aan die van een vrije keten. Ditzelfde geldt ook voor de relaxatietijden. De oplossingen met $p = 0$ vertegenwoordigen blijkens (II.15) een bewegingswijze met een oneindig lange relaxatietijd. In de opslagmodulus wordt voor elke vaste keten (een keten tussen twee vaste punten) een bijdrage kT gevonden, die zelfs bij $\omega \rightarrow 0$ niet verdwijnt. Tussen twee vaste punten kan blijkbaar vrije energie worden opgeslagen, die niet wordt gedissipeerd: Per vaste keten is één bewegingswijze bevroren. Zijn er per volumeenheid n_k van dergelijke ketens, dan zal dit leiden tot de welbekende uitdrukking voor de schuifmodulus van rubberelastische materialen: $G = nkT$.

De langste eindige relaxatietijd τ_1 is ten opzichte van die van het vrije molecuul kleiner geworden, bij een regelmatige plaatsing van ν knooppunten ($\nu \gg 1$) met een factor ν^2 . Het relaxatiespectrum breekt hierdoor - afgezien van de piek bij $\tau = \infty$ eerder af en wel bij een tijd, die ν^{-2} maal de oorspronkelijke is.

De onderstelling, dat de knooppunten vastliggen op hun gemiddelde positie, behoort op haar juistheid te worden getoetst. Daarvoor is een systeem gekozen, bestaande uit twee ketens AB en CD, elk $2N$ submoleculen lang, met vaste eindpunten en met elkaar in P verbonden. (figuur II.1). De nummering der submoleculen loopt van 1 tot N in AP, $N+1$ tot $2N$ in PB, $2N+1$ tot $3N$ in CP en $3N+1$ tot $4N$ in PD. Algemeen geldt dan voor de componenten der diffusiesnelheid in de x-richtingen weer (II.6), behalve bij de vaste punten A, B, C, D (mobiliteit nul) en bij het punt P (mobiliteit $\frac{1}{2}B$).



Figuur II.1

Waarvan de eigenwaarden gegeven zijn door:

(II.24)

$$\lambda_p' = 4 \sin^2(p\pi/2N) \quad \lambda_p'' = 4 \sin^2(p\pi/2N) \quad \lambda_p''' = 4 \sin^2(p\pi/4N)$$

$$p = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad p = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad p = 0, 1, 2, \dots, 2N-1$$

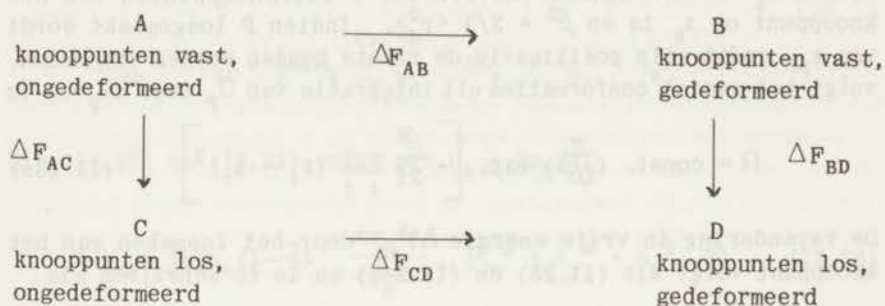
Deze waarden leiden tot drie series relaxatietijden, behorend bij ketens met vaste eindpunten; twee ervan zijn N submoleculen, één is $2N$ submoleculen lang. Het resultaat is hetzelfde als hetgeen zou worden verkregen door het knooppunt te vervangen door een vast punt op slechts één der ketens. De drie oplossingen $\lambda_p = 0$ corresponderen met drie bevroren bewegingswijzen ($\tau_p = \infty$). Fysisch gezien betekent dit, dat het systeem van figuur II.1 zich gedraagt als een molecuul met drie vrijheidsgraden waarin vrije energie kan worden opgeslagen. Indien het knooppunt P zonder meer wordt vastgelegd, vindt men daarentegen vier series relaxatietijden behorend bij vaste ketens met elk N submoleculen en dus vier vrijheidsgraden, waarin vrije energie kan worden opgeslagen. Het is duidelijk, dat in dit geval een te grote beperking aan de vrijheid van een knooppunt wordt opgelegd. Men kan het resultaat als volgt aanduiden: De keten AC heeft beschikking over alle conformaties, die verenigbaar zijn met de posities van A en C ; pas zodra een zekere conformatie is aangenomen moet het punt P voor de berekening van het aantal conformaties van BP en PD als vast worden beschouwd. Volgens deze redenering verkrijgt een tetrafunctioneel netwerk met n_k ketens per volume-eenheid bij vastlegging der $n_k/2$ knooppunten eveneens een aantal $n_k/2$ teveel vrijheidsgraden waarin vrije energie kan worden opgeslagen. Het totaal aantal van zulke vrijheidsgraden - volgens de klassieke rubberelasticiteitstheorieën n_k - moet dus worden verminderd met dit aantal knooppunten. Hierdoor wordt de grootte van de schuifmodulus teruggebracht tot $G = \frac{1}{2}n_k kT$. Voor een f -functioneel netwerk met $2n_k/f$ knooppunten wordt

$$G = (n_k - 2n_k/f)kT = n_k(1 - 2/f)kT \quad (II.25)$$

2. De verandering in vrije energie bij deformatie.

Ook zonder de theorie van Rouse op voorgaande wijze uit te

breiden kan men deze waarde van de schuifmodulus afleiden uit de verandering in vrije energie met gebruikmaking van het volgende kringproces [4]:



De gangbare theorieën resulteren in een verandering in vrije energie bij een deformatie van een toestand (1,1,1) naar een toestand $(\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z)$, die kan worden afgeleid uit de stap A→B en gegeven is door

$$\Delta F_{AB} = \frac{1}{2} k T n_k \frac{\langle r_E^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (\text{II.26})$$

waarin $\langle r_E^2 \rangle$ en $\langle r_0^2 \rangle$ het gemiddelde kwadraat van de afstand tussen de ketenuiteinden voorstellen, resp. in de evenwichtstoestand van het netwerk en in de vrije toestand. De werkelijke verandering in vrije energie wordt echter gegeven door ΔF_{CD} , deze zal worden berekend uit:

$$\Delta F_{CD} = \Delta F_{AB} + \Delta F_{BD} - \Delta F_{AC} \quad (\text{II.27})$$

ΔF_{AC} en ΔF_{BD} stellen de verandering in vrije energie bij het losmaken der knooppunten voor, resp. in de toestanden (1,1,1) en $(\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z)$. ΔF_{AC} is te berekenen uit de verhouding tussen het aantal conformaties in de toestand C en dat in de toestand A. op de volgende wijze:

Het totaal aantal conformaties van f ketens, verknoopt in een punt P op een plaats x_p , is gegeven door

$$\Omega_P = \text{const. exp.} \left[-\beta^2 \sum_{i=1}^f (x_P - x_i)^2 \right] \quad (\text{II.28})$$

waarin x_i de coördinaat van een der f buurknooppunten van het knooppunt op x_P is en $\beta^2 = 3/2 \langle r_0^2 \rangle$. Indien P losgemaakt wordt van x_P , zodat alle posities in de ruimte kunnen worden ingenomen, volgt het aantal conformaties uit integratie van Ω_P over dx_P en is

$$\Omega = \text{const.} \left(\frac{\pi}{f\beta^2} \right) \text{exp.} \left[-\frac{\beta^2}{2f} \sum_i \sum_j (x_i - x_j)^2 \right] \quad (\text{II.28a})$$

De verandering in vrije energie ΔF_{AC} door het losmaken van het knooppunt volgt uit (II.28) en (II.28a) en is te schrijven als

$$\Delta F_{AC} = kT \ln(\Omega/\Omega_P) = \frac{1}{2}kT \ln(\pi/f\beta^2) + kTf\beta^2(x_P - x_{Zw})^2 \quad (\text{II.29})$$

waarin de index Zw betrekking heeft op het zwaartepunt van de f buurknooppunten van het knooppunt.

De berekening van ΔF_{BD} is geheel analoog; nu echter zullen alle x -coördinaten een factor λ_x groter zijn. Het verschil $\Delta F_{BD} - \Delta F_{AC}$ wordt dan gegeven door

$$\Delta F_{BD} - \Delta F_{AC} = kTf\beta^2(x_P - x_{Zw})^2(\lambda_x^2 - 1) \quad (\text{II.30})$$

Voor alle conformaties der knooppunten uitgezonderd voor die, waarin elk knooppunt juist in het zwaartepunt van de f buren ligt, zal dit verschil positief zijn, indien $\lambda_x > 1$.

Definieert men het gemiddeld kwadraat van de afstand in de x -richting tussen een knooppunt en het zwaartepunt van zijn buren

$$\langle x_{PZw}^2 \rangle = \frac{1}{\nu_k} \sum_{P=1}^{\nu_k} (x_P - x_{Zw})^2 \quad (\text{II.31})$$

waarin ν_k het totaal aantal knooppunten per volume-eenheid is, dan is de gemiddelde waarde van $\Delta F_{BD} - \Delta F_{AC}$ voor alle knooppunten:

$$\Delta F_{BD} - \Delta F_{AC} = \frac{1}{2}kT\nu_k f \frac{\langle x_{PZw}^2 \rangle}{\langle x_0^2 \rangle} (\lambda_x^2 - 1) \quad (\text{II.32})$$

Neemt men aan, dat de coördinaten van de f buren van een knooppunt onderling onafhankelijk zijn, d.w.z. $\langle x_i x_j \rangle = 0$, dan is $\langle x_{PZ_w}^2 \rangle = (1/f) \langle (x_P - x_i)^2 \rangle$. Beschouwt men ook de y - en z -richtingen, dan volgt met $\langle (x_P - x_i)^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r_E^2 \rangle$:

$$\Delta F_{BD} - \Delta F_{AC} = \frac{1}{2} k T \nu_k \frac{\langle r_E^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (\text{II.33})$$

Uit (II.26) en (II.33) volgt met $\nu_k = 2n_k/f$:

$$\Delta F_{CD} = \frac{1}{2} k T n_k \left(1 - \frac{2}{f}\right) \frac{\langle r_E^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (\text{II.34})$$

waaruit volgt voor de schuifmodulus:

$$G = n_k \left(1 - \frac{2}{f}\right) k T \frac{\langle r_E^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} \quad (\text{II.35})$$

In vergelijking met (II.25) bevat (II.35) nog een factor $\langle r_E^2 / r_0^2 \rangle$. Van een molecuul in een netwerk moeten ook de gemiddelde thermodynamische potentiaal μ en $\langle r_s^2 \rangle$ in (II.15) met deze factor worden vermenigvuldigd. De dynamische moduli worden dan eveneens deze factor groter, de relaxatietijden volgens (II.16) blijven ongewijzigd.

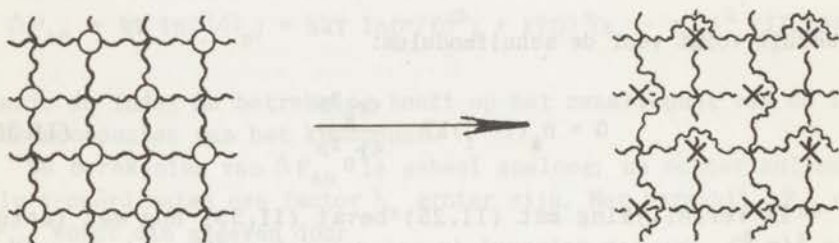
3. Polymeernetwerken met beweegbare knooppunten.

Nu gebleken is, dat de knooppunten niet als vast mogen worden aangenomen, verliest de in C.1 gegeven uitbreiding haar grond. Een matrixvergelijking voor een netwerk, waarin de koppeling der moleculen is verwerkt zonder gebruikmaking van de ongeoorloofde onderstelling dat de mobiliteit ter plaatse van het knooppunt nul is, zal zelfs voor een monodispers polymeer een vrijwel onoplosbare determinant-vergelijking geven. Vandaar dat men voor de berekening van het visco-elastische gedrag is aangewezen op een benadering.

Evenals in C.3 wordt hierbij uitgegaan van een netwerk, waarin de knooppunten vastliggen. De moduli zijn dan gelijk aan die

van een systeem, bestaande uit ketens met vaste eindpunten. Achtereenvolgens wordt nu een gedeelte der knooppunten beweegbaarheid gegeven; het systeem zal dan - overeenkomstig hetgeen uit (II.24) volgt - ter plaatse van zo'n knooppunt zich gedragen alsof één der verknoopte moleculen zich ontdoet van het knooppunt, dat nu definitief als een vast punt op het andere molecuul komt. In een sterk vereenvoudigd schema verloopt dit als volgt:

a) Uitgegaan wordt van een eenvoudig regelmatig rooster met vaste knooppunten, waarin elke twee burens zijn verbonden door ketens met N_k submoleculen (figuur II.2a). Men maakt nu de helft ervan (aangeduid met o) beweegbaar; in het aequivalente model komt elk ervan als een vast punt op één der ketens.



figuur II.2a

b) In het aequivalente model wordt daarna het hierboven beschreven proces wederom uitgevoerd, nu op de helft der nog niet "behandelde" knooppunten (o) (figuur II.2b).



figuur II.2b

Door aldus $3/4$ der vaste knooppunten te bewerken, heeft men uit een netwerk met n_k ketens, elk van N_k submoleculen lang, een systeem verkregen, bestaande uit

$n_k/4$ vaste ketens, elk met N_k submoleculen

$n_k/8$ " " , " " $2 N_k$ "

een netwerk met $N_k/4$ ketens, elk met $2N$ submoleculen.

In dit netwerk voert men weer het gedachtenproces uit, enz. Zodoende voert men het oorspronkelijke netwerk terug tot een systeem, bestaande uit

$n_k/4$ vaste ketens, elk met N_k submoleculen

$3n_k/16$ " " , " " $2 N_k$ "

$3n_k/64$ " " , " " $4 N_k$ " enz.

waarvan de modulus wordt gegeven door

$$G_{\text{netwerk}}^* = \frac{1}{4} G^*(N_k) + \frac{3}{4} \sum_{m=1,2,\dots}^{\infty} \frac{1}{4^m} G^*(2^m N_k) \quad (\text{II.36})$$

Hierin stelt $G^*(2^m N_k)$ de complexe modulus van een vaste keten met $2^m N_k$ submoleculen voor. Ten opzichte van vrije ketens met evenveel submoleculen geven deze nog een bijdrage kT per keten aan de opslagmodulus; tezamen dus $\frac{1}{2} n_k kT$. Een soortgelijke betrekking geldt ook voor het relaxatiespectrum:

$$H_{\text{netwerk}} = \frac{1}{4} H(N_k) + \frac{3}{4} \sum_{m=1,2,\dots}^{\infty} \frac{1}{4^m} H(2^m N_k) \quad (\text{II.37})$$

De bijdrage, die hierin per keten met $2^m N_k$ submoleculen aan het spectrum wordt geleverd, is volgens (II.21)

$$H(2^m N_k) = \frac{kT}{2} \left(\frac{4^m \tau_k}{\tau} \right) \quad 0 < \tau \leq \frac{4^m \tau_k}{p_0^2} \quad (\text{II.38})$$

$$= 0 \quad \tau > \frac{4^m \tau_k}{p_0^2}$$

waarin τ_k de langste eindige relaxatietijd van een keten met N_k submoleculen voorstelt.

Is τ zo klein, dat zelfs de kortste ketens aan het spectrum bijdragen, d.w.z. $\tau \leq \tau_k / p_0^2$, dan wordt voor een netwerk met n_k ketens uit (II.37) verkregen

$$H = \frac{n_k kT}{2} \left(\frac{\tau_k}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \tau \ll \frac{\tau_k}{p_o^2} \quad (\text{II.39})$$

Het spectrum is dus gelijk aan dat van niet- verknoopte ketens met een gelijke lengte.

Is daarentegen τ zo groot, dat slechts een deel van de ketens bijdraagt, dan moet de sommatie in (II.37) worden uitgevoerd vanaf een waarde m_o , die groter is dan 1; hierdoor wordt in overeenstemming met de voorwaarden in (II.38) uitgedrukt, dat bij een gegeven τ aan het spectrum nog wel wordt bijgedragen door ketens met $2^{m_o} N_k$ submoleculen, maar niet meer door ketens met $2^{m_o-1} N_k$ submoleculen:

$$H = \frac{n_k kT}{2} \left(\frac{\tau_k}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{3}{4} \sum_{m_o, m_o+1, \dots}^{\infty} \frac{1}{2^m} \right\} = \frac{n_k kT}{2} \left(\frac{\tau_k}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{3}{2^{m_o+1}}$$

waarin

$$2^{m_o-1} < \left(\frac{\tau p_o^2}{\tau_k}\right)^{\frac{1}{2}} < 2^{m_o} \quad (\text{II.40})$$

$$\text{stelt men} \quad \left(\frac{\tau p_o^2}{\tau_k}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2^{m_o}} = q_o \quad \left(\frac{1}{2} < q_o < 1\right) \quad (\text{II.41})$$

daar volgt hieruit:

$$H = \frac{n_k kT}{2} \cdot \frac{3q_o}{2p_o} \cdot \frac{\tau_k}{\tau} \quad (\text{II.42})$$

Door te stellen $q_o = 2/3$ kan men dit deel van het spectrum bij $\tau = \tau_k p_o^{-2}$ laten aansluiten op het korttijdige deel, dat gegeven wordt door (II.39). Men vindt dan:

$$H = \frac{n_k kT}{2p_o} \frac{\tau_k}{\tau} \quad \tau \gg \frac{\tau_k}{p_o} \quad (\text{II.43})$$

Uit (II.39) en (II.43) kunnen de dynamische moduli worden afgeleid. Bij hoge frequentie ($\omega \tau_k \gg 1$) worden deze evenals voor vrije moleculen gegeven door (II.18) - waarbij nog een extra term $\frac{1}{2} n kT$ in de opslagmodulus -, bij lage frequentie ($\omega \tau_k \ll 1$) door

$$G' = n_k kT \left\{ \frac{1}{2} + 1,23 \omega \tau_k - 0,63 (\omega \tau_k)^2 + \dots \right\} \quad (\text{II.44})$$

$$G'' = n_k kT \left\{ -1,80 \omega \tau_k \log \omega \tau_k + 0,86 \omega \tau_k + 2,33 (\omega \tau_k)^3 + \dots \right\}$$

De opslagmodulus bereikt dus bij lage frequentie een constante waarde $\frac{1}{2} n_k kT$.

De verliesmodulus neemt minder dan evenredig met de frequentie af; er is dan ook geen eindige limietwaarde voor de dynamische viscositeit. Dit laatste is echter alleen juist, indien het netwerk een oneindige uitgebreidheid zou bezitten, waardoor de sommaties en integraties tot oneindig mogen worden uitgevoerd. In de praktijk heeft men te maken met een eindig netwerk; de verliesmodulus zal bij zeer lage frequentie hieraan evenredig worden. Deze frequentie ligt echter vele decaden lager dan die, waarbij een dergelijke evenredigheid voor het onverknoopte polymeer optreedt.

Tussen de relaxatietijden van een lineaire polymeerketen, die volgen uit de theorie van Rouse, en de kwadraten van de karakteristieke trillingstijden van een snaar, bestaat in zoverre een overeenkomst, dat beide op gelijke wijze zijn gedistribueerd nl. $\tau_p = \tau_1/p^2$ en $T_p^2 = T_1^2/p^2$ ($p = 1, 2, \dots$) Deze overeenkomst vloeit voort uit de analogie in de opzet van het probleem, dat zich manifesteert in een gelijkenis in de te transformeren matrix. Tot op zekere hoogte zal er ook een dergelijke overeenkomst zijn tussen de relaxatietijden van een tetrafunctioneel netwerk en het kwadraat van de karakteristieke trillingstijden van een membraan. In feite moet dit membraan gezien worden als een tweedimensioneel netwerk; voor de berekening van de lange trillingstijden kan echter de corpusculaire structuur buiten beschouwing worden gelaten. Naar analogie met dit membraan zijn de relaxatietijden gegeven door

$$\tau_{p,q} = \frac{\tau'}{p^2 + q^2} \quad p = 0, 1, 2, \dots \quad q = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{II.45})$$

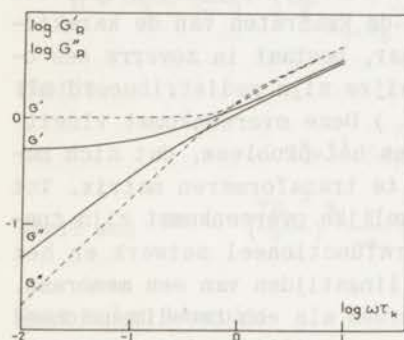
waarin τ' de langste eindige relaxatietijd in het netwerk is. Met behulp van (I.B) kan hieruit worden afgeleid, dat het relaxatiespectrum op de door (II.43) beschreven wijze van τ afhangt.

In figuur II.3 zijn de dynamische moduli volgens deze uitbreiding van de theorie van Rouse in gereduceerde vorm logaritmisch uitgezet tegen $\omega \tau_k$. Ter vergelijking zijn tevens de curven volgens Bueche [5] opgenomen, eveneens logaritmisch uitgezet tegen $\omega \tau_k$.

Aangetekend wordt hierbij, dat τ_k gedefinieerd is volgens Rouse en in rekening is gebracht, dat de eerste relaxatietijd volgens Bueche tweemaal zo groot is. Uit de hoogte van het horizontale deel van de opslagmodulus (de evenwichtsmodulus) kan het moleculairgewicht M_e van de keten tussen twee naburige knooppunten worden bepaald. Volgens de gegeven uitbreiding is

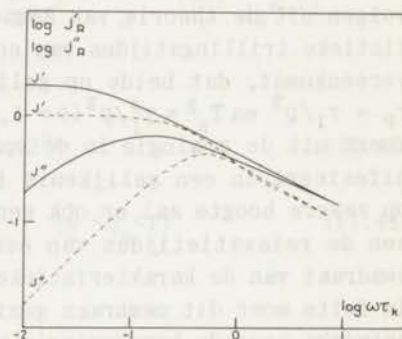
$$G_{R, ev} = \frac{G_{ev}}{n_k kT} = \frac{M}{2M_e} \quad (\text{II.46})$$

De hiermee berekende waarde van M_e is half zo groot als die zou volgen uit de gangbare formule $G_{R, ev} = M/M_e$.



Figuur II.3 Gereduceerde dynamische moduli van een polymeernetwerk

————— Volgens de uitbreiding van de theorie van Rouse
 - - - - - Volgens de theorie van Bueche



Figuur II.4 Gereduceerde dynamische afschuifbaarheden van een polymeernetwerk

————— Volgens de uitbreiding van de theorie van Rouse
 - - - - - Volgens de theorie van Bueche

In figuur (II.4) zijn de gereduceerde afschuifbaarheden tegen $\omega\tau_k$ logarithmisch uitgezet. M_e kan worden berekend uit het horizontale deel van de opslagcomponent J'_{ev} , maar ook uit de hoogte van het maximum in de verliescomponent J''_{max} en de plaats ervan gerekend langs de ω -as [7]:

$$J_{R, \max}'' = J_{\max}'' n_k kT = A_1 \frac{M_e}{M} \quad (\text{II.47a})$$

$$\omega_{\max} = \frac{A_2}{\tau_k} = \frac{A_2}{\tau_1} \cdot \left(\frac{M}{M_e} \right)^2 \quad (\text{II.47b})$$

Volgens de theorieën van Bueche, van Marvin (voor een niet-permanent netwerk) en de hier gepresenteerde uitbreiding zijn de constanten A_1 resp. 0,42, 0,32, 0,62 en A_2 resp. 0,50, 0,81 en 0,18. Ook hier leidt een toepassing van de uitbreiding van de theorie van Rouse tot waarden van M_e , die half zo groot zijn als de in de literatuur [7] vermelde.

Tot nu toe is stilzwijgend aangenomen, dat het aantal knooppunten per molecuul zeer groot is, zodat de losse uiteinden een onbelangrijk deel van het netwerk zullen uitmaken. Nabij het gelpunt zal dit echter niet het geval zijn, er zijn dan niet veel meer dan twee knooppunten per molecuul aanwezig. Een relatief groot aantal knooppunten is dan begrensd door een los uiteinde. Ter onderscheiding van deze "doorverbindingen" zullen de knooppunten, waar het netwerk is vertakt, effectieve knooppunten worden genoemd. Alleen door het aantal van deze effectieve knooppunten (en hun functionaliteit) zal de evenwichtsmodulus worden bepaald; M_e moet dan ook worden gedefinieerd als het "moleculairgewicht" van de keten tussen twee effectieve knooppunten. Het is nu ook duidelijk, dat M_e in principe ook groter kan zijn dan M . Worden n moleculen door $\frac{1}{2}n\nu$ knooppunten verbonden tot een netwerk, d.w.z. ν knooppunten per molecuul in het netwerk, dan zullen hiervan $n-1$ knooppunten dienen om de moleculen samen te voegen tot één reusachtig molecuul; elk volgend knooppunt zal het aantal effectieve ketens - ketens, die met beide uiteinden aan het netwerk zijn gehecht en dientengevolge voor de permanente elastische eigenschappen van het netwerk van belang zijn - met twee vermeerderen [6]. Het aantal effectieve ketens is dan $2[\frac{1}{2}n\nu - (n-1)] \approx n(\nu - 2)$, het "moleculairgewicht" M_e van deze ketens is dan $M/(\nu-2)$. Indien ν kleiner is dan drie, zal M_e groter zijn dan M .

D. Geconcentreerde oplossingen

De eigenschappen van geconcentreerde polymerooplossingen zijn in de regel niet toegankelijk voor een exacte berekening. Hierop

wordt door het visco-elastische gedrag geen uitzondering gemaakt. Een afleiding ervan zal het karakter van een benadering dragen; de resultaten zijn vaak van semi-empirische aard. Zo kan men door aanpassing van de monomere wrijvingscoëfficiënt de dynamische moduli van polymeren met een betrekkelijk laag moleculairgewicht of in middelmatige concentratie doen samenvallen met die van verdunde oplossingen. Dit komt neer op de toepassing van de in A vermelde reductie, die een verschuiving, maar geen vormverandering van de logaritmisch tegen de frequentie uitgezette moduluscurven teweeg brengt. Wanneer echter het moleculairgewicht of de concentratie een zekere waarde te boven gaat, faalt een dergelijke reductie. Er treedt dan een buigpunt in G' en twee extrema in G'' op, kenmerkend voor het rubbergebied. De oorzaak hiervan moet worden gezocht in het bestaan van tamelijk stabiele intermoleculaire contacten tussen de polymeermoleculen. Langs twee wegen kan men hieruit het optreden van het rubbergebied afleiden:

1. Een systeem met niet-permanente intermoleculaire polymeercontacten is op te vatten als een netwerk. Dit netwerk is weliswaar te allen tijde een samenhangend geheel, maar de knooppunten zullen een beperkte levensduur bezitten. Na verloop van tijd zullen zij worden verbroken, tegelijkertijd worden elders nieuwe gevormd. In de stationaire toestand verlopen beide processen even snel.

2. Niet-permanente intermoleculaire contacten kunnen echter ook worden beschouwd als punten, waar het molecuul een verhoogde wrijving met de omgeving heeft. De eenvoudigste aanpak is dan het systeem te beschrijven met twee gemiddelde monomere wrijvingscoëfficiënten. De een heeft betrekking op die bewegingswijzen, waarbij het molecuul zich gecoördineerd verplaatst met andere moleculen, waarmee het door knooppunten verbonden is; de andere heeft betrekking op die bewegingswijzen, waarbij dit niet het geval is.

1. Men kan voor een dergelijk netwerk evenals Lodge [9] veronderstellen, dat de ketens, die gedurende het tijdsinterval t' tot $t'+dt$ effectief worden samengevoegd en dit nog zijn op een tijdstip t ($t > t'$), onafhankelijk van andere ketens bijdragen aan de spanning die op dit tijdstip in het netwerk aanwezig is. De totale spanning in het netwerk op het tijdstip t kan dan worden gevonden door de bijdragen der afzonderlijke ketens te sommeren. Lodge gebruikt voor de waarschijnlijkheid, dat een op een tijdstip t bestaand knooppunt gevormd is op een tijdstip t_1 , een formule van de vorm

$$W(t-t_1) = \sum_j a_j \exp\left(\frac{t_1-t}{\tau_{Cj}}\right) \quad (\text{II.48})$$

waarin a_j een constante is en de tijden τ_{Cj} de gemiddelde levensduur der knooppunten bepalen.

De uitdrukking (II.48) kan nu ook worden gebruikt ter berekening van het deel der dynamische moduli, dat voor rekening komt van de netwerkknooppunten. Het is dan noodzakelijk om de door Rouse gegeven tijd-onafhankelijke oplossing (II.12) der continuïteitsvergelijking voor de representatieve punten van het molecuul (II.11) te vervangen door de tijd-afhankelijke oplossing

$$f = \sum_p f_p = \frac{3}{\langle r_s^2 \rangle} \sum_p \frac{u_p w_p}{\tau_p^{-1} + i\omega} \left[1 + C_p \exp\{-(\tau_p^{-1} + i\omega)t\} \right] \quad (\text{II.49})$$

waarin C_p een nader te bepalen constante is, die afhangt van de voorgeschiedenis van het mechanisme p . Evenals in (II.12) is hier de verstoring der thermodynamische potentiaal te beschouwen als de som van een aantal bijdragen, geleverd door relaxatiemechanismen met verschillende karakteristieke tijden. Beperkt men zich tot de onderstelling, dat het voor het netwerk kenmerkende mechanisme ($\tau_p = \infty$) bij het in werking treden op het tijdstip t_1 , wanneer het knooppunt wordt gevormd, geen bijdrage levert aan de spanning, dan zal op dit moment door dat mechanisme de thermodynamische potentiaal niet worden verstoord m.a.w. $f_o(t=t_1) = 0$. C_p kan dan worden uitgedrukt in t_1 . Voor f_o wordt dan gevonden:

$$f = \frac{3}{\langle r_s^2 \rangle} \cdot \frac{u_o w_o}{i\omega} \left[1 - \exp\{-i\omega(t_1 - t)\} \right] \quad (\text{II.50})$$

Veronderstelt men voor de waarschijnlijkheid, dat dit mechanisme op t_1 in werking is getreden eenvoudig

$$W(t-t_1) = a \exp\left(\frac{t_1-t}{\tau_C}\right) \quad (\text{II.51})$$

dan volgt voor de gemiddelde waarde van f_o :

$$\langle f_o \rangle = \frac{3}{\langle r_s^2 \rangle} \cdot \frac{u_o w_o}{\tau_C^{-1} + i\omega} \quad (\text{II.52})$$

Hieruit kunnen de volgende betrekkingen tussen de moduli van een niet-permanent en die van een permanent netwerk worden afgeleid:

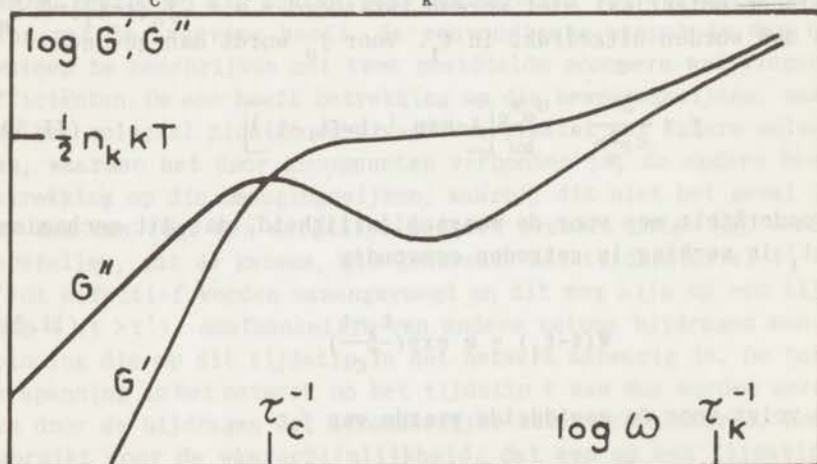
$$G'_{\text{niet-perm}} = G'_{\text{perm}} - \frac{1}{2}n_k kT + \frac{1}{2}n_k kT \cdot \frac{\omega^2 \tau_c^2}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (\text{II.53a})$$

$$G''_{\text{niet-perm}} = G''_{\text{perm}} + \frac{1}{2}n_k kT \cdot \frac{\omega^2 \tau_c^2}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (\text{II.53b})$$

Strikt gezien is het niet geheel juist om een spanningsvrije vorming der knooppunten te veronderstellen. Indien echter de gemiddelde levensduur der knooppunten groot is ten opzichte van de relaxatietijden der ketens, zal de gebruikte aanname wel toelaatbaar zijn; de snelheid, waarmede ontknoopte ketens zich aan de nieuwe toestand aanpassen, is dan groot ten opzichte van de snelheid, waarmee de knooppunten worden verbroken.

Volgens (II.53) worden de moduli van een niet-permanent netwerk eenvoudig verkregen uit die van een permanent netwerk met eenzelfde aantal ketens, door een reeks termen toe te voegen die betrekking hebben op het losmakingsproces der knooppunten; de opslagmodulus moet bovendien nog worden verminderd met de permanente term $n_k kT/2$. Iets dergelijks geldt ook voor het relaxatiespectrum.

Figuur II.5 geeft de moduli van een niet-permanent netwerk volgens (II.53) schematisch weer en toont het optreden van een plateaugebied bij τ_c aan. Aangenomen is hierbij een willekeurige waarde van τ_c ten opzichte van τ_k .



Figuur II.5 Dynamische moduli van een niet-permanent netwerk volgens II.D.1. n_k : aantal ketens/ml, τ_k : langste relaxatietijd van een keten, τ_c : gemiddelde levensduur van een knooppunt.

2. In de voorgaande behandeling is buiten beschouwing gelaten, dat het losmakingsproces van een knooppunt invloed kan hebben op dat van zijn burens. Men kan een coöperatie in rekening brengen, door de knooppunten te beschouwen als punten, die een grote wrijving met de omgeving hebben. Bij een permanent knooppunt moet deze wrijving dan oneindig groot zijn. Bij het in C.3 beschreven gedachteproces werden de permanente knooppunten vervangen door vaste punten op slechts één der betrokken ketens. Past men iets dergelijks toe op niet-permanente netwerken, dan moeten de knooppunten worden vervangen door punten met een verhoogde wrijving, wederom op één der ketens. De lengte van het molecuul speelt nu ook een rol: Men kan nl. het vervangingsproces toepassen tot men een netwerk verkrijgt, waarin de ketenlengte dezelfde orde van grootte heeft als de lengte van het molecuul. Het mechanisch equivalent van een netwerk, gevormd uit n moleculen, die elk knooppunten bezitten, bestaat dan uit

$n/4$	moleculen met	ν	punten van verhoogde wrijving				
$3n/8$	"	"	$\nu/2$	"	"	"	"
$3n/16$	"	"	$\nu/4$	"	"	"	enz.

Indien $G^*(\nu/2^m)$ de complexe modulus van n moleculen met $\nu/2^m$ storingspunten (punten met verhoogde wrijving) voorstelt, kan de complexe modulus van het netwerk nu worden gegeven door

$$G_{\text{niet-perm.}}^* = \frac{1}{4} G^*(\nu) + \frac{3}{4} \sum_{m=1,2,\dots} \frac{1}{2^m} G^*\left(\frac{\nu}{2^m}\right) \quad (\text{II.54})$$

Voor elk dezer moleculen kan in principe de bijdrage aan de modulus worden afgeleid, indiene grootten van de verhoogde wrijvingscoëfficiënten bekend zijn. In de praktijk is een berekening pas uitvoerbaar indien men een aantal vereenvoudigde veronderstellingen maakt: a) De storingspunten zijn regelmatig geplaatst op het molecuul en hebben eenzelfde wrijvingscoëfficiënt; b) er zijn een groot aantal per molecuul aanwezig; c) het aantal submoleculen per keten is eveneens zeer groot, zodat men kan overgaan op het limietgeval $N \rightarrow \infty$ en de eigenwaarden λ_p zijn te berekenen uit een differentiaalvergelijking; d) de wrijving van een storingspunt is groot ten opzichte van de wrijving, die het ongestoorde molecuul zou ondervinden.

De toegestane waarden van λ , leidend tot de relaxatietijden, worden verkregen volgens de methode, die Kronig en Penney [10] gebruiken voor hun berekening van de energieniveaus in een metaal.

Het resultaat ervan kan als volgt worden samengevat: Het visco-elastische gedrag van een polymeermolecuul, dat op g periodiek voorkomende plaatsen een relatief sterk verhoogde wrijving met de omgeving heeft, kan worden beschreven door twee series relaxatietijden. De eerste serie geeft het gedrag van de g storingspunten weer, alsof het g aaneengeschakelde submoleculen zijn, die elk een verhoogde monomere wrijvingscoëfficiënt bezitten; de tweede serie is g -voudig ontaard en representeert het gedrag van de g vaste stukken, waarin het molecuul door de storingspunten is verdeeld alsof het vaste ketens waren met een onveranderde monomere wrijvingscoëfficiënt. Het relaxatiespectrum van n moleculen per volume-eenheid valt dan uiteen in twee gedeelten; een (H^L) voor de lange tijden (losmaking der knooppunten) en een (H^K) voor de korte tijden (beweging der ketens tussen de knooppunten):

$$H^L = \frac{1}{2}nkTp_0g (\tau/\tau_g - 1)^{-1/2} \quad 1 \leq \tau/\tau_g \leq g^2 \quad (\text{II.55a})$$

$$H^K = \frac{1}{2}nkT(\tau_1/\tau)^{1/2} \quad \tau \leq \tau_1g^{-2}p_0^{-2} \quad (\text{II.55b})$$

waarin τ_1 de langste relaxatietijd van een ongestoord molecuul is en τ_g de kortste van de reeks g storingspunten, die gelijk is te stellen aan de gemiddelde levensduur van een knooppunt τ_c ; p_0 is evenals in (II.21) ongeveer 0,64.

Dit spectrum verschilt weinig van het spectrum, volgend uit de door Ferry, Landel en Williams [8] gegeven uitbreiding van de theorie van Rouse. De delen bij korte tijden zijn identiek, bij lange tijden leidt deze laatste uitbreiding tot

$$H^L = \frac{1}{2}nkT \left(\frac{\tau_1}{\tau} \frac{f'_0}{f_0} \right)^{1/2} \quad \frac{\tau_1 f'_0}{p_e^2 f_0} \leq \tau \leq \frac{\tau_1 f'_0}{p_0^2 f_0} \quad (\text{II.56})$$

waarin $p_e = M/M_e \simeq g$; f'_0 is een gemiddelde verhoogde monomere wrijvingscoëfficiënt, waardoor de normale wrijvingscoëfficiënt f_0 in (II.16) moet worden vervangen bij $p \leq p_e$. Bij zeer lange tijden komt dit spectrumgedeelte overeen met (II.55a), indien men stelt $\tau_g = f'_0 \tau_1 / f_0 g^2$. Verschillen zijn aanwezig bij $\tau \simeq \tau_g$, waar in tegenstelling met het spectrum volgens (II.56) dat volgens (II.55a) zeer groot wordt.

Evenals de moduli in (II.54) wordt het relaxatiespectrum van een niet-permanent netwerk verkregen uit een sommatie:

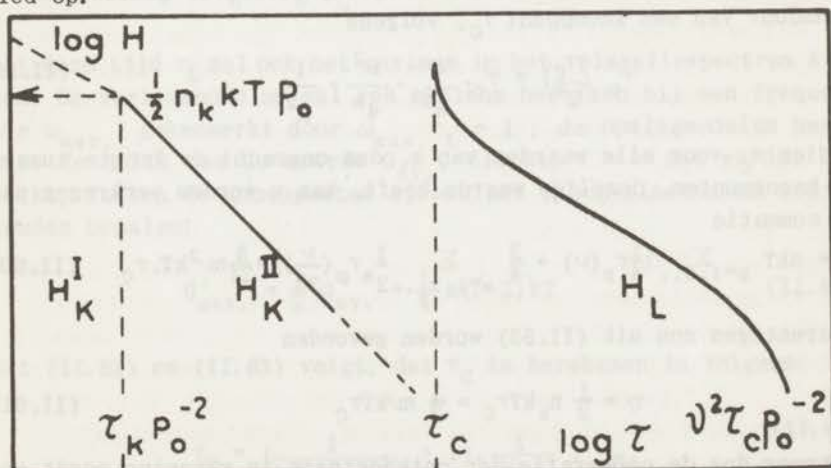
$$H_{\text{niet-perm.}} = \frac{1}{4} H(\nu) + \frac{3}{4} \sum_{m=1,2,\dots} \frac{1}{2^m} H\left(\frac{\nu}{2^m}\right) \quad (\text{II.57})$$

Elk dezer spectra $H(\nu/2^m)$ wordt gegeven door (II.55), waarin $g = \nu/2^m$.

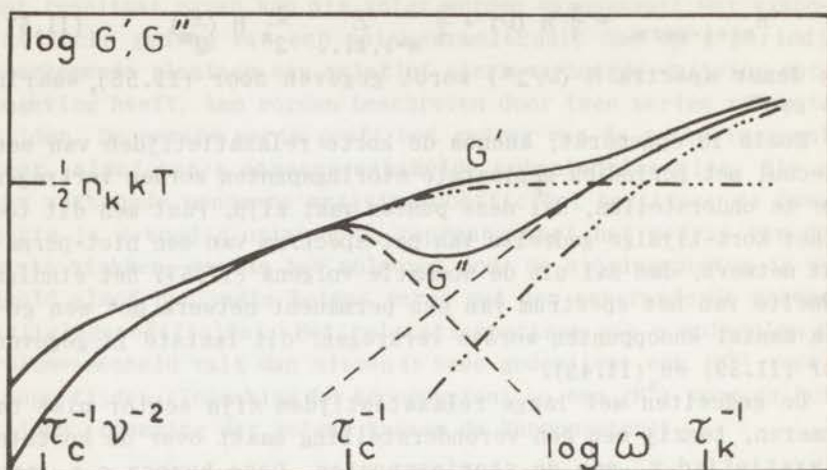
Zoals is opgemerkt, kunnen de korte relaxatietijden van een molecuul met periodiek geplaatste storingspunten worden verkregen door te onderstellen, dat deze punten vast zijn. Past men dit toe op het kort-tijdige gedeelte van het spectrum van een niet-permanent netwerk, dan zal uit de sommatie volgens (II.57) het eindige gedeelte van het spectrum van een permanent netwerk met een gelijk aantal knooppunten worden verkregen; dit laatste is gegeven door (II.39) en (II.43).

De gedeelten met lange relaxatietijden zijn echter niet te sommeren, tenzij men een veronderstelling maakt over de kortste relaxatietijd τ_g van de storingspunten. Deze kunnen o.a. een functie zijn van hun onderlinge afstand langs het molecuul en van hun aantal per molecuul. Wel kan worden gezegd, dat dit gedeelte een maximum zal hebben ongeveer bij $\tau = \tau_c$; de verliesmodulus zal dan maximaal zijn ongeveer bij $\omega = \tau_c^{-1}$.

In figuur II.6 is het spectrum van een niet-permanent netwerk volgens deze behandeling weergegeven. De grootte van τ_c is hierbij willekeurig gekozen ten opzichte van τ_k . Het verloop van G' en G'' is te zien in figuur II.7; bij τ_c treedt weer het plateaugebied op.



Figuur II.6 Relaxatiespectrum van een niet-permanent netwerk volgens II.D.2. n_k : aantal ketens/ml; ν : aantal knooppunten/mol, keten; τ_c : gemiddelde levensduur van een knooppunt.



Figuur II.7 Dynamische moduli van een niet-permanent netwerk volgens II.D.2, n_k : aantal ketens/ml
 ν : aantal knooppunten/mol
 τ_k : langste relaxatietijd van een keten
 τ_c : gemiddelde levensduur van een knooppunt

De viscositeit van een niet permanent netwerk zal in hoofdzaak worden bepaald door de lange relaxatietijden in (II.55a). Deze zijn voor een molecuul met $\nu/2^m$ storingspunten uit te drukken in de kortste der lange relaxatietijden, tevens de gemiddelde levensduur van een knooppunt τ_c , volgens

$$\tau_p \left(\frac{\tau_c}{2^m} \right) = \tau_c \cdot \frac{4}{\pi^2} \cdot \frac{\nu^2}{4^m} \cdot \frac{1}{p^2} \quad (\text{II.59})$$

Indien τ_c voor alle waarden van m , dus ongeacht de lengte tussen de knooppunten, dezelfde waarde heeft, kan η worden verkregen uit de sommatie

$$\eta = nkT \sum_{p=1,2,\dots} \left[\frac{1}{4} \tau_p(\nu) + \frac{3}{4} \sum_{m=1,2,\dots} \frac{1}{2^m} \tau_p \left(\frac{\nu}{2^m} \right) \right] = \frac{5}{21} n \nu^2 kT \tau_c \quad (\text{II.60})$$

Daarentegen zou uit (II.53) worden gevonden

$$\eta = \frac{1}{2} n_k kT \tau_c = \frac{1}{2} n \nu kT \tau_c \quad (\text{II.61})$$

Wanneer dus de coöperatie der ontknopingen in rekening wordt gebracht, blijkt η evenredig te zijn met het kwadraat i.p.v. de eerste macht van het aantal knooppunten per molecuul. Daar $\eta =$

c/M en indien het aantal knooppunten per molecuul evenredig mag worden gesteld aan cM, volgt uit (II.60), dat η evenredig is aan $c^3 M \tau_C$. Overigens kan τ_C nog wel afhankelijk zijn zowel van c als van M.

3. Wanneer het aantal knooppunten per molecuul weinig meer dan 2 is, zal het aantal effectieve ketens in het netwerk klein zijn en de gemiddelde ketenlengte die van het molecuul overtreffen. De effectieve keten zal dan bestaan doordat een aantal moleculen aaneengekoppeld zijn door knooppunten. Een breuk van ieder dezer knooppunten vernietigt de keten, waarvan de gemiddelde levensduur dan ook korter moet zijn dan die van het knooppunt en des te korter, naarmate de keten langer is.

Op de volgende, sterk vereenvoudigde wijze is geprobeerd een verband te leggen tussen de gemiddelde levensduur der knooppunten en de moduli bij het maximum in G'' . Zijn er per molecuul in het netwerk ν knooppunten aanwezig, dan zullen hierdoor $n(\nu-2)$ effectieve ketens per volume-eenheid worden gevormd en dus $\frac{1}{2}n(\nu-2)$ mechanismen met $\tau_\rho = \infty$ bestaan. Verbreking van elk der $\frac{1}{2}n\nu$ knooppunten zal één zo'n mechanisme buiten werking stellen. Is de gemiddelde levensduur der knooppunten τ_C , dan zal die van een mechanisme met $\tau_\rho = \infty$ ongeveer kunnen worden gegeven door

$$\tau_L = \tau_C \frac{\nu-2}{\nu} \quad \nu > 2 \quad (\text{II.62})$$

Bij deze tijd τ_L zal ook het maximum in het relaxatiespectrum liggen. De verliesmodulus zal een maximum bereiken bij een frequentie $\omega_{\max.}$, gekenmerkt door $\omega_{\max.} \tau_L = 1$; de opslagmodulus heeft daar de helft van de waarde $G_{ev.}$, die bij $\tau = \infty$ zou worden bereikt, indien de knooppunten alleen het visco-elastische gedrag zouden bepalen:

$$G'_{\max.} = \frac{1}{2} G'_{ev.} = \frac{1}{4} n(\nu-2)kT \quad (\text{II.63})$$

Uit (II.62) en (II.63) volgt, dat τ_C te berekenen is volgens:

$$\tau_C = \left(\frac{1}{2G'_R(G''_{\max})} + 1 \right) \cdot \frac{1}{\omega_{\max.}} \quad (\text{II.64})$$

Literatuur

1. J.D. Ferry, J.Am.Chem.Soc. 72, (1950), 3746.
2. P.E. Rouse, J.Chem.Phys. 21 (1953), 1272.
3. L.R.G. Treloar, "The physics of rubber elasticity"(Oxford Univ.Press, 1958), 65.
4. J.A. Duiser en A.J. Staverman, Int. conf. on physics of non-crystalline solids, Delft 1964, (North-Holl.Publ.Cy.1965).
5. F. Bueche, J.Chem.Phys. 22 (1954), 603.
6. P.J. Flory, Chem.Rev. 35 (1944), 51. Ref. 3, 80.
7. J.D. Ferry, "Viscoelastic properties of polymers"(John Wiley and sons, 1961), 279, 289.
8. J.D. Ferry, R.F. Landel en M.L. Williams, J.Appl.Phys. 26 (1955), 359.
9. A.S. Lodge, Trans.Far.Soc. 52 (1956) 120.
10. R. de L. Kronig en W.G. Penney, Proc.Roy.Soc.L.ser.A 130 (1931), 499.

III APPARATUUR

A. Principe en afleiding der formules

De dynamische meting, waarbij de afschuifspanning en de afschuiving sinusfuncties van de tijd zijn, biedt ten opzichte van andere methoden ter bepaling van het visco-elastisch gedrag de volgende twee voordelen: In de eerste plaats kan op eenvoudige wijze (door variëren der frequentie) een groot deel van de tijdschaal worden bestreken; in de tweede plaats kan men afwijkingen van het lineaire gedrag ten gevolge van grote afschuifspanningen of afschuivingen vermijden, door deze laatste voldoende klein te kiezen.

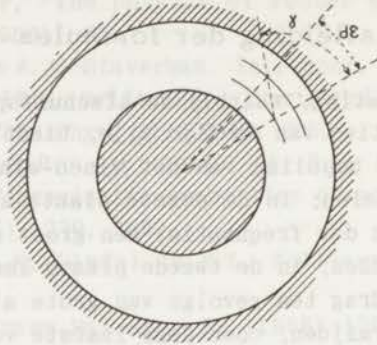
Volgens bovenvermeld principe werkt dan ook de torsietrillingreometer, die ten behoeve van dit onderzoek in onze instrumentmakerij werd vervaardigd. Hierin bevindt zich de vloeistof, waarvan de dynamische moduli moeten worden bepaald, tussen twee coaxiale cylinderoppervlakken. Het buitenste ervan wordt gevormd door het binnenoppervlak van een cilindrisch vat; het binnenste maakt deel uit van een cylinder, die via een elastische draad is opgehangen aan een verticale as. De hartlijnen van cylinders, draad en as vallen samen. Terwijl de buitenste cylinder in rust verkeert, wordt aan de as een sinusvormige rotatietrilling om de hartlijn opgelegd. In de stationaire toestand zal de binnencylinder eveneens een sinusvormige rotatietrilling uitvoeren, maar er zal een verschil in amplitude en fase zijn met de beweging van de aandrijvende as. Dit verschil wordt veroorzaakt door de visco-elastische eigenschappen van de vloeistof en wordt mede bepaald door de elastische eigenschappen van de draad, de dimensies van de cylinderoppervlakken en (bij hoge frequentie) van het traagheidsmoment der binnencylinder. De bovenbeschreven methode is ook gevolgd door Morrison, Zapas en De Witt [1] en door Dekking [2].

In het vervolg zullen buiten- en binnencylinders kortweg vat resp. cylinder worden genoemd. Indien de aandrijvende as en de cylinder ten opzichte van hun ruststand worden gedraaid over een hoek ϵ_a resp. ϵ_c , dan wordt de elastische draad getordeerd; het

bij de torsie behorend moment is

$$M_1 = D_1(\epsilon_a - \epsilon_c) \quad (\text{III.1})$$

Hierin is D_1 de torsieconstante van de draad. Figuur III.1 geeft



Figuur III.1

een horizontale doorsnede van het cilindrsysteem. Is de binnenzijde van een schil met dikte dr op een afstand r van de hartlijn over een hoek $d\epsilon$ ten opzichte van de buitenzijde ervan gedraaid, dan is de afschuiving in de schil:

$$\gamma = -r \frac{d\epsilon}{dr} \quad (\text{III.2})$$

Volgens de definitie van G^* is dan de afschuifspanning te schrijven als

$$\sigma = -G^* \cdot r \frac{d\epsilon}{dr} \quad (\text{III.3})$$

en het schuifmoment op de gehele schil (hoogte h):

$$M_2 = \sigma \cdot 2\pi r^2 h = -G^* \cdot 2\pi h r^3 \frac{d\epsilon}{dr} \quad (\text{III.4})$$

Het resulterend moment $M_1 - M_2$ geeft de binnencylinder een hoekversnelling $\ddot{\epsilon}_c$.

Wordt aan het systeem cylinder - vloeistof een traagheidsmoment I toegekend, dan is de bewegingsvergelijking voor de cylinder:

$$D_1(\epsilon_a - \epsilon_c) + G^* \cdot 2\pi h \left(r^3 \frac{d\epsilon}{dr} \right) - I \ddot{\epsilon}_c = 0 \quad (\text{III.5})$$

Wanneer de stralen van de buiten- en binnencylinder (resp. R_u en R_i) weinig verschillen mag het schuifmoment in de vloeistof onafhankelijk van r worden geacht. Dit zal later worden toegelicht. Integratie van (III.4) met de randvoorwaarden ($r = R_u, \epsilon = 0$) en ($r = R_i, \epsilon = \epsilon_c$) geeft dan

$$M_2 = G^* \epsilon_c \cdot \frac{4\pi h}{R_i^{-2} - R_u^{-2}} \quad (\text{III.6})$$

en

$$\epsilon(r) = \epsilon_c \cdot \frac{r^{-2} - R_u^{-2}}{R_i^{-2} - R_u^{-2}} \quad (\text{III.7})$$

Bij de afleiding is de invloed van de vloeistof beneden het bodemvlak van de cylinder niet in rekening gebracht. Dit randeffect speelt eente verwaarlozen rol, indien de afstand tussen de grondvlakken van de cylinder en het vat niet klein is ten opzichte van de afstand tussen de cilindrische vlakken en de lengte van de cylinder groot is ten opzichte van zijn straal. (Dit wordt aange-toond door Goldberg en Sandvik [3], hun berekening mag overigens niet meer dan een benadering worden genoemd). Bovendien behoeft de evenredigheidsconstante

$$D_2 = \frac{M_2}{G^* \epsilon_c} = \frac{4\pi h}{R_i^{-2} - R_u^{-2}} \quad (\text{III.8})$$

- die uitsluitend afhankelijk is van de geometrie der meetcel - niet te worden uitgerekend; voor de bepaling der moduli is het voldoende de celconstante $D = D_1/D_2$ te kennen. Deze constante kan worden bepaald uit een ijking met een vloeistof van een bekende viscositeit. De vergelijking (III.5) kan dus worden vereenvoudigd tot

$$D(\epsilon_a - \epsilon_c) - G^* \epsilon_c - I' \ddot{\epsilon}_c = 0 \quad (\text{III.9})$$

waarin $I' = \frac{I}{D_2}$

Wordt de beweging van de as gegeven door

$$\epsilon_a = \epsilon_{a0} \sin \omega t \quad (\text{III.10})$$

dan kan die van de cylinder gesteld worden als

$$\epsilon_c = \epsilon_{c_0} \sin(\omega t - \phi) \quad (\text{III.11})$$

De fasehoek ϕ moet niet verward worden met de fasehoek δ tussen de afschuifspanning en de afschuiving. Met gebruikmaking van de complexe schrijfwijze

$$\epsilon_a = \epsilon_{a_0} \exp [i\omega t] \quad (\text{III.12})$$

$$\epsilon_c = \epsilon_{c_0} \exp [i(\omega t - \phi)] \quad (\text{III.13})$$

wordt gevonden uit (III.9)

$$G^* = D \left(\frac{\epsilon_{a_0}}{\epsilon_{c_0}} \exp [i\phi] - 1 \right) + I' \omega^2 \quad (\text{III.14})$$

waaruit volgt:

$$G' = D \left(\frac{\epsilon_{a_0}}{\epsilon_{c_0}} \cos \phi - 1 \right) + I' \omega^2 \quad (\text{III.15a})$$

$$G'' = D \frac{\epsilon_{a_0}}{\epsilon_{c_0}} \sin \phi \quad (\text{III.15b})$$

Indien D en I' bekend zijn, kunnen bij een gegeven frequentie door meting van de amplitudes ϵ_{a_0} en ϵ_{c_0} en de fasehoek ϕ beide moduli bepaald worden.

De constante D volgt uit een ijking met een Newtonse vloeistof, waarvan de viscositeit bekend is (bijv. bepaald in een Ubbelohde-viscosimeter); van een dergelijke vloeistof is immers $G'' = \eta\omega$. In principe zou men de constante I' ook op dergelijke wijze kunnen vinden; men zou dan de opslagmodulus van de Newtonse vloeistof gelijk aan nul moeten stellen. Mag dit geoorloofd zijn bij ijkvloeistoffen die uit kleine moleculen bestaan, de geringe viscositeit van dergelijke stoffen staat een doeltreffende ijking in de weg. Daarbij komt nog, dat G' bij lage frequentie vaak evenredig is aan ω^2 . Indien dus uit waarnemingen zou blijken, dat I' (berekend met $G' = 0$) niet van ω afhangt, is dit zelfs geen aanwijzing voor de juistheid der gemaakte onderstelling. Om deze redenen doet men beter I' te berekenen uit de afzonderlijke bijdragen van de cylinder en de vloeistof. Noemt men het traagheids-

moment van de cylinder I_c , dan is de bijdrage van de cylinder

$$I'_c = \frac{I_c}{D_2} = D \cdot \frac{I_c}{D_1} = D \cdot \frac{1}{\omega_0^2} \quad (\text{III.16})$$

waarin ω_0 de frequentie is van de vrije trilling, die de cylinder bij afwezigheid van vloeistof kan uitvoeren. De bijdrage, die de bewegende vloeistof aan I' levert, kan in verband worden gebracht met een effectief traagheidsmoment, dat deze zou bezitten. De berekening ervan maakt het noodzakelijk, een reeds gemaakte onderstelling te laten vallen. Ter vereenvoudiging van (III.5) was aangenomen, dat het schuifmoment in een cilindrische schil onafhankelijk zou zijn van de afstand r van deze schil tot de hartlijn. In feite is dit niet juist; er is een resulterend moment, dat de schil een hoekversnelling geeft. Een algemene behandeling van het probleem is gegeven door Markovitz [4]; hieronder volgt een uitwerking voor de torsietrillingreometer, zoals Takami en Oka [5] die geven.

Bestaat er een verschil tussen het schuifmoment aan de binnenzijde en dat aan de buitenzijde van een cilindrische schil, dan zal het resulterende moment deze schil een hoekversnelling $\ddot{\epsilon}$ geven. Bij een dikte dr en een dichtheid ρ is het traagheidsmoment van de schil gelijk aan $2\pi h \rho r^3 dr$ en dus is met (III.4):

$$G^* \cdot 2\pi h \frac{d}{dr} (R^3 \frac{d\epsilon}{dr}) = 2\pi h \rho r^3 \cdot \ddot{\epsilon} \quad (\text{III.17})$$

Indien men stelt

$$\epsilon = \epsilon_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{III.18})$$

$$\frac{\rho \omega^2}{4G^*} = m \quad (\text{III.19})$$

$$\text{en } r^{-2} = x$$

dan gaat (III.17) over in

$$\frac{d^2 \epsilon_0}{dx^2} + \frac{m \epsilon_0}{x^3} = 0 \quad (\text{III.20})$$

Een oplossing van deze vergelijking kan worden geschreven in de vorm:

$$\epsilon_0(x) = \epsilon_{00}(x) + m \epsilon_{01}(x) + m^2 \epsilon_{02}(x) + \dots \quad (\text{III.21})$$

F H in form. (III.17) moet zijn h

met als grensvoorwaarden voor alle waarden van m :

$$\epsilon_o (R_u^{-2}) = 0; \epsilon_o (R_i^{-2}) = \epsilon_{co}$$

of: $\epsilon_{oo} (R_u^{-2}) = \epsilon_{o1} (R_u^{-2}) = \epsilon_{o2} (R_u^{-2}) \dots = 0$

$$\epsilon_{oo} (R_i^{-2}) = \epsilon_{co}; \epsilon_{o1} (R_i^{-2}) = \epsilon_{o2} (R_i^{-2}) \dots = 0 \quad (\text{III. 22})$$

Aldus vindt men:

$$\frac{-r^3 d\epsilon_o}{2 dr} = \frac{d\epsilon_o}{dx} = R_i^{-2} - R_u^{-2} (1 - F_1 m - F_2 m^2 \dots)$$

waarin

$$F_1 = -R_i^2 \left[\frac{\ln(1-y)}{y} + 1 + \frac{y}{2} \right] = R_i^2 \left[\frac{1}{6} y^2 + \frac{3}{8} y^3 + \dots \right]$$

$$F_2 = -R_i^4 \left[\left\{ \frac{\ln(1-y)}{y} + \frac{1}{2} \right\}^2 - \frac{3 + 3y + y^2}{12(1-y)} \right] = R_i^4 \left[\frac{1}{6} y^2 + \frac{1}{24} y^3 + \dots \right]$$

$$\text{en } y = 1 - (R_i/R_u)^2 \quad (\text{III. 23})$$

Substitutie van (III.23), (III.12) en (III.13) in (III.5) geeft met (III.7)

$$G^* \cdot \left\{ 1 - F_1 \frac{\rho\omega^2}{4G^*} - F_2 \left(\frac{\rho\omega^2}{4G^*} \right)^2 \dots \right\} = D \left\{ \frac{\epsilon_{ao}}{\epsilon_{co}} \exp(i\phi) - 1 \right\} + I_c' \omega^2 \quad (\text{III. 24})$$

Indien $R_i^2 \frac{\rho\omega^2}{4G^*} \ll 1$, kan de reeks worden afgebroken bij de tweede term. Men vindt dan als eerste-orde-benadering de formules (III.15a) en (III.15b) weer terug; in de eerste is nu

$$I' = I_c' + \frac{\rho}{4} F_1 \quad (\text{III. 25})$$

De tweede-orde-benadering kan worden verkregen door de term met F_2 in rekening te brengen. De hieruit volgende moduli kunnen worden uitgedrukt in die uit de eerste-orde-benadering:

$$(G')_2 = (G')_1 \left\{ 1 + \frac{\frac{1}{16} F_2 \rho^2 \omega^4}{(G')_1^2 + (G'')_1^2} \right\} \quad (\text{III. 26a})$$

$$(G'')_2 = (G'')_1 \left\{ 1 - \frac{\frac{1}{16} F_2 \rho^2 \omega^4}{(G')_1^2 + (G'')_1^2} \right\} \quad (\text{III. 26b})$$

Uit deze formulus is te zien, dat de grens der bruikbaarheid van de reometer ligt bij een frequentie, waar

$$\frac{F_2}{16} \cdot \frac{\rho^2 \omega^4}{(G')_1^2 + (G'')_1^2} \ll 1 \quad (\text{III. 27})$$

Voor Newtonse stoffen waarin $G' = 0$ en $G'' = \eta\omega$ nog juist opgaat is de eis:

$$\frac{F_2 \rho^2 \omega^2}{16 \eta^2} \ll 1 \quad (\text{III. 28})$$

Uit (III.23) volgt, dat indien $(R_u^2 - R_1^2)^2 \ll (R_u/R_1)^4$, het schuifmoment in de vloeistof als constant kan worden beschouwd. De correctiefactoren F_1, F_2, \dots zijn dan zeer klein; bij substitutie $y \rightarrow 0$ naderen zij tot nul¹⁾.

Uit (III.2), (III.3) en (III.7) volgt voor de afschuiving en de afschuifspanning:

$$\gamma = \epsilon_c \cdot \frac{2}{r^2(R_1^{-2} - R_u^{-2})} \quad (\text{III. 29})$$

$$\sigma = G^* \epsilon_c \cdot \frac{2}{r^2(R_1^{-2} - R_u^{-2})} \quad (\text{III. 30})$$

Beide zijn volgens (III.11) sinusfuncties van de tijd, waarvan de maximale waarden worden verkregen door substitutie van $\epsilon_c = \epsilon_{c0}$ en

1) In het artikel van Takami en Oka behoren bij a/b=1 de vergelijkingen (20) en (21) over te gaan in (24) resp. (25). Daar dit niet het geval blijkt te zijn, is kennelijk door de auteurs een rekenfout gemaakt.

$G^* = [(G')^2 + (G'')^2]^{\frac{1}{2}}$. In de viscosimetrie is de snelheid van de afschuiving (snelheidsgradiënt) een veelvoudig gebruikte parameter; haar maximale waarde in de reometer is eenvoudig het produkt van γ_{\max} en ω . Zowel σ, γ als $\dot{\gamma}$ zijn afhankelijk van r ; γ bijvoorbeeld varieert van $2 \epsilon_c [1 - (R_i / R_u)^2]^{-1}$ (aan de wand van de cylinder) tot $2 \epsilon_c [(R_u / R_i)^2 - 1]^{-1}$ (aan de wand van het vat). Variatie van ϵ_{co} bij eenzelfde frequentie kan doen uitmaken, of de relatie tussen σ en γ lineair is.

B. Uitvoering

1. Aandrijving (fig. III.2)

Een motor met een instelbaar toerental geeft via een snaar-overbrenging aan as A_1 een rotatie, die door middel van excentrieken wordt omgezet in een rotatietrilling van de as A_2 . Zowel de assen A_1 en A_2 als de draaipunten zijn voorzien van kogellagers. De amplitude van de trilling is instelbaar, doordat de draaipunten D_1 en D_2 verschoven kunnen worden. De vorm van de trilling is nagegaan door bij een zeer lage frequentie de uitwijkingshoek ϵ als functie van de tijd te meten; de gevonden curve is niet onderscheidbaar van een sinusoïde. Een berekening leert, dat

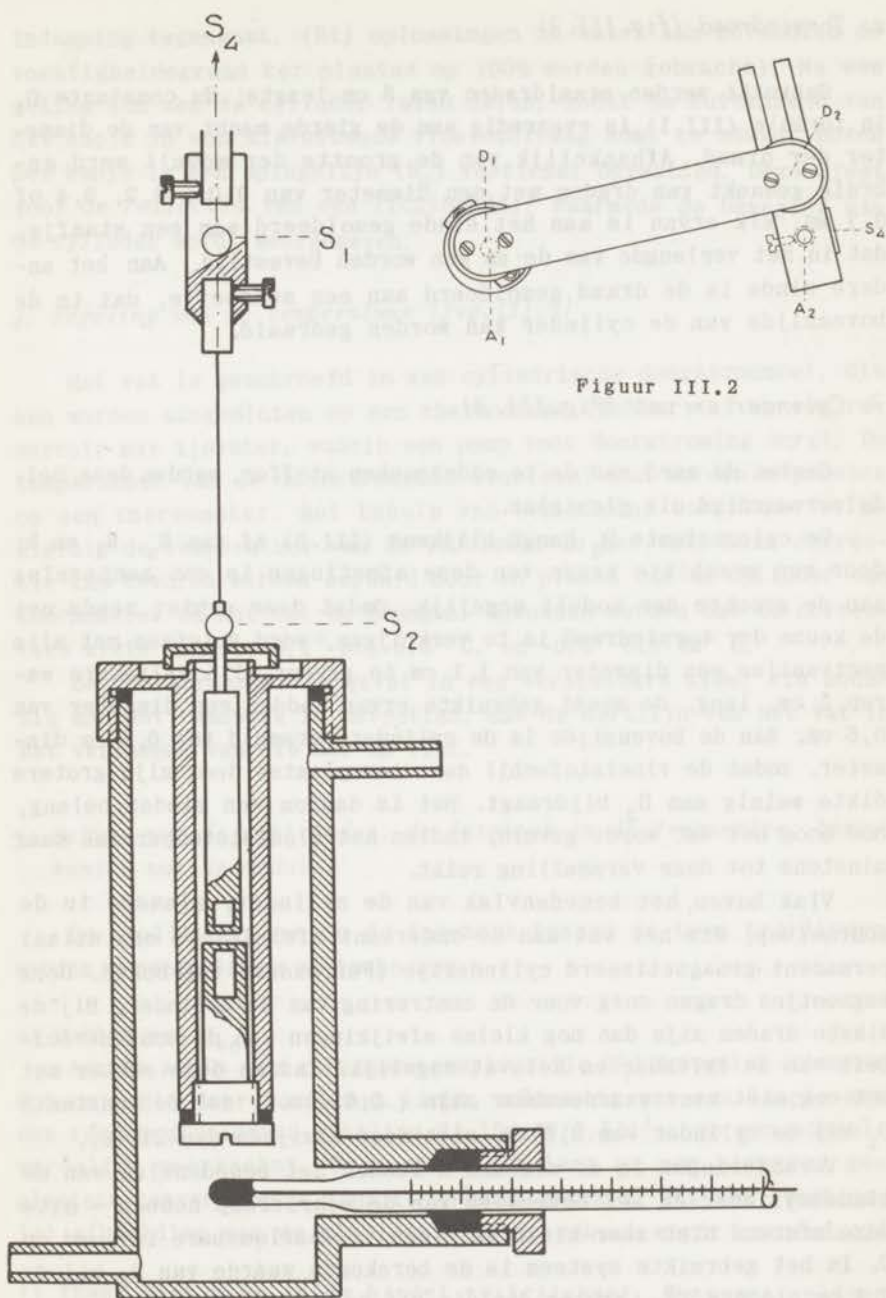
$$\epsilon = \frac{a_1}{a_2} \left[\sin \omega t + \frac{a_1}{4 a_3} (1 - \cos 2 \omega t) \right] \quad (\text{III.31})$$

Daar $a_1 \ll a_3$, kan de tweede term ten opzichte van de eerste worden verwaarloosd.

Het stelsel (behalve de motor) is aan een metalen raamwerk op een zodanige manier bevestigd, dat de assen verticaal staan. Beneden en boven aan de as A_2 zijn spiegeltjes (S_4) verticaal bevestigd, om de amplitude ϵ_{ao} en het faseverschil ϕ te kunnen meten. Hierop zal in B.5 nader worden ingegaan.

In de loop van het onderzoek zijn twee typen motor gebruikt. Bij de eerste metingen een motor met een continu instelbaar toerental (0,01 - 25 omwentelingen per seconde). Later werd overgegaan op een synchronomotor, waarmee door middel van een vertragingkast 8 vaste toerentallen konden worden verkregen

$$\left(\frac{1}{1024}, \frac{1}{256}, \frac{1}{64}, \frac{1}{16}, \frac{1}{4}, 1, 4 \text{ en } 15 \text{ omwentelingen per seconde} \right).$$



Figuur III.2

Figuur III.3

2. Torsiedraad (fig. III. 3)

Gebruikt werden staaldraden van 5 cm lengte; de constante D_1 in formule (III.1) is evenredig aan de vierde macht van de diameter der draad. Afhankelijk van de grootte der moduli werd gebruik gemaakt van draden met een diameter van 0,05, 0,2, 0,4 of 0,7 mm. Elk ervan is aan het einde gesoldeerd aan een staafje, dat in het verlengde van de as kan worden bevestigd. Aan het andere einde is de draad gesoldeerd aan een schroefje, dat in de bovenzijde van de cylinder kan worden gedraaid.

3. Cylinder en vat (fig. III. 3)

Gezien de aard van de te onderzoeken stoffen, werden deze beide vervaardigd uit plexiglas.

De celconstante D_2 hangt blijkens (III.8) af van R_u , R_1 en h ; door een geschikte keuze van deze afmetingen is een aanpassing aan de grootte der moduli mogelijk. Omdat deze echter reeds met de keuze der torsiedraad is te verkrijgen, werd volstaan met alle meetvaatjes een diameter van 1,1 cm te geven; alle cylinders waren 5 cm. lang, de meest gebruikte ervan hadden een diameter van 0,6 cm. Aan de bovenzijde is de cylinder versmald tot 0,2 cm diameter, zodat de vloeistofschil daar ter plaatse door zijn grotere dikte weinig aan D_2 bijdraagt. Het is daarom van minder belang, hoe hoog het vat wordt gevuld, indien het vloeistofoppervlak maar minstens tot deze versmalling reikt.

Vlak boven het benedenvlak van de cylinder, alsmede in de schroefdoop, die het vat aan de onderkant afsluit, is een axiaal permanent gemagnetiseerd cilindertje (Ferroxdur) ingebouwd. Deze magneetjes dragen zorg voor de centrering van de cylinder. Bij de dikste draden zijn dan nog kleine afwijkingen van de concentriciteit van de cylinder en het vat mogelijk. Indien deze echter met het oog niet meer waarneembaar zijn (0,05 cm.), zal de constante D_2 bij de cylinder van 0,6 cm. niet meer afwijken dan 2% [6].

Veranderingen in de afstand d tussen het benedenvlak van de binnencylinder en het bovenvlak van de schroefdoop hebben - mits deze afstand niet zeer klein is - een verwaarloosbare invloed op D . In het gebruikte systeem is de berekende waarde van D_2 bij $d=0,4$ cm slechts 1%_∞ groter dan die bij $d=0,5$ cm.

Aan de bovenzijde is de cylinder voorzien van een kapje, dat

indamping tegengaat. (Bij oplossingen in water kan bovendien de vochtigheidsgraad ter plaatse op 100% worden gebracht). Na een meting kan men de cylinder laten dalen, zodat de buitenrand van het kapje in een afsluitende vloeistoflaag komt te staan. Boven het kapje is een spiegeltje (S_2) verticaal bevestigd. Deze dient voor de reflectie van een lichtbundel, waarmede de beweging van de cylinder wordt weergegeven.

4. Regeling van de temperatuur (fig. III.3)

Het vat is geschroefd in een cilindrische doorstroomcel, die kan worden aangesloten op een thermostaat (Wobser) of op een reservoir met ijswater, waarin een pomp voor doorstroming zorgt. De temperatuur van de doorstromende vloeistof kan worden afgelezen op een thermometer. Met behulp van een kleine correctie volgt hieruit de temperatuur van de vloeistof in het vat. Deze correctie kan tevoren worden bepaald door in plaats van de cylinder een thermometer in het vat te brengen. Gevonden werden dat de correcties klein zijn: $+0,1^\circ$ bij $0,5^\circ$ C. en $-0,2^\circ$ bij 40° C.

De doorstroomcel is gevat in een verstelbare klem, die zodanig aan het raamwerk is bevestigd, dat de hartlijn van het vat in het verlengde van die der as ligt.

5. Meting van de amplitudes, de fasehoek en de frequentie; berekening van de moduli.

De amplituden van en de fasehoek tussen de twee trillingen worden gemeten langs optische weg.

a) Meting van ϵ_{a0}

Aan de as is een galvanometerspiegeltje (S_1) bevestigd (diameter 0,5 cm). Hierdoor wordt het licht, afkomstig van een lampje met een rechte gloeidraad (Philips BA 15d 4V/0,5A)¹), op een schaalverdeling weerkaatst. De positie der lamp en een hiervoor geplaatste convergerende lens is zodanig gekozen, dat een (verticale) afbeelding van de gloeidraad op de schaal wordt gevormd. Is

1) Thans niet meer in de handel verkrijgbaar. Eveneens voldoen echter z.g. lampjes voor oogonderzoek (mits onder overspanning gebruikt).

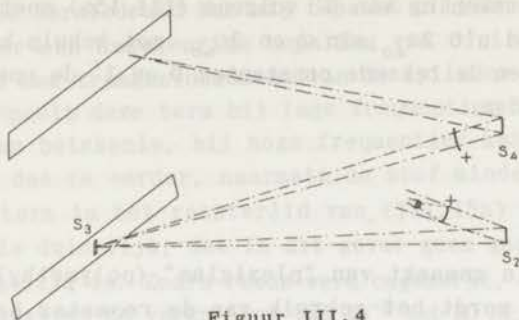
deze schaal op een afstand L van het spiegeltje geplaatst, dan heeft een draaiing van het spiegeltje over een hoek ϵ een verplaatsing $l = L \operatorname{tg} 2\epsilon$ van het lichtbeeld tengevolge. Bij kleine draaiingshoek is $\epsilon = 1/2L$ (in radialen). De afstand L is zodanig gekozen dat l (in mm) gelijk is aan ϵ (in minuten); L moet dus 172 cm. zijn. Bij niet zeer kleine draaiingshoeken moet een correctie worden aangebracht, die bij de grootste gebruikte hoeken ($300'$) niet meer verwaarloosbaar klein is ($3'$). Daar nu het spiegeltje aan de as is bevestigd, wordt op de hiervoor beschreven wijze de beweging hiervan - door (III.19) voorgesteld - weergegeven; de gecorrigeerde afstand tussen de keerpunten is $2 \epsilon_{ao}$.

b) Meting van ϵ_{co}

Deze wordt op geheel analoge wijze uitgevoerd; hiertoe is boven het kapje aan de cylinder een spiegeltje (S_2) bevestigd, dat het licht van een tweede lamp weerkaatst. Hoewel de afbeelding op dezelfde schaalverdeling als in a) plaats vindt, is de afstand l niet geheel dezelfde, doordat de schaalverdeling enigszins helt. Dit laatste is gedaan met het oog op de meting c). De afstand l ondervindt dus een correctie, die bijvoorbeeld bepaald kan worden door vergelijking van de afstanden tussen de keerpunten in a) en in b), wanneer het vat niet is gevuld. De gecorrigeerde afstand is in het laatste geval $2 \epsilon_{co}$.

c) Meting van $\epsilon_{ao} \sin \phi$. (fig. III.4)

Op de schaalverdeling is een spiegeltje (S) geplakt, waarvan de dimensies ongeveer overeenkomen met die van het gloeidraadbeeld. De plaats van het spiegeltje is zodanig gekozen, dat bij ϵ_{co} de van de spiegel S_2 afkomstige lichtbundel wordt weerkaatst. De reeds vermelde helling van de schaalverdeling zorgt ervoor, dat de gereflecteerde bundel juist op een grotere spiegel S_4 valt, die aan de top van de as evenwijdig aan het spiegeltje S_1 is bevestigd. Op haar beurt weerkaatst de spiegel S_4 de nu divergerende lichtbundel in de richting van een tweede schaalverdeling, die op ooghoogte boven de eerste is aangebracht. Hierop wordt nu, doordat op ongeveer 10 cm voor S_4 een positieve lens is geplaatst, een tweede afbeelding van de gloeidraad gevormd. De tweede schaalverdeling is doorschijnend, zodat men in de verzwakte lichtbundel kan kijken.



Figuur III.4

Tweemaal per trillingsperiode wordt de gloeidraad op de bovenste schaalverdeling afgebeeld. Wanneer ϵ_c dan weinig afwijkt van de gemiddelde waarde $\epsilon_c = 0$:

$$\epsilon_c = \epsilon_{c0} \sin(\omega t - \phi) = \theta \quad (\text{klein}),$$

vindt men hieruit twee oplossingen voor $\sin \omega t$:

$$\left. \begin{aligned} \sin \omega t_1 &= \sin \left(\frac{\theta}{\epsilon_{c0}} + \phi \right) \\ \sin \omega t_2 &= \sin \left(\frac{\theta}{\epsilon_{c0}} - \phi \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III. 32})$$

De afstand tussen de twee gevormde afbeeldingen op de doorschijnende schaalverdeling is dan

$$\epsilon_a(t_1) - \epsilon_a(t_2) = \epsilon_{c0} \sin \omega t_1 - \epsilon_{a0} \sin \omega t_2 = 2 \epsilon_{a0} \cos \frac{\theta}{\epsilon_{c0}} \sin \phi \quad (\text{III. 33})$$

en met $\frac{\theta}{\epsilon_{c0}} \ll 1$ eenvoudig gelijk te stellen aan $2 \epsilon_{a0} \sin \phi$.

d) Meting van de frequentie

Lage frequenties (tot 3 omw/sec.) kunnen worden bepaald met een stophorloge, hogere frequenties met een toerenteller op de as A.

e) Berekening der dynamische moduli

Wanneer de constante D bekend is, volgt de verliesmodulus G'' volgens (III.15b) direct uit de gemeten grootheden $2 \epsilon_{a0} \sin \phi$ en

$2\epsilon_{co}$. Voor de berekening van G' volgens (III.15a) moet eerst $\sin \phi$ worden berekend uit $2\epsilon_{ao} \sin \phi$ en $2\epsilon_{co}$, met behulp hiervan $\cos \phi$, waarna met ω en de bekende constanten D en I' de opslagmodulus kan worden gevonden.

6. Bereik

De meetcel is gemaakt van "plexiglas" (polymethylmethacrylaat). Hierdoor wordt het gebruik van de reometer beperkt tot stoffen, die "plexiglas" niet aantasten, zoals zwakke zuren en basen, alkanen, oliën; bovendien tot temperaturen beneden 60° . Overigens kan een verdamping van het oplosmiddel een extra beperking betekenen.

De constructie van het raamwerk en het eraan bevestigde mechanisme, dat de rotatie in een trilling omzet, laat geen hogere frequentie dan 30 Hz-toe; aan de andere kant zijn door de vertragingkast frequenties tot 10^{-3} Hz te bereiken.

Met de reometer kunnen in principe moduli van elke grootte worden gemeten. Het inbrengen van stoffen met zeer grote moduli zal echter een tijdrovende bezigheid zijn. In de praktijk wordt de begrenzing wat betreft de modulus-grootte gevormd door de nauwkeurigheid, die men van de bepaling eist. Kan de aflezing van de gloeidraadbeelden op $\Delta 1$ mm nauwkeurig worden verricht, dan is de maximale relatieve toevallige fout in de verliesmodulus:

$$\frac{\Delta G''}{G''} = \Delta l \left(\frac{1}{\epsilon_{ao} \sin \phi} + \frac{1}{\epsilon_{co}} \right) \quad (\text{III.34})$$

Daar Δl in de regel niet meer dan 1 mm is, zal de fout in G'' en bij een nauwkeurige frequentiebepaling ook in η' gewoonlijk niet groter zijn dan een paar procenten, indien men een geschikte torsiedraad gebruikt. De maximale relatieve toevallige fout in G' is echter niet in een even eenvoudige formule uit te drukken:

$$\frac{\Delta G'}{G'} = \Delta l \cdot \frac{\text{tg} \phi}{\epsilon_{co}} \cdot \frac{\epsilon_{ao} \cos \phi - \epsilon_{co} (1 + \sin^{-1} \phi)}{\epsilon_{ao} \cos \phi - \epsilon_{co} (1 - I' \omega^2)} \quad (\text{III.35})$$

Deze fout kan bij $\phi \sim \frac{\pi}{2}$ of $\epsilon_{co} \ll 1$ aanzienlijk zijn; door een goede

keuze van de torsiedraad kan zij beperkt blijven tot enkele procenten. Voor een nauwkeurige bepaling van G' is het voorts van belang, dat het traagheidsmoment van de cylinder en daarmee $I'\omega^2$ klein is. Speelt deze term bij lage frequenties in vele gevallen geen rol van betekenis, bij hoge frequenties kan zij gaan overheersen en des te eerder, naarmate de stof minder elastisch is. De eerste term in het rechterlid van (III.15a) wordt dan negatief; het is duidelijk, dat in dit geval geen goede bepaling van G' meer mogelijk is. Zoals reeds werd opgemerkt, zijn met de reometer frequenties te verkrijgen van 10^{-3} tot 30 Hz. Kleinere moduli kunnen echter slechts worden bepaald tussen frequentiegrenzen, die dichter opeen liggen. De benedengrens ligt daar, waar de metingen met de dunste beschikbare draad nog voldoende nauwkeurig zijn. De bepalende factor is wat dat betreft G' : het verschil $\epsilon_{a_0} - \epsilon_{c_0}$, wat betreft G'' : $\epsilon_{a_0} \sin \phi$. Daarentegen wordt de bovengrens vastgelegd door (III.27); de constanten zijn in het systeem ($R_u = 0,55$ cm, $R_i = 0,30$ cm): $F_1 = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2$ en $F_2 = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{cm}^4$; in het systeem ($R_u = 0,55$ cm, $R_i = 0,45$ cm) zijn zij; $F_1 = 0,95 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2$ en $F_2 = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{cm}^4$. Voor Newtonse vloeistoffen met $\rho = 1$ wordt de frequentie ν_{\max} (in omw/sec) waarbij de correctie in (III.26) nog maar 1% is, gegeven door $\nu_{\max} < 3 \eta$ resp. $\nu_{\max} < 7\eta$ (η in Poises). Deze vloeistoffen kan men dus tot aan 15 omw/sec meten, indien de viscositeit ervan maar groter is dan 5 resp. 2P. Staat men in de bepaalde moduli geen grotere fout dan 2% toe, dan kan men met de beschikbare draden (diameter 0,05 tot 0,7 mm) moduli meten van 0,2 tot $2 \cdot 10^5$ dyne/cm², indien de amplitude van de asbeweging 5° is. Deze komen overeen met viscositeiten van 0,1 P - door de eis (III.27) alleen bij $\nu = 1$ omw/sec - tot $3 \cdot 10^7$ P (alleen bij $\nu = 10^{-3}$ omw/sec).

7. Ijking.

In een Ubbelohde-viscosimeter, die vooraf met water was ijkt, werden de viscositeiten van twee paraffineoliën bepaald. Vervolgens werden deze oliën gebruikt voor een ijking van een tweede Ubbelohde-viscosimeter, waarin tenslotte de viscositeit van een siliconenolie (A) werd gemeten. Voor de berekening van de viscositeit uit de uitlooptijd van een olie moest het soortelijk gewicht bekend zijn; dit was van te voren in een pyknometer bepaald. De drie oliën deden nu dienst als ijkvloeistoffen in de

reometer, waarbij de cylinder een diameter van 6 mm had en de torsiedraden van 0,05, 0,1 en 0,2 mm diameter werden gebruikt. Met de daaruit verkregen constanten D kon de viscositeit van een andere, meer visceuze siliconenolie (B) worden bepaald en met behulp van deze olie weer de constante van een torsiedraad van 0,4 mm diameter. In onderstaande tabel zijn de viscositeiten en dichtheden van de ijkoliën gegeven, de laatste t.o.v. water bij

Tabel III.1

olie	η (Poise)	$\rho \rightarrow$ (g/cm ³)
paraffine olie a	0,534	0,8720
paraffine olie b	1,419	0,8803
siliconen olie A	9,476	0,9727
siliconen olie B	114	
siliconen olie C	1260	

25° C. Met de twee dikke draden (0,2 en 0,4 diameter) werd hierop de viscositeit van een derde siliconen olie (C) bepaald, waaruit tenslotte nog de constante van een draad van 0,7 diameter werd verkregen. In het frequentiegebied, waarbinnen de ijkingen werden verricht, was reeds bij olie B, maar vooral bij olie C het begin van de viscositeitsafname met toenemende frequentie te constateren.

In de loop van het onderzoek werd gebruik gemaakt van verschillende systemen cylinder-vat, waarvan de constanten onderling kleine verschillen vertoonden. Bovendien zijn de dunste draden enkele malen vervangen. Om een indruk te geven van de grootte der constanten D zijn deze hieronder voor één der systemen gegeven. Daar zij werden bepaald uit metingen bij tenminste 2 frequenties waarbij zich in ϵ_{c0} en $\epsilon_{a0} \sin \varphi$ tezamen geen grotere toevallige relatieve fout dan 2% kon voordoen, moet in de opgegeven waarden deze nauwkeurigheid worden gezien.

Met een micrometer werden de afmetingen van de cylinder, het vat en de torsiedraden bepaald. Vervolgens werd D_2 berekend uit (III.8) en de modulus G_{staal} van het materiaal der torsiedraden uit

$$G_{\text{staal}} = \frac{32 \cdot 1 D_2 D}{\pi d^4} \quad (\text{III.36})$$

Hierin stellen d en l de diameter resp. de lengte van de torsie-
draad voor. Afmetingen vat en cylinder:

$R_u = 0,55$ cm; $R_i = 0,30$ cm; $h = 5,0$ cm. Hieruit berekend: $D_2 = 8,1$ cm³

Tabel III.2

Afmetingen torsiedraden:		Berekend:	
d (cm)	l (cm)	D (dyne/cm ²)	G_{staal} (10 ¹⁰ dyne/cm ²)
0,00495	5,20	1,06	7,6
0,0100	4,98	18,1	7,4
0,0211	5,10	339	7,2
0,0401	5,02	4750	7,6
0,0692	5,16	40000	7,4

Deze waarden van de modulus komen zowel onderling, als met die van diverse staalsoorten (8.10¹⁰ dyne/cm²) redelijk overeen.

De traagheidsfactor $I'_c = I_c/D_2$ werd bepaald uit de trillingstijd T of de frequentie ν van de cylinder, hangend in lucht.

In het beschreven systeem zijn deze

- aan de draad 0,1 mm : T (vrije trilling) = 0,393 sec.
- aan de draad 0,2 mm: ν (gedwongen trilling, resonantie frequentie) = 11,0 omw/sec.

$$\text{Uit a): } \frac{4\pi^2 I_c}{D_2} = DT^2 = 2,80 \text{ g/cm}$$

$$\text{Uit b): } \frac{4\pi^2 I_c}{D_2} = \frac{D}{D_2} = 2,80 \text{ g/cm}$$

Daar in dit systeem met $\rho=1$ de term $4\pi^2 \cdot \frac{\rho}{4} F_1 = 0,34$ g/cm, wordt uiteindelijk gevonden

$$4\pi^2 I' = 3,14$$

zodat bij de bepaling van G' volgens (III.15a) de traagheidsterm gelijk is aan $\frac{3,14}{T^2}$ dyne/cm²

Blz. 63 6^e regel v.o. : D/D_2 moet zijn D/ν^2

8. Metingen bij stationaire stroming.

Met de reometer kunnen ook viscositeitsbepalingen bij stationaire stroming worden uitgevoerd. Daartoe worden de assen ontkoppeld bij het draaipunt D_2 , de as A_2 wordt nu direct aangesloten op de motor. De bewegingen van de as en de cylinder worden dan gegeven door

$$\epsilon_a = \omega t \quad (\text{III. 37})$$

$$\epsilon_o = \omega t - \phi \quad (\text{III. 38})$$

Ingevuld in (III.9), waarbij tevens G^* moet worden vervangen door $\eta \dot{\epsilon}_o$, geeft dit

$$D\phi - \eta = 0 \quad (\text{III. 39})$$

Brengt men in de rusttoestand de gloeidraadbeelden ergens op de schaalverdeling precies boven elkaar, dan zal daar tijdens de beweging het via S_2 gevormde beeld een tijd $\Delta t = \phi/\omega$ later voorbijgaan dan het via S_1 gevormde. Door deze tijd te meten kan de viscositeit worden berekend volgens

$$\eta = D \Delta t \quad (\text{III. 40})$$

Ook kan men ϕ meten volgens de manier, waarop $\epsilon_{ao} \sin \phi$ wordt bepaald (5.c)). Reflectie naar S_4 treedt n.l. op als $\epsilon_c = 0$ en dus $\epsilon_a = \phi$; éénmaal per omwenteling wordt op de doorschijnende schaalverdeling een afbeelding gevormd, die ten opzichte van haar positie in de rusttoestand verschoven is over een afstand

$$l = L \operatorname{tg} 2\epsilon = L \operatorname{tg} 2\phi \quad (\text{III. 41})$$

waaruit volgt

$$\eta = \frac{D}{2\omega} \operatorname{bg} \operatorname{tg} \frac{l}{L} \quad (\text{III. 42})$$

In tegenstelling met de dynamische moduli wordt hier η niet uit een verhouding bepaald; L moet dus precies bekend zijn.

Literatuur

1. T.E. Morrison, L.J. Zapas en T.W. De Witt, Rev.Sci.Instr. 26 (1955), 357.
2. P. Dekking, Proefschrift Leiden (1961).
3. H. Goldberg en O.Sandvik, Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 19 (1947), 123.
4. H. Markovitz, J.Appl.Phys. 23 (1952), 1070.
5. A. Takami en S. Oka, Rep.Progr.Polymer Phys.Japan 4 (1961), 28.
6. H. Umstätter, "Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie". (Springer-Verlag, 1952), 73.

IV BEREIDING EN KARAKTERISERING DER POLYZUREN

A. Algemeen

1. Bereiding

Polyacrylzuur en polymethacrylzuur werden als volgt bereid: Door destillatie onder verminderde druk werd het monomeer (Fluka) ontdaan van de stabilisator waarna het in een met water verdunde H_2O_2 -oplossing van $80^\circ C$ werd gebracht. Het mengsel werd gedurende 5 à 6 uur op $80^\circ C$ gehouden; onder roeren werd stikstof doorgeleid, zolang dit redelijk mogelijk was. De oplossing werd daarna uitgegoten in methanol er er werd een mespunt phenyl- β -naphthylamine toegevoegd om de polymerisatie te stoppen. Het polymeer werd nu uit de oplossing afgescheiden door deze onder flink roeren in overmaat aether uit te gieten; na met aether te zijn gewassen werd het gedroogd in vacuo bij $50^\circ C$ om tenslotte in een colloïdmolen tot poeder te worden vernalen.

2. Fractionering

Het aldus verkregen polymeer bestaat uit moleculen van uiteenlopende polymerisatiegraden. Men kan de breedte van de aantal-distributie over de diverse moleculairgewichten reduceren door te fractioneren. Daartoe werd het polymeer opgelost in methanol; onder roeren werd aether toegevoegd tot een troebeling een fase-scheiding aankondigde. Had deze zich na enige tijd voltrokken, dan werd de bovenste fase afgeschonken; in een enkel geval werd op de gescheiden fasen nog een volgende fractionering toegepast. Het polymeer werd neergeslagen door een extra hoeveelheid aether aan de oplossingen toe te voegen.

De fractionering van polymethacrylzuur werd nog iets zorgvuldiger uitgevoerd; de oplossing werd in een thermostaat op $25^\circ C$ gehouden; nadat de fasescheiding had plaatsgevonden, werd de tem-

peratuur verlaagd tot er weer één heldere oplossing teruggevormd was (omstreeks 18° C). Door onder goed roeren de temperatuur geleidelijk weer op 25° C te brengen werd opnieuw een fasescheiding bewerkt.

3. Bepaling van de zuiverheid

Het polyzuur werd conductometrisch of potentiometrisch getitreerd met loog; bij laatstgenoemde titraties werd KCl toegevoegd, teneinde een duidelijk omslagpunt te verkrijgen. Van alle polymeren en -fracties bleek de zuiverheid omstreeks 90% te zijn; ondanks herhaaldelijk beurtelings poederen in een colloïdmolen en drogen in vacuo bij omstreeks 50° C kon het gehalte aan polymeer niet tot 100% worden opgevoerd. Ook andere bereidingsmethoden [1] blijken niet tot 100% zuiverheid te leiden. Vermoedelijk worden de laatste resten van het synthese- of het fractioneringsmilieu in het polymeer opgesloten, waardoor zij zeer moeilijk zijn te verwijderen.

4. Bepaling van het moleculairgewicht

Een gemiddeld moleculairgewicht kan worden berekend uit de intrinsieke viscositeit

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \quad (\text{IV.1})$$

waarin η de viscositeit van een oplossing met concentratie c en η_0 die van het zuivere oplosmiddel voorstelt; de specifieke viscositeit η_{sp} kan bij lage concentratie worden uitgedrukt in $[\eta]$ en c , bijvoorbeeld door de vergelijking van Huggins

$$\eta_{sp} = [\eta] c + k' [\eta]^2 c^2 \quad (\text{IV.2})$$

waarin k' een constante is.

Door Mark is de intrinsieke viscositeit in verband gebracht met het moleculairgewicht

$$[\eta] = K M^\alpha \quad (\text{IV.3})$$

Voor beide polymeren in een aantal oplosmiddelen zijn de constanten K en α bekend, zodat M uit $[\eta]$ kan worden gevonden. Deze laatste grootheid volgt uit een extrapolatie van η_{sp}/c naar $c = 0$

De viscositeiten werden bepaald in een Ubbelohde-viscosimeter. Hierin loopt een bepaald volume vloeistof onder het eigen gewicht door een capillair in een tijd t , die evenredig is met η/ρ . Het soortelijk gewicht ρ van verdunde oplossingen is bij benadering lineair te stellen met de concentratie:

$$\rho = \rho_0 + \frac{d\rho}{dc} \cdot c \quad (\text{IV. 4})$$

Hieruit volgt, dat

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{t - t_0}{t_0 c} + \frac{t}{t_0} \cdot \frac{1}{\rho_0} \cdot \frac{d\rho}{dc} \quad (\text{IV. 5})$$

De tweede term in het rechterlid van (IV.5) is (behalve bij polymeren met een laag moleculairgewicht) zeer klein t.o.v. de eerste.

B. Polyacrylzuur

1/2 Bereiding en fractionering

In samenwerking met Selier [2] werden twee soorten polymerisaties verricht, die verschillen in de samenstelling van het uitgangsmengsel.

Bij de eerste (I) werd uitgegaan van : 225 g acrylzuur, 110 g H_2O_2 (30%) en 1350 g water. Verkregen werd 210 g polyacrylzuur, die in drie fracties werden gesplitst, waarna de fractie met het hoogste moleculairgewicht opnieuw werd gefractioneerd. Tevoren was een proefpolymerisatie en -fractionering (I') uitgevoerd met dezelfde mengverhouding der uitgangsstoffen.

Bij de tweede polymerisatie was de samenstelling: 225 g acrylzuur, 12,5 g H_2O_2 (30%) en 1365 g water. De H_2O_2 -concentratie was hier veel kleiner, de productie van radicalen eveneens, zodat een hoger moleculairgewicht mocht worden verwacht. De hogere polymerisatiegraad bracht wat betreft de verwerking van het product (II)

moelijkheden met zich mee: zelfs na enkele weken staan onder methanol was slechts een klein gedeelte van de taai massa opgelost. Dit deel werd weer met aether neergeslagen en daarop gefractioneerd. Alleen de fractie met het hoogste moleculairgewicht (II-1) werd geïsoleerd.

De resultaten zijn samengesteld in tabel IV.1.

Tabel IV.1.

Poly- meer	Samenstelling reactiemengsel (%)			Op- brengst (%)	Frac- tie	Ge- deelte (%)	Zuiver- heid (%)	M	k' (vgl. IV.2)
	Acrylzuur	H ₂ O ₂ (30%)	H ₂ O						
I'	13,5	6,5	80,0	71	I'-1	54	87,6	2,6.10 ⁶	0,68
					I'-2	29		8,3.10 ⁵	0,69
I	13,5	6,5	80,0	62	I-1a	15	84,9	1,7.10 ⁶	0,97
					I-1b	7	85,8	7,4.10 ⁵	0,91
					I-1c	11	83,2	6,0.10 ⁵	0,80
					I-2	41	85,8	7,4.10 ⁵	0,88
					I-3	26	86,4	3,1.10 ⁵	0,94
II	14,0	0,8	85,2		II-1	5	83,0	7,8.10 ⁶	

3. Bepaling van de zuiverheid

De in de tabel vermelde waarden van de zuiverheid zijn ten dele bepaald uit conductometrische titraties met 0,5 N NaOH, ten dele uit potentiometrische titraties met 0,1 N KOH. De curven der potentiometrische titraties stemmen in vorm overeen met de in de literatuur gegeven curven voor polyacrylzuur [3]. Selier [2] heeft deze voor een fractie (II.1) aan een nadere analyse onderworpen; hieruit bleek, dat ook kwantitatief een goede overeenstemming bestaat.

4. Bepaling van het moleculairgewicht

De moleculairgewichten der fracties I' en I werden bepaald in

dioxaan bij 30° C volgens Newman, Krigbaum, Laugier en Ferry [1]

$$[\eta] = 0,85 \cdot 10^{-3} M^{0,50} \text{ dl/g} \quad (\text{IV.7})$$

De k' -waarden der fracties komen ongeveer overeen met de in [1] opgegeven waarden.

De fractie II-1 was te weinig oplosbaar in dioxaan om een dergelijke moleculairgewichtsbepaling mogelijk te maken, reden waarom een secundaire methode werd toegepast. Selier [2] vond uit metingen met de nu bekende moleculairgewichten der fracties I voor polyacrylzuur in 0,01 N HCl bij 30° C:

$$[\eta] = 0,69 \cdot 10^{-3} M^{0,50} \text{ dl/g} \quad (\text{IV.8})$$

Met behulp hiervan werd het moleculairgewicht der fractie II bepaald.

C. Polymethacrylzuur

1/2 Bereiding en fractionering

Voor de eerste metingen was door Leyte [4] een ongefractioneerend polymeer beschikbaar gesteld, dat verkregen was door 180 g methacrylzuur te polymeriseren onder invloed van 5,4 g H₂O₂ (30%) in 900 g water. In samenwerking met Selier [2] werd een polymerisatie uitgevoerd, waarbij het reactiemengsel dezelfde samenstelling had. Het verkregen product (S) werd gesplitst in twee gedeelten, die afzonderlijk werden gefractioneerd. Van twee der fracties werd M bepaald, nl. van de fractie met het laagste moleculairgewicht uit de ene (S.a-1) en die met het hoogste moleculairgewicht uit de andere fractionering (S.b-3).

Naderhand werden nog vier polymerisaties uitgevoerd, waarbij het reactiemengsel steeds een andere samenstelling had. Twee van deze polymerisaties werden gevolgd door een fractionering. Deze leverden polymeren met een lager moleculairgewicht op, naarmate de gewichtsverhouding methacrylzuur: H₂O₂ kleiner was.

De resultaten zijn vermeld in tabel IV.2.

Tabel IV.2

Poly- meer	Samenstelling reactiemengsel (%)			Op- brengst (%)	Zuiver- heid (%)	M	Frac- tie	Ge- deelte %	Zuiver- heid %	M	k' (vgl. IV.2)
	Methacryl- zuur ³	H ₂ O ₂ (30%)	H ₂ O								
L	16,6	0,5	82,9		94,8	1,4 · 10 ⁶ (I) 1,5 · 10 ⁶ (III)					0,41
S	16,6	0,5	82,9	81			S. a-1	20	86,1	1,7 · 10 ⁶ (I)	
							S. b-3	54	86,2	2,7 · 10 ⁶ (I) 2,8 · 10 ⁶ (II)	
O-P	8,5	91,5		30		1,4 · 10 ³ (III)					
I-P	15,8	1,5	82,7	76	90,1	9,5 · 10 ⁵ (III)					0,42
II-P	17,6	43,3	39,1	76		2,3 · 10 ⁴ (III)	IIP-1	32		1,2 · 10 ⁴ (III)	0,47
							IIP-2	27	91,0	1,8 · 10 ⁴ (III)	0,44
							IIP-3	32		3,1 · 10 ⁴ (III)	0,48
							IIP-4	9		5,2 · 10 ⁴ (III)	0,48
III-P	13,5	5,4	81,1	76		1,4 · 10 ⁵ (III)	IIIP-1	17		5,8 · 10 ⁴ (III)	0,36
							IIIP-2	61	94,0	1,1 ₅ · 10 ⁵ (I) 1,0 ₅ · 10 ⁵ (III)	0,29
							IIIP-4	15		2,8 ₅ · 10 ⁵ (III)	0,34

3. Bepaling van de zuiverheid

De opgegeven waarden zijn verkregen uit potentiometrische titraties met 0,1 N KOH. De curven zijn analoog aan de in de literatuur vermelde [3].

4. Bepaling van het moleculairgewicht

Er zijn voor een viscosimetrische bepaling van M drie methoden bekend:

I. Baxendale, Bywater en Evans [5] vonden voor polymethylmethacrylaat in benzeen bij 25° C tussen $[\eta]$ en de polymerisatiegraad P de volgende betrekking:

$$P = 2,81 \cdot 10^3 [\eta]^{1,32} \quad (\text{IV.9})$$

Door Arnold en Overbeek [6] werd ondersteld, dat deze relatie niet alleen voor P.M.A. met gemethyleerde carboxylgroepen opgaat, maar ook voor P.M.A. met door NaOH of KOH geneutraliseerde carboxylgroepen in zeer geconcentreerde NaNO_3 -oplossingen (2N). Uit (IV.9) moet dan volgen:

$$M = 86 \cdot P = 2,42 \cdot 10^5 [\eta]^{1,32} \quad (\text{IV.10})$$

II. Katchalsky en Eisenberg [7] vonden voor P.M.A. in 0,002 N HCl bij 30° C:

$$[\eta] = 0,66 \cdot 10^{-3} M^{0,50} \quad (\text{IV.11})$$

III. Wiederhorn en Brown [8] gaven voor P.M.A. in methanol bij 26° C:

$$[\eta] = 2,42 \cdot 10^{-3} M^{0,51}$$

Voor bepalingen van zeer hoge moleculairgewichten is deze laatste methode niet goed bruikbaar: bij afnemende concentratie wordt het polyzuur voor een steeds groter gedeelte gedissocieerd. Door de onderlinge afstoting der negatief geladen carboxylgroepen, in steeds toenemend aantal op het molecuul aanwezig, wordt dit laatste gestrekt; de specifieke viscositeit stijgt. Er is dan ook

geen extrapolatie van η_{sp}/c naar $c = 0$ meer mogelijk.

In tabel IV-2 zijn de resultaten der moleculairgewichtsbepalingen voorzien van een aanduiding der gevolgde methode. Waar niet bepaald, werd ter berekening van $[\eta]$ de zuiverheid van een fractie gelijkgesteld aan de uit een titratie bekende zuiverheid van een uit dezelfde polymerisatie voortgekomen fractie. De correctieterm voor de dichtheidsverandering met de concentratie, voorkomende in (IV. 5), is voor P.M.A. in methanol gelijk aan $0,007 \frac{t}{t}$ en dus klein. In overeenstemming met hetgeen reeds bekend was uit literatuurgegevens [8], bleken de waarden van k' uit (IV. 2) voor P.M.A. in methanol te liggen tussen 0,3 en 0,5.

Literatuur

1. S. Newman, W.R. Krigbaum, C. Laugier en P.J. Flory, J.Polymer Sci. 14 (1954), 45.
2. P. Selier, Proefschrift Leiden (1965).
3. H.P. Gregor en M. Frederick, J.Polymer Sci. 23 (1957), 451.
4. J.C. Leyte, Proefschrift Leiden (1961).
5. J.H. Baxendale, S. Bywater en M.G. Evans, J.Polymer Sci. 1 (1946), 237.
6. R. Arnold en J.Th.G. Overbeek, Rec.Trav.Chim. 69 (1950), 192.
7. A. Katchalsky en H. Eisenberg, J.Polymer Sci. 6 (1951), 145.
8. N.M. Wiederhorn en A.R. Brown, J.Polymer Sci. 8 (1952), 651.

V METINGEN

A. Bereiding der oplossingen

In een kleine stoperlenmeyer (25 of 50 ml) werd 1-2 gram polyzuur nauwkeurig afgewogen en hieraan een berekende hoeveelheid gedestilleerd water toegevoegd, waaruit de lucht kort tevoren door uitkoken was verwijderd. (Bij de bereiding van gedeeltelijk of geheel geneutraliseerde oplossingen was vooraf een berekende hoeveelheid NaOH-oplossing met bekende titer toegevoegd.) De lucht boven de vloeistof werd door het inleiden van stikstof verdreven, waarna de erlenmeyer werd afgesloten; door weging werd de concentratie van de oplossing bepaald.

Aan het oppervlak van het polyzuur ontstond in eerste instantie een laagje geconcentreerde en daardoor zeer visco-elastische oplossing, die het polyzuur van het erboven staande water afsloot. De diffusie van water vond dan ook slechts zeer langzaam plaats. Toch waren de meeste oplossingen na enkele dagen voldoende homogeen om te worden gemeten. Bij de niet-geneutraliseerde P.M.A.-oplossingen echter duurde dit veel langer. Om deze reden werd hier het water even beneden het kookpunt in de erlenmeyer gebracht. Bij deze temperatuur nl. is P.M.A. slecht oplosbaar in water [1] en kan door schudden worden gedispergeerd, alvorens bij afkoeling een gel te vormen.

De oplossing werd in het donker bewaard om degradatie onder invloed van licht [2] te voorkomen; ook tijdens de metingen werd het licht zo goed mogelijk geweerd door zwart papier om het meetvat te wikkelen. Teneinde de homogenisering te bevorderen, werd van tijd tot tijd geschud. Dit laatste moest bij de P.M.A.-oplossingen wegens hun negatief-thixotrope eigenschappen [3] langzaam geschieden. Gedeeltelijk of geheel geneutraliseerd polyzuur degradeert onder invloed van lucht [4]; om deze reden werden de oplossingen onder stikstof bewaard.

Voor een verwerking van de resultaten tot gereduceerde waarden moesten de in gewichtsprocenten bepaalde concentraties worden omgerekend tot in g/ml. Hiertoe is het noodzakelijk, de dichtheid van de desbetreffende oplossing te kennen. Aangeziende omrekeningsfactor weinig van 1 afwijkt, werd volstaan met het bepalen van de dichtheid van slechts enkele ongeneutraliseerde en geneutraliseerde oplossingen; uit de ongeveer lineaire relaties tussen de dichtheid en de concentratie (fig. V.1) werden de dichtheden van de andere oplossingen grafisch bepaald. Bij de reducties werd de geringe invloed van de temperatuur op de dichtheid buiten beschouwing gelaten.

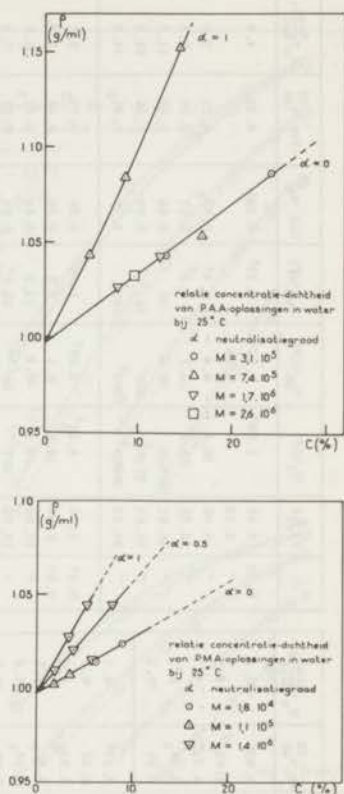


Fig. V.1a + b

B. Polyacrylzuur

1. Resultaten.

Van de fracties I-1a, I-2, I-3 en II-1 werden oplossingen in water gemaakt; van een der fracties (I-2) bovendien oplossingen, die met KOH gedeeltelijk of geheel waren geneutraliseerd. De dynamische moduli van deze oplossingen werden gemeten bij 1^o, 25^o en 40^oC en in gereduceerde vorm uitgezet tegen de frequentie ω (figuur V.2a-d; 3a-d).

In de tabellen V.1 en V.2 zijn de viscositeiten bij 1^o, 25^o

M	$c(\frac{K}{dl})$	$\eta_{10}(P)$	$\eta_{25}(P)$	$\eta_{40}(P)$	$\log a_1^{25}$	$-\log a_{40}^{25}$	$H_a(\frac{Kcal}{Mol})$	
$3,1 \cdot 10^5$	5,29	0,095 ₅ ^e	0,084	0,075 ₅ ^f	0,07 ^e	0,05 ^f	3,1	
	7,94	0,285 ^e	0,231	0,195 ^f	0,105 ^e	0,085 ^f	4,9	
	13,53	4,77	1,58	0,99	0,51 ₅	0,22 ₅	7,2	
	19,68	43	10,7	5,65	0,64	0,29 ₅	9,2	
	26,17	280	61	29,1	0,70	0,34	10,2	
$7,4 \cdot 10^5$	8,33	3,77 ^(c)	1,27 ^c	1,02 ^e	0,51	0,17 ^e	6,3	
	10,55	12,8	3,60	2,23	0,58 ₅	0,23	7,7	
	13,68	59 ^(c)	14,3	8,9 ^b	0,65	0,22 ₅	8,2	
	17,83	330 ^(b)	74 ^(b)	38,3 ^c	0,69	0,30 ₅	9,6	
	22,68	1760 ^(b)	360	174 ^b	0,72	0,33 ₅	10,4	
	24,00	2260 ^b	487 ^b	216 ^b	0,72	0,37 ₅	10,9	
	$1,7 \cdot 10^6$	2,69	0,128 ^e	0,113	0,106 ^f	0,06 ₅ ^e	0,03 ^f	2,5
4,04		0,368 ^e	0,318	0,259	0,07 ₅ ^e	0,11	3,3 ₅	
5,98		1,93 ^d	1,48	1,13	0,14 ^f	0,14	5,0	
7,92		20,6	5,56	3,41	0,60 ₅	0,23	7,0	
9,99		105 ^b	21,0	11,9 ^b	0,73	0,27	9,4	
12,88		460 ^a	97,5 ^b	50 ^b	0,71	0,31	10,0	
16,79		3200	590	286	0,77	0,33 ₅	10,8	
20,50		14200 ^b	2700 ^b	1270 ^b	0,76	0,36	11,0	
$7,8 \cdot 10^6$		4,72	20,7	7,8	5,75	0,46	0,16	5,8
		6,52	210	62	41	0,57	0,22	7,6
	8,54	1280 ^a	330 ^a	190	0,67	0,27	9,2 ₅	
	11,03		5100 ^a	2400 ^a	0,71	0,32	10,4	

Tabel V.1. Viscositeiten, verschuivingen en schijnbare activeringsenergieën bij 25° C van ongenutraliseerde P.A.A.-oplossingen in water. *a*, *b* en *c*: verkregen uit stationaire stroming, gemiddelde snelheidsgradiënt resp. 0,02, 0,1 en 0,4 sec.⁻¹; () tevens uit extrapolatie naar $\omega \rightarrow 0$; *d*: bij 16° C; *e*: bij 17° C; *f*: bij 33° C; *g*: bij 35° C.

α	$c(\frac{K}{dl})$	$\eta_{10}(P)$	$\eta_{25}(P)$	$\eta_{40}(P)$	$\log a_1^{25}$	$-\log a_{40}^{25}$	$H_a(\frac{Kcal}{Mol})$	
0,25	6,55	3,09 ^c	1,52 ^c	1,33 ^c	0,345	0,15	4,8	
	"	8,52	3,48					
	"	9,65	16,6	5,4	3,47	0,52 ₅	0,21	7,0
	"	12,33	68,5 ^c	15,3	9,2 ^b	0,67	0,24	8,5
	"	16,01	505	76,5	39	0,86	0,32	11,2
	"	18,91	2740 ^b	309 ^c	131 ^c	0,99	0,39	13,2
"	24,42	16000 ^b	1565 ^b	586 ^b	1,10	0,44 ₅	14,8	
0,47	5,40	4,24 ^c	2,36 ^c	1,90 ^c	0,29	0,11 ₅	3,5	
	0,51	8,88	16,8	8,1	5,6	0,36	5,3 ₅	
	"	10,99	42,5 ^(c)	16,8	11,5	0,44	0,18 ₅	6,0
"	13,79	107 ^(c)	36 ^(c)	22,6 ^c	0,53	0,22	7,2	
0,70	4,59	5,25	2,86	2,11	0,30	0,15	4,5	
	0,76	8,14	22,5	12,0	8,8	0,30 ₅	0,15 ₅	4,7
	"	10,04	46	23,0	16,5 ^c	0,34	0,16 ₅	5,0
	"	12,91	113	51 ^(c)	35,5 ^c	0,39	0,17 ₅	5,5
1,01	9,29	73 ^(c)	34,5	22 ^(c)	0,36	0,21 ₅	5,9	
	"	11,59	158 ^(c)	76 ^(c)	46,4 ^c	0,35	0,23 ₅	6,1
	"	12,97	216 ^(b)	98,5 ^(b)	84 ^b	0,37	0,21	5,9
	"	14,93	465	195	124 ^b	0,41	0,21 ₅	6,2 ₅
	"	16,62	750 ^c	327 ^c	219 ^c	0,40	0,20	6,0

Tabel V.2. Viscositeiten, verschuivingen en schijnbare activeringsenergieën bij 25° C van P.A.A.-oplossingen ($M = 7,4 \cdot 10^5$) in water bij verschillende neutralisatiegraden α : *b* en *c*: verkregen uit stationaire stroming, gemiddelde snelheidsgradiënt resp. 0,1 en 0,4 sec.⁻¹ (); tevens uit extrapolatie naar $\omega \rightarrow 0$.

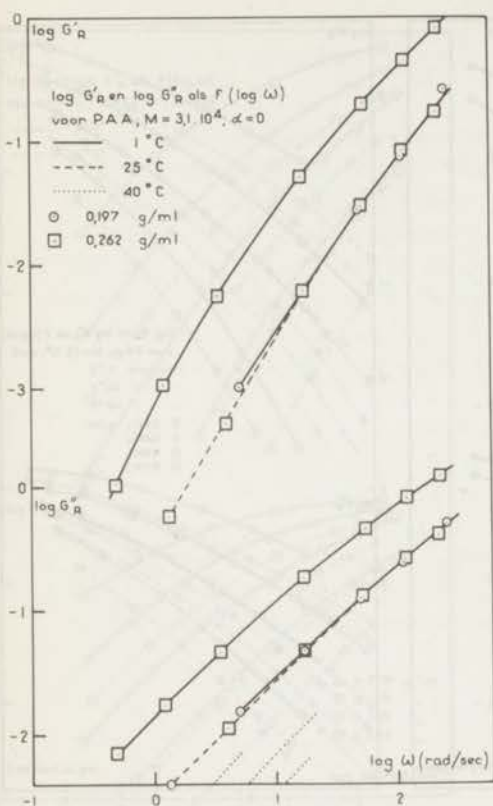


Fig. V.2a.

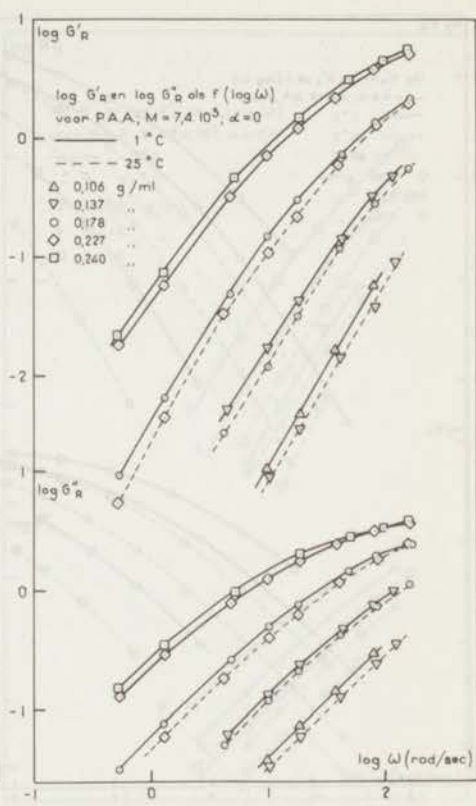


Fig. V.2b

en 40° C vermeld. Voor het grootste gedeelte werden deze verkregen uit extrapolatie van de dynamische viscositeiten G''/ω naar $\omega \rightarrow 0$, voor de rest werden deze bepaald uit stationaire stromingsexperimenten bij lage snelheidsgradiënt.

Volgens De Witt [5] en Takemura [6] hangt de viscositeit van een vloeistof in stationaire stroming op overeenkomstige wijze af van de snelheidsgradiënt $\dot{\gamma}$ als haar dynamische viscositeit van de trillingsfrequentie ω . Met de gebruikte apparatuur is de gemiddelde waarde van $\dot{\gamma}$ in stationaire stroming bij een rotatiefrequentie ω van dezelfde grootte-orde als ω zelf. Enkele metingen bij overeenkomstige rotatie- en oscillatiefrequenties bleken inderdaad ongeveer gelijke waarden voor de viscositeit te geven. In sommige gevallen - waar $\epsilon_{a0} \sin \phi$ te klein werd om goed extrapoleerbare waarden van η te kunnen geven - kon daarom de viscositeit

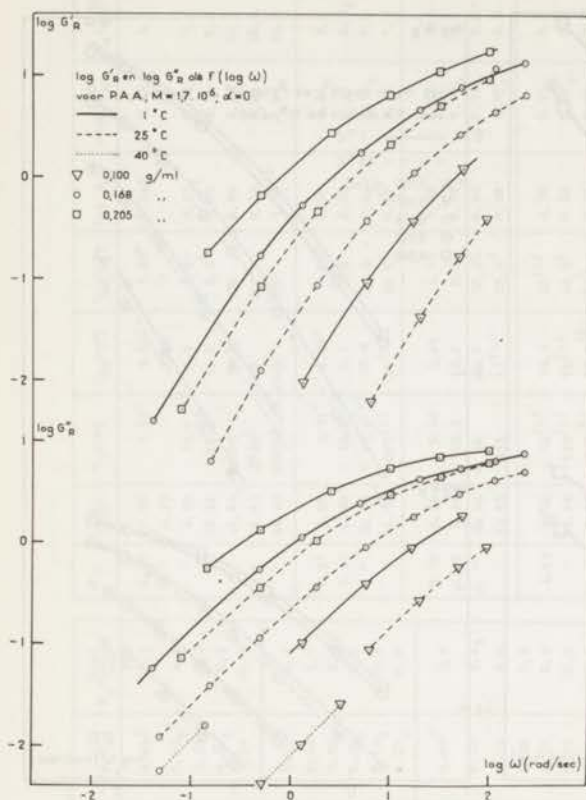


Fig. V.2c.

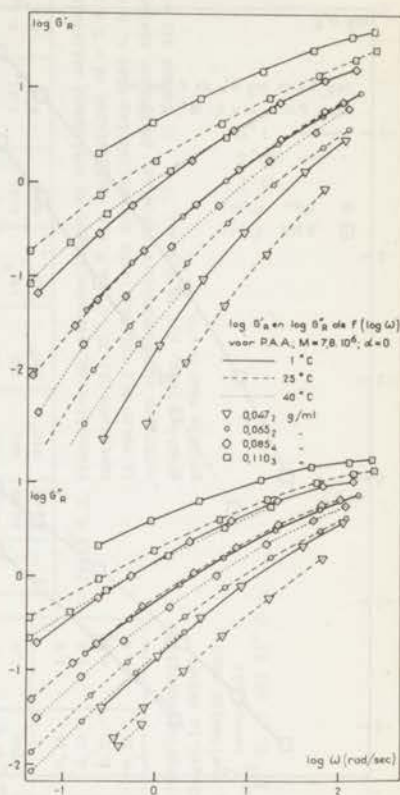


Fig. V.2d.

worden bepaald uit stationaire stroming met behulp van formule III.40.

2. Afhankelijkheid van de parameters T , c , M en a

Wanneer in een frequentiegebied alle dominerende relaxatietijden op gelijke wijze van de een of andere parameter afhankelijk zijn, kan een reductie worden toegepast. De invloed van deze parameter op de moduli in dit frequentiegebied is dan volledig weergegeven in de verschuivingsfactor a of in een functie hiervan, zoals de viscositeit.

Bij P.A.A. bleek dit wat betreft de parameters T , c , M , en a (neutralisatiegraad) het geval te zijn; er kon dus worden vol-

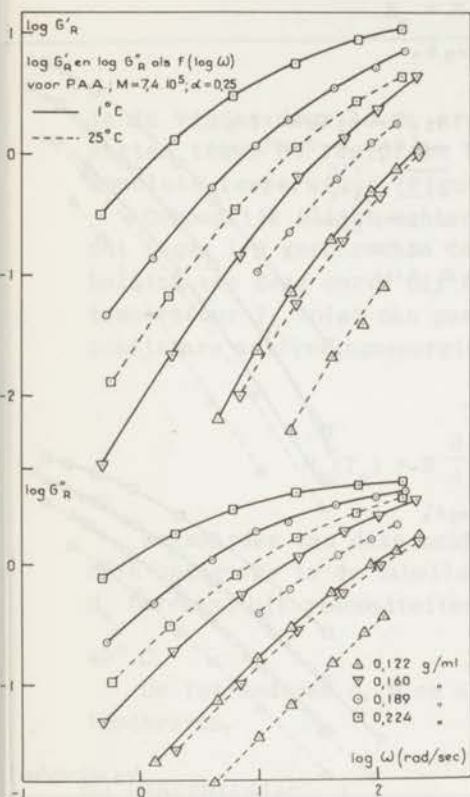


Fig. V.3a.

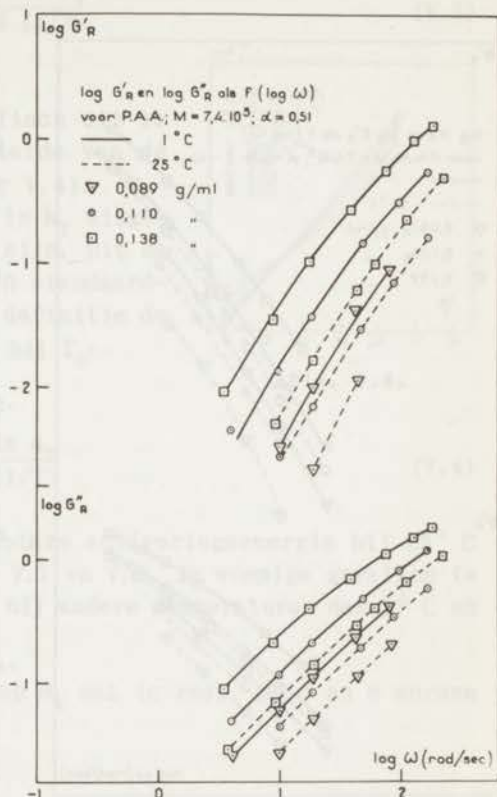


Fig. V.3b.

staan met het geven van η als functie van T , c , M en α . Een uitzondering vormde hier echter de fractie met het hoogste moleculairgewicht ($M = 7,8 \cdot 10^6$), waarvan de moduluscurven een enigszins afwijkende vorm hadden en ook niet reduceerbaar bleken te zijn.

a. Temperatuur

De waarden der verschuivingen $\log a_1^{25}$ en $\log a_{40}^{25}$, nodig om de grafieken van oplossingen met eenzelfde c , M en α van resp. 1°C en 40°C op die van 25°C te brengen, zijn opgegeven in de tabellen V.1 en V.2. Voor de oplossingen, waarvan alleen de viscositeiten in stationaire stroming werden bepaald, zijn hieruit de verschuivingen berekend volgens

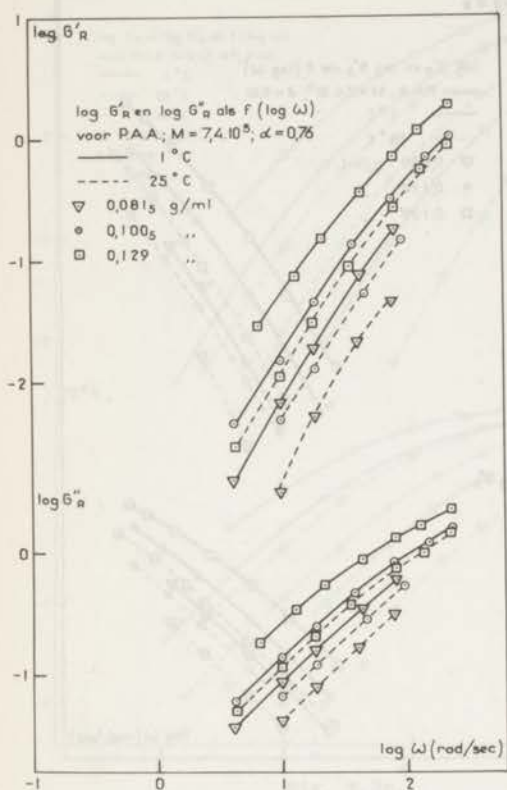


Fig. V.3c.

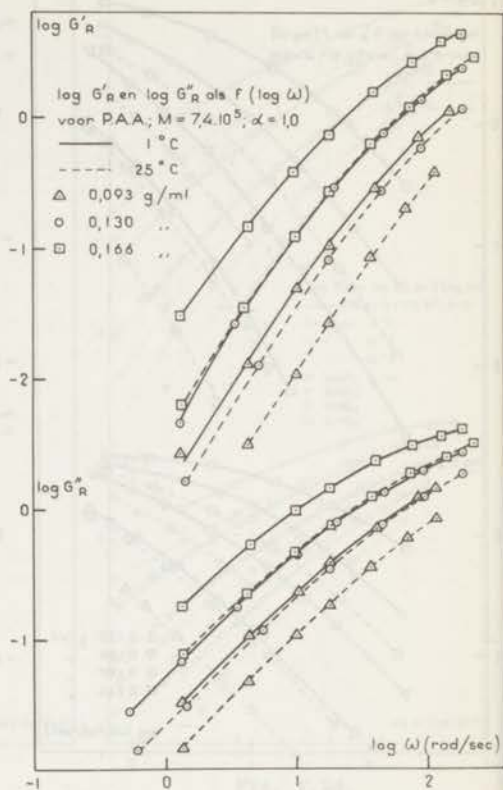


Fig. V.3d.

$$a_{T_2} = \frac{a_{T_1}}{a_{T_2}} = \frac{(\eta - \eta_0)_{T_1}}{(\eta - \eta_0)_{T_2}} \quad (\text{V.1})$$

hetgeen onmiddellijk volgt uit (III.3); η_0 is de viscositeit van het oplosmiddel.

Het is gebruikelijk om de temperatuurafhankelijkheid van de relaxatietijden te schrijven in een Arrheniusvorm:

$$a_T \sim \exp(H_a/RT) \quad (\text{V.2})$$

Hiermee wordt uitgedrukt, dat het relaxatieproces in verband is te brengen met een activeringsenergie H_a , die, doordat

$$H_a = R \frac{d \ln a_T}{d (1/T)} \quad (V.3)$$

is te vinden door $\ln a_T$ grafisch uit te zetten tegen de reciproke waarde van de absolute temperatuur (Figuur V.4).

Gewoonlijk blijkt echter $\ln a_T$ uitgezet tegen $1/T$ geen rechte te zijn. Uit de helling van deze curve bij een standaardtemperatuur T_0 volgt dan per definitie de schijnbare activeringsenergie bij T_0 :

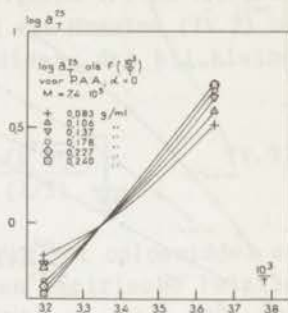


Fig. V.4.

$$H_a(T_0) = R \frac{d \ln a_T}{d (1/T)} \quad (V.4)$$

De waarden van deze schijnbare activeringsenergie bij 25° C zijn opgegeven in de tabellen V.1 en V.2. In sommige gevallen is H_{a_0} berekend uit viscositeiten bij andere temperaturen dan 1° C en 40° C.

De invloed van c , M en α op H_a zal in resp. B, c en d worden beschreven.

b) Concentratie

De viscositeiten van ongeneutraliseerde oplossingen der verschillende fracties zijn vermeld in tabel V.1. Van een fractie werd de neutralisatiegraad gevarieerd; de resultaten zijn te vinden in tabel V.2. Doordat de factoren $a_{c_1}^{c_2}$ samenhangen met de concentraties volgens

$$a_{c_1}^{c_2} = \frac{(\eta_{sp}/c)_{c_1}}{(\eta_{sp}/c)_{c_2}} \quad (V.5)$$

kan $\log a_c$ als functie van c worden gegeven door grafisch uitzetten van $\log(\eta_{sp}/c)$ tegen c . Dit is gedaan in de figuren V.5 en V.6. In figuur V.5 zijn tevens opgenomen de resultaten, die door Ferry e.a. [7] zijn verkregen.

De vergelijking van Martin [8]

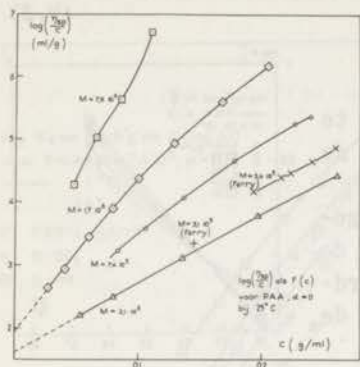


Fig. V.5.

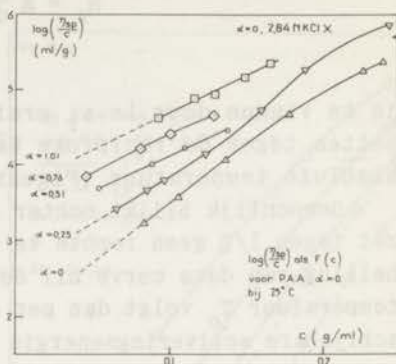
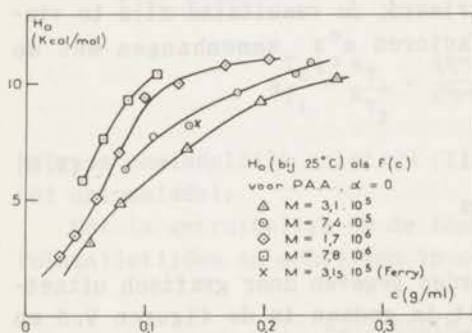


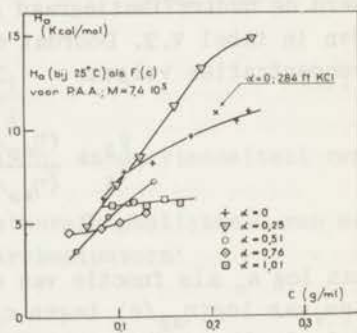
Fig. V.6.

$$\eta_{sp} = [\eta]c \exp(k' [\eta]c) \quad (V.6)$$

blijkt de concentratieafhankelijkheid van P.A.A. redelijk te beschrijven in een concentratiegebied, dat ruimer is naarmate M een lagere waarde heeft. In twee gevallen konden $[\eta]$ en k' worden bepaald: Voor $M = 3,1 \cdot 10^5$ is bij 25°C $[\eta] = 41 \text{ ml/g}$ en $k' = 0,62$, voor $M = 1,7 \cdot 10^6$ is $[\eta] = 87 \text{ ml/g}$ en $k' = 0,66$. De beschikbare gegevens bij hogere temperaturen wijzen er op, dat bij 30°C de waarden van $[\eta]$ enkele procenten hoger zullen liggen en dus ook zoveel hoger dan de waarden van $[\eta]$, die voor P.A.A. in 0,01 N HCl bij de afleiding van (VI.8) waren gevonden: $[\eta] = 41 \text{ ml/g}$ resp. 86 ml/g ; de waarden van k' waren hier $0,82$ en $0,79$.



Figuur V.7.



Figuur V.8.

De temperatuursafhankelijkheid, gekenschetst door H_a , is in de tabellen V.1 en V.2. opgegeven en in de figuren V.7 en V.8 grafisch uitgezet tegen c . Uit de vergelijking van Huggins (IV.2) of die van Martin is met V.1 en V.3 af te leiden, dat bij kleine concentraties geldt:

$$H_a = R \left[\frac{d \ln(\eta_0/T)}{d(1/T)} + \frac{d \ln[\eta]}{d(1/T)} + c \frac{d(k'[\eta])}{d(1/T)} \right] \quad (V.7)$$

waarin de eerste term voor rekening komt van het oplosmiddel en hier de waarde 4,5 Kcal/Mol heeft. Uit een empirische relatie tussen $[\eta]$ en T voor ongeneutraliseerd P.A.A. ($M = 4,3 \cdot 10^5$) [9] kan worden berekend, dat de bijdrage door de tweede term -4,9 Kcal/Mol is. Een extrapolatie in figuur V.7 naar $c = 0$ leidt tot een waarde van $H_a(c=0)$, die hiermee overeenkomt. Bij toenemende concentratie stijgt H_a , vermoedelijk tot een constante waarde.

De invloed van M en α op de concentratieafhankelijkheid zal in resp. c en d worden beschreven.

c) Moleculairgewicht

In figuur V.9 is voor ongeneutraliseerd P.A.A. η_{sp}/c bij 25°C uitgezet als functie van M . Bij $c = 0,05$ g/ml is $\eta \sim M^2$, bij $c = 0,20$ g/ml is $\eta \sim M^{3,2}$. De exponent schijnt met c en M toe te nemen.

Voor oplossingen van 3 fracties - voortgekomen uit eenzelfde polymerisatie - is η_{sp} eenzelfde functie van $cM^{0,46}$ en met de vergelijking van Martin (waarin nu $k' = 0,64$) mits gesteld wordt $[\eta] = KM^{0,46}$. Dat de exponent wat beneden de waarde voor een θ -oplosmiddel ligt is mogelijk toe te schrijven aan onnauwkeurigheden in de bepaling van M .

De invloed van M op H_a is nauwelijks meer dan kwalitatief te beschrijven; H_a is voor alle fracties ongeveer eenzelfde functie van $M^{0,2-0,3}$.

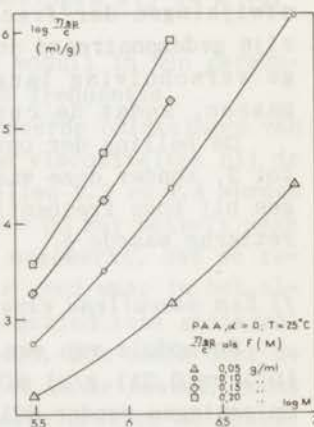


Fig. V.9.

d) Neutralisatiegraad

Met een toename van de neutralisatiegraad stijgt de viscositeit, zoals te zien is in figuur V.6. Bij hogere concentraties is de relatieve toename in η minder sterk. Opmerkelijk is, dat bij hoge concentraties zowel H_a als de concentratieafhankelijkheid een maximum (bij $\alpha = 0,25$) en een minimum (bij $\alpha = 0,5 - 0,75$) doorloopt (Figuur V.10). Dit is ook gevonden door Ferry e.a. [7]. Bij $\alpha = 1$ is H_a vrijwel onafhankelijk van de temperatuur en de concentratie (6 Kcal/Mol) en is lager dan de limietwaarde bij $\alpha=0$ (12 Kcal/Mol).

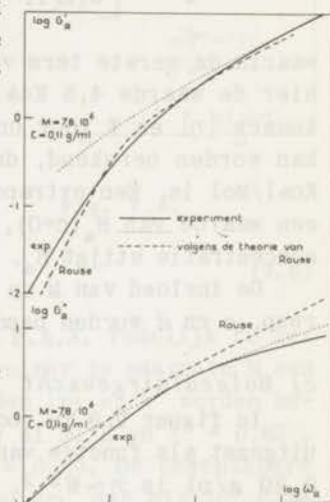
e) Frequentie

Met uitzondering vandie van de fractie met het hoogste moleculairgewicht zijn alle curven ten opzichte van elkaar reduceerbaar. In figuur V.11 zijn de gereduceerde moduli logaritmisch uitgezet tegen ω_R (gedefinieerd volgens II.4). Tevens zijn in deze figuur opgenomen de curven volgens de theorie van Rouse. De afwijkingen der fractie ($M = 7,8 \cdot 10^6$) zijn gedemonstreerd door een willekeurige verschuiving langs de ω -as toe te passen, zodat de curven elkaar raken.

De helling der opslagmoduluscurve nadert bij lage frequentie tot 2, zonder deze waarde te bereiken; beide moduluscurven krijgen bij hoge frequentie een helling, die kleiner is dan de theoretische waarde $\frac{1}{2}$.

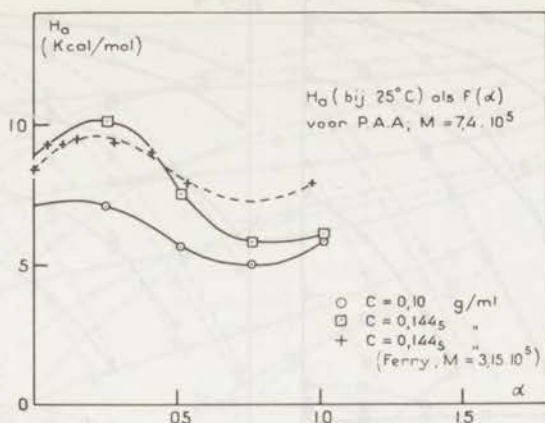
f) Een aanvullend experiment: Invloed van KCl-toevoeging

De moduli van een oplossing, die 0,204 g/ml P.A.A. ($M = 7,4 \cdot 10^5$) en 0,211 g/ml KCl bevat, blijken reduceerbaar tot die der oplossingen zonder KCl. Terwijl H_a (10,9 Kcal/Mol weinig verschilt met de activeringsenergie van de ongeneutraliseerde oplossing van een overeenkomstige concentratie (figuur V.8), is de viscositeit veel groter (figuur V.6).



Figuur V.11.

Gereduceerde dynamische moduli van P.A.A. als functie van $\omega_R = \omega \cdot M/cRT$ voor verschillende c , M , en α .



Figuur V.10

C. Polymethacrylzuur

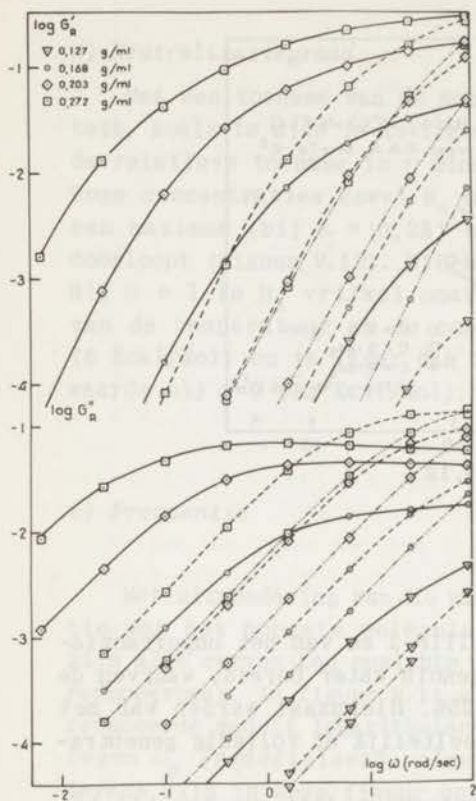
1. Resultaten.

Van de fracties IIP-1, IIP-2, IIIP-2 en van het ongefractioneerde polymeer L werden oplossingen in water bereid, waarvan de concentraties lagen tussen 1 en 25%. Hiernaast werden van het polymeer L nog enkele, met KOH gedeeltelijk of volledig geneutraliseerde oplossingen gemaakt.

Evenals bij P.A.A. werden de dynamische moduli gemeten bij 1°, 25° en 40° C, in enkele gevallen werden metingen bij 14°C verricht.

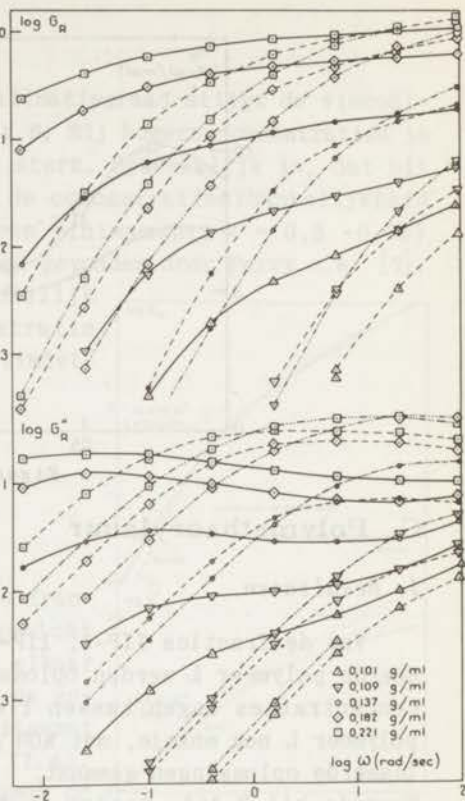
In de figuren V.12a-c en V.13a-b zijn deze moduli in hun gereduceerde vorm logaritmisch uitgezet tegen de frequentie.

Met uitzondering van die der meer geconcentreerde oplossingen van het ongeneutraliseerde polymeer L konden de viscositeiten bij de vermelde temperaturen, opgegeven in de tabellen V.3 en V.4 worden bepaald uit extrapolatie van G''/ω naar $\omega \rightarrow 0$. Wat betreft deze oplossingen van het polymeer L kan worden opgemerkt, dat de reproduceerbaarheid der metingen niet bijster goed was: in het algemeen waren de moduli in het laagfrequent gebied iets gestegen, indien de metingen na een dag werden herhaald. Ook bleek hier de voorgeschiedenis slechts langzaam aan invloed in te boeten, zodat voor het begin der meting de oplossing enkele uren op de desbetreffende temperatuur moest worden gehouden. Nog beter is de werkwijze, die later werd gevolgd: De oplossing wordt in het vaatje gebracht, de cylinder met draad eveneens; het aldus gevulde



Figuur V.12a.

Gereduceerde dynamische moduli
van P.M.A. ($M = 1,8 \cdot 10^4$, $\alpha = 0$);
— 10°C, --- 25°C, 40°C.

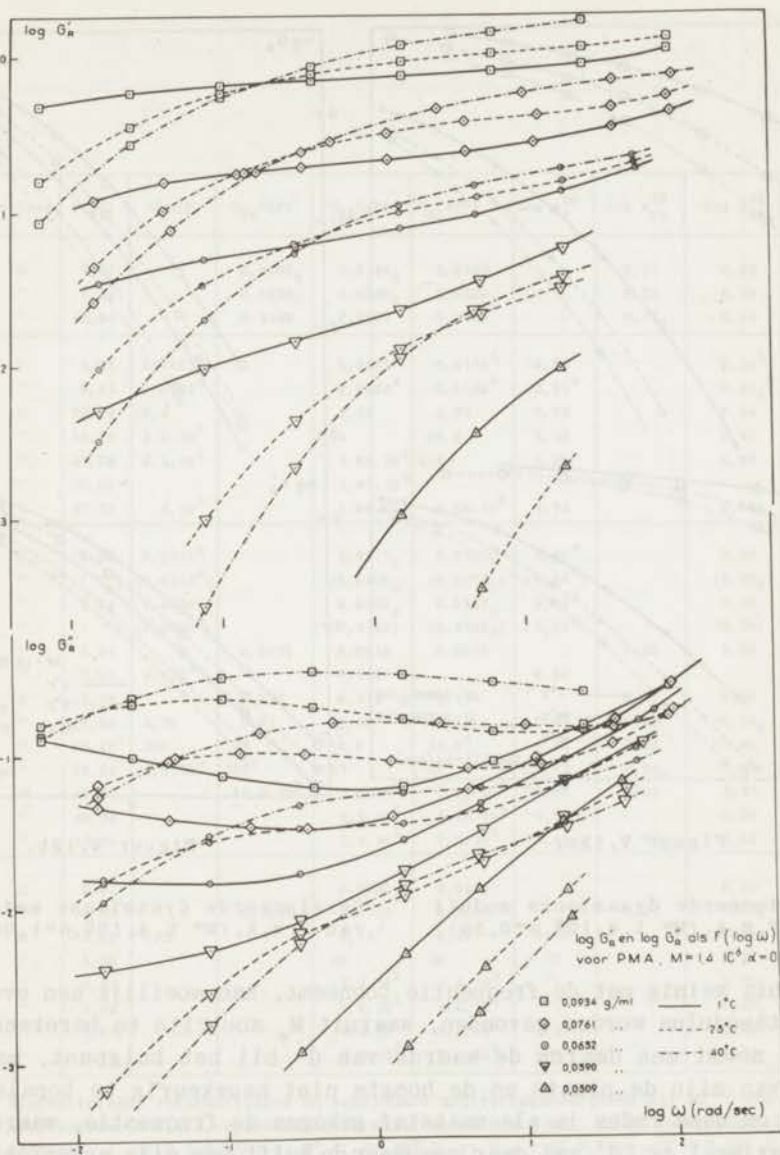


Figuur V.12b.

Gereduceerde dynamische moduli
van P.M.A. ($M = 1,1 \cdot 10^5$, $\alpha = 0$);
— 10°C, --- 25°C, 40°C.

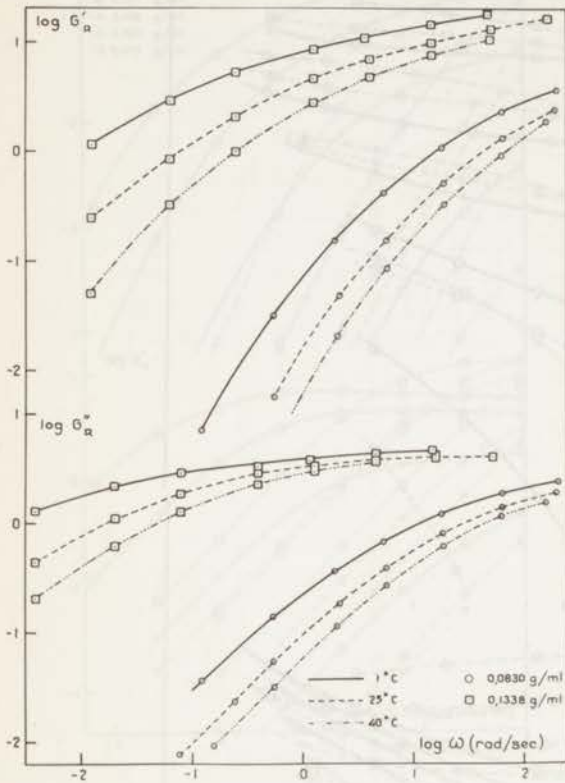
vaatje wordt dan voor minstens een etmaal (onder afsluiting met paraffineolie) gebracht in een ruimte waarin dezelfde temperatuur heerst als die waarbij zal worden gemeten. Daarna wordt het vaatje geschroefd in de doorstroomcel, die reeds op temperatuur is gebracht; de draad wordt aan de as bevestigd en na een kwartier wordt begonnen met de meting.

In onderscheid met P.A.A. werd bij P.M.A. een plateugebied waargenomen, gekenmerkt door het optreden van een tamelijk horizontaal stuk met een buigpunt in G' en twee extrema in G'' . Dit plateugebied is meer uitgesproken naarmate de temperatuur lager, de concentratie en het moleculairgewicht hoger is. Hoewel G' hier



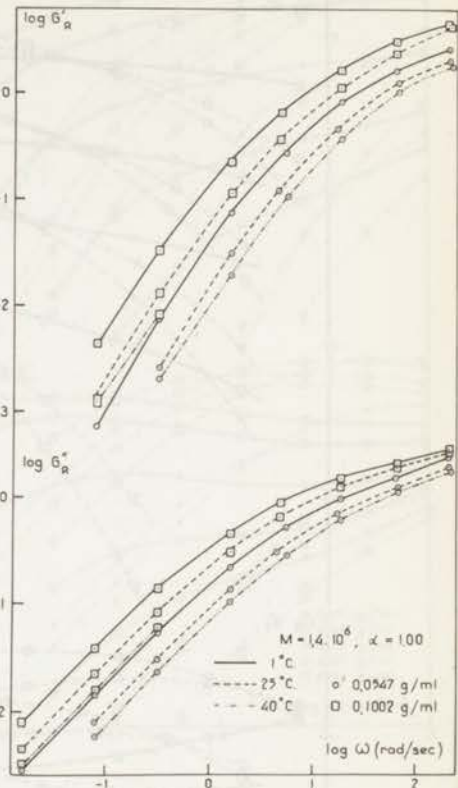
Figuur V.12c

Gereduceerde dynamische moduli van P.M.A. ($M = 1,4 \cdot 10^6$, $\alpha = 0$).



Figuur V.13a.

Gereduceerde dynamische moduli van P.M.A. ($M = 1,4 \cdot 10^6, \alpha = 0,50$).



Figuur V.13b.

Gereduceerde dynamische moduli van P.M.A. ($M = 1,4 \cdot 10^6, \alpha = 1,00$).

slechts weinig met de frequentie toeneemt, kan moeilijk een evenwichtsmodulus worden gevonden, waaruit M_e zou zijn te berekenen. Soms neemt men daarom de waarde van G' bij het buigpunt, maar hiervan zijn de plaats en de hoogte niet nauwkeurig te bepalen. Mede om deze reden is als maatstaf gekozen de frequentie, waarbij G'' maximaal is: G' zal daar ongeveer de helft van zijn evenwichtswaarde bereiken. Het bestaan van meer dan één knooppuntsrelaxatietijd zal op G' van minder invloed zijn dan bijvoorbeeld op G'' . Indien ν het aantal knooppunten per molecuul in het netwerk voorstelt is de gereduceerde waarde van G' bij het maximaal in G'' (Tabel V.5) gegeven door:

M	Methode	$c \left(\frac{g}{dl} \right)$	$\eta_{10}^{\circ}(P)$	$\eta_{14}^{\circ}(P)$	$\eta_{25}^{\circ}(P)$	$\eta_{40}^{\circ}(P)$	$\log a_{25}^{25}$	$\log a_{14}^{25}$	$-\log a_{40}^{25}$	$H_a \left(\frac{Kcal}{Mol} \right)$
1, 2. 10 ⁴	U	3, 67		0, 0203 ₅	0, 0144 ₅	0, 0100		0, 21	0, 22	6, 8
	"	7, 34		0, 0526 ₅	0, 0346 ₅	0, 0239 ₅		0, 22	0, 19	6, 3
	"	10, 34		0, 2249	0, 1581	0, 1182		0, 17 ₅	0, 14	4, 8
1, 6. 10 ⁴	U	3, 81	0, 0397 ^a		0, 0161 ^e	0, 0110 ^b	0, 52 ^a		0, 24 ^b	7, 5 ₅
	"	6, 31	0, 0833 ^a		0, 0288 ^e	0, 0188 ^b	0, 55 ^a		0, 23 ₅ ^b	7, 7
	R	12, 74	26, 4		5, 48	4, 25	0, 72		0, 14	7, 1
	"	16, 79	3, 0. 10 ³		174	66, 8	1, 25		0, 41	15, 3
	"	20, 26	5, 1. 10 ⁴		1, 46. 10 ³	418	1, 58		0, 55	19, 9
	"	20, 90			1, 49. 10 ³					
	"	27, 23	6. 10 ⁵		1, 04. 10 ⁴	2, 55. 10 ³	1, 72		0, 66	22, 6
1, 1. 10 ⁵	U	0, 93	0, 0254 ^a		0, 0117 ₅	0, 0081	0, 46 ^a		0, 28	7, 4
	"	(")	(0, 0222 ^a)		(0, 0108 ₅)	(0, 0076 ₅)	(0, 50 ^a)		(0, 33 ₅)	(8, 4)
	"	3, 54	0, 0674		0, 0238 ₅	0, 0147 ₅	0, 56 ^a		0, 28	8, 3
	"	(")	(0, 0696 ^a)		(0, 0243)	(0, 0148 ₅)	(0, 56 ^a)		(0, 29)	(8, 4)
	"	5, 69		0, 0838	0, 0513	0, 0310		0, 25	0, 26	7, 9
	"	7, 08	0, 415 ^a		0, 113		0, 60			
	R	8, 08		0, 326	0, 214	0, 183		0, 20	0, 09	4, 5
	"	8, 95	2, 29	0, 81	0, 53	0, 71	0, 67	0, 20	-0, 10 ₅	1, 5
	"	10, 13 ^c	290	22	10, 0	13, 0 ^c	1, 47	0, 36	-0, 09	3, 7
	"	10, 92	3, 5. 10 ³	180 ^d	67	63	1, 72	0, 44 ₅	-0, 08	6, 0
	"	13, 67		7, 2. 10 ³	1, 8. 10 ³	1, 1 ₅ . 10 ³	~1, 85	0, 62	0, 21	11, 3
	"	18, 24			3, 3. 10 ⁴	1, 52. 10 ⁴	~1, 64		0, 39	15, 3
	"	22, 09			2, 3. 10 ⁵	7, 2. 10 ⁴	~1, 49	0, 54	0, 52	16, 7
1, 4. 10 ⁶	U	2, 91			0, 0708 ₅	0, 0331			0, 35	
	"	4, 00		0, 1922	0, 1215	0, 0638		0, 22	0, 31 ₅	8, 4
	R	5, 09	3, 2 ^f		0, 75 ^f	0, 39	0, 66		0, 29	9, 2
	"	5, 90			48	26	>1		0, 27	
	"	6, 52			2, 2. 10 ³	1, 4. 10 ³	>1		0, 22	
	"	7, 08			7, 4. 10 ³	4, 6. 10 ³	>1		0, 22 ₅	
	"	7, 61			1, 4. 10 ⁴	8, 7. 10 ³	>1		0, 23	
	"	9, 34			1, 3. 10 ⁵	8. 10 ⁴	>1		0, 23	

Tabel V. 3. Viscositeiten, verschuivingen en schijnbare activeringsenergieën bij 25° C van onge-neutraliseerde P.M.A.-oplossingen in water en in 0,1 N KCl. U: in Ubbelohde; R: in reometer; (): 0,1 N KCl; a: 0° C; b: 39° C; c: $\eta_{52} = 25$ P, $\log a_{52}^{25} = 0,36$; d: 15° C; e: onafhankelijkheid van snelheidsgradiënt geconstateerd; f: geen goede extrapolatie mogelijk wegens afhankelijkheid van snelheidsgradiënt.

α	$c(\frac{g}{dl})$	$\eta_{1^{\circ}C}(P)$	$\eta_{25^{\circ}C}(P)$	$\eta_{40^{\circ}C}(P)$	$\log a_1^{25}$	$-\log a_{40}^{25}$	$H_a(\frac{Kcal}{Mol})$
0,25	8,17	10^3	$5 \cdot 10^2$	$4,5 \cdot 10^2$	$0,3_5$	0,07	3,5
0,48	1,93	14,9	9,0	7,0	$0,25_5$	0,13	3,8
	3,87	29	19,5	15,5	0,19	0,13	3,4
	8,30	420	145	89	0,50	0,23	7,1
	13,38		10^5	$4 \cdot 10^4$	$\geq 0,9$	0,4	$\geq 12,7$
1,00	3,42	65	39	29	0,26	0,15	4,1
	5,47	165	100	78	$0,25_5$	0,13	3,8
	7,44	400	230	175	0,27	0,14	4,1
	10,02	850	520	390	0,25	0,15	4,1

Tabel V.4. Viscositeiten, verschuivingen en schijnbare activeringsenergieën bij $25^{\circ}C$ van P.M.A.-oplossingen ($M = 1,4 \cdot 10^6$) in water bij verschillende neutralisatiegraden.

M	$c(\frac{g}{dl})$	$1^{\circ}C$			$25^{\circ}C$			$40^{\circ}C$		
		$\log \omega$	$\log G'_R$	$\log G''_R$	$\log \omega$	$\log G'_R$	$\log G''_R$	$\log \omega$	$\log G'_R$	$\log G''_R$
$1,8 \cdot 10^4$	20,26	0,6	0,94-2	0,64-2						
	27,23	0,1	0,18-1	0,83-2						
$1,1 \cdot 10^5$	13,67	0,1-1	0,81-2	0,55-2	1,3	0,13-1	0,84-2			
	18,24	0,6-2	0,34-1	0,09-1	0,7	0,65-1	0,38-1	1,6	0,89-1	0,60-1
	22,09	0,4-2	0,60-1	0,27-1	0,4	0,84-1	0,47	1,2	0,00	0,60-1
$1,4 \cdot 10^6$	6,52	0,0-2	0,52-2	0,21-2						
	7,08	0,9-3	0,96-2	0,45-2	0,4-1	0,08-1	0,75-2	0,0	0,30-1	0,96-2
	7,61	0,9-3	0,03-1	0,67-2	0,2-1	0,28-1	0,01-1	0,9-1	0,53-1	0,21-1
	9,34	0,5-3	0,57-1	0,11-1	0,8-2	0,70-1	0,40-1	0,7-1	0,96-1	0,53-1

Tabel V.5. Gereduceerde moduli van ongeneutraliseerde P.M.A.-oplossingen in water bij een frequentie ω , waar G'' maximaal is (voor $M = 1,4 \cdot 10^6$ en $1^{\circ}C$: waar G' de helft van zijn buigpunt-waarde heeft bereikt).

: G' en G'' moeten zijn resp. G'_R en G''_R

↑ τ_c

$$G'_R(G''_{\max}) = \frac{1}{2} (\nu - 2) \quad (V.8)$$

waarbij de factor $\langle r_E^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle$ gesteld is op 1. Tabel V.6 bevat de waarden van τ_c indien deze uit de moduli zouden zijn te berekenen volgens (II.64).

M	c (g/dl)	log τ_c (1°)	log τ_c (25°)	log τ_c (40°)	H _a C (Kcal/Knpt)
1,8 · 10 ⁴	20,26	0,2 ₅			
	27,23	0,5 ₅			
1,1 · 10 ⁵	13,67	1,8	-0,6		
	18,24	1,8 ₅	-0,4	-1,4	32
	22,09	1,9 ₅	-0,2	-1,0	29
1,4 · 10 ⁶	6,52	3,0			
	7,08	2,9	1,3	0,5 ₅	24
	7,61	2,8 ₅	1,3 ₅	0,5	24
	9,34	2,9	1,5	0,5	25

Tabel V.6 - Gemiddelde levensduur der knooppunten τ_c van P.M.A. in ongeneutraliseerde oplossingen. *in sec.*

2. Afhankelijkheid van de parameters T, c, M en α

In tegenstelling tot P.A.A. bleken voor geen der variabelen de moduluscurven reduceerbaar te zijn. De verschuivingen, nodig om de gedeelten bij lage frequentie te superponeren, zijn groter dan die om dekking bij hogere frequentie te bewerken. Teneinde deze laatste verschuivingen te bepalen, zouden metingen moeten worden verricht bij veel hogere frequentie aan de apparatuur toestaat. In de meeste gevallen konden wel de noodzakelijke verschuivingen bij lage frequentie worden bepaald. Omdat η hiermee ten nauwste samenhangt is evenals bij P.A.A. de afhankelijkheid dezer grootheid van T, c, M en α beschreven. In de gevallen, waarbij een maximum in G'' optrad, is de hoogte en plaats van de moduli bij dit maximum opgegeven. Een dergelijk optreden gaat ge-

paard met een sterke toename van η ; de viscositeit en de plateau-breedte gedragen zich kwalitatief gezien op gelijke wijze als functie van een of andere parameter.

a) *Temperatuur*

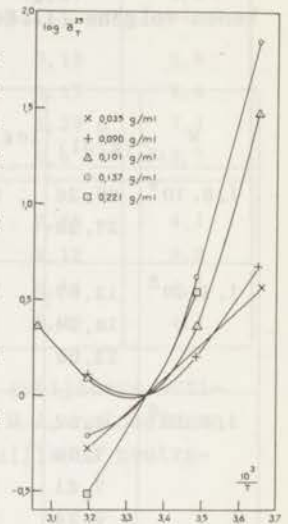
In de tabellen V.3 en V.4 zijn de verschuivingen a_1^{25} , a_{14}^{25} en a_{40}^{25} opgegeven. Voor één fractie ($M = 1,1 \cdot 10^5$) zijn deze uitgezet tegen $10^3/T$ (figuur V.14). Duidelijk is te zien, dat in een zeker concentratiegebied H_a zeer afhankelijk is van de temperatuur: In een enkel geval treedt zelfs een minimum op. Uit de helling van de raaklijn aan de curven bij 25°C werd H_a berekend.

De temperatuurafhankelijkheid van τ_c is uitgedrukt in een schijnbare activeringsenergie H_{aC} per N_A knooppunten (Knpt); deze is gedefinieerd als

$$H_{aC}(T_0) = R[d \ln \tau_c / d(1/T)]_{T=T_0} \quad (V.9)$$

De waarden van H_{aC} zijn vermeld in tabel V.6.

De invloed van c , M en α op H_a zal in b, c en d worden beschreven.

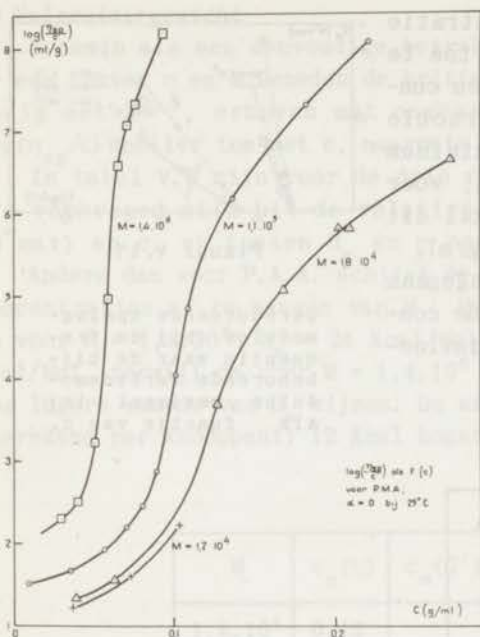


Figuur V.14.

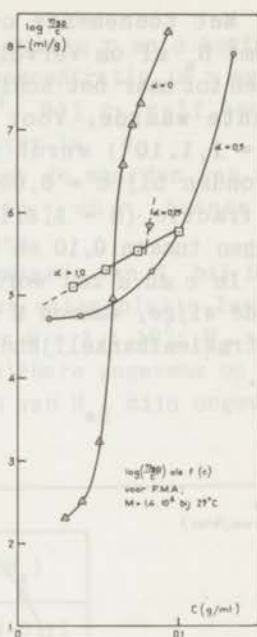
Verschuivingen voor temperatuur-reductie bij lage frequentie voor P.M.A. ($M=1,1 \cdot 10^5$, $\alpha=0$).

b) *Concentratie*

In de figuren V.15 en V.16 is $\log(\eta_{sp}/c)$ bij 25°C uitgezet tegen c . Het verband tussen η en c is voor ongenutraliseerd P.M.A. minder eenvoudig dan voor P.A.A.: In een betrekkelijk smal concentratiegebied stijgt $\log(\eta_{sp}/c)$ zeer sterk met toenemende c . Vooruitlopend op een nadere bespreking hiervan kan dit verschijnsel worden verklaard uit een vorming van een netwerk. In analogie met de wijze, waarop uit de knik in de grafiek van η als functie van M bij onverdunde vloeibare polymeren M_c wordt bepaald, kan hier een kritische concentratie c_0 worden ingevoerd, waarbij $\log(\eta_{sp}/c)$ het meest afhankelijk is van c . Verondersteld wordt, dat



Figuur V.15.



Figuur V.16.

bij deze concentratie - die vrijwel niet afhangt van T - de samenhang van het netwerk volledig is geworden.

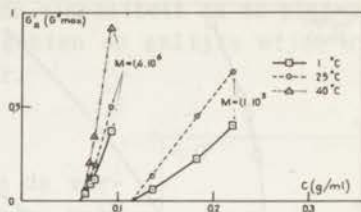
Met de sterke stijging in η verschijnt een buigpunt in G' en een maximum en een minimum in G'' . Naarmate c hoger wordt, zal G' bij dit buigpunt vlakker worden en komen de extrema in G'' verder uiteen te liggen.

Verwacht werd, dat het aantal knooppunten per molecuul ongeveer evenredig zal zijn aan c . Om dit na te gaan werd G' (G''_{max}) uitgezet tegen c (figuur V.17). Extrapolaties naar G' (G''_{max}) = 0 leverden waarden van de kritische concentratie c_0 . In het algemeen bleek G' (G''_{max}) iets sneller toe te nemen dan evenredig met $c - c_0$.

In figuur V.18 is H_a uitgezet tegen c voor de diverse fracties P.M.A. en in figuur V.19 is dit gedaan voor het polymeer L bij verschillende neutralisatiegraden. De limietwaarde van H_a bij $c = 0$ voor een P.M.A.-fractie ($M = 3,0 \cdot 10^5$) in 0,02 N HCl bij 25°C [9] is 8,0 Kcal/Mol (berekend m.b.v. V.7), een waarde waarvan ook ongeveer een extrapolatie in figuur V.19 leidt.

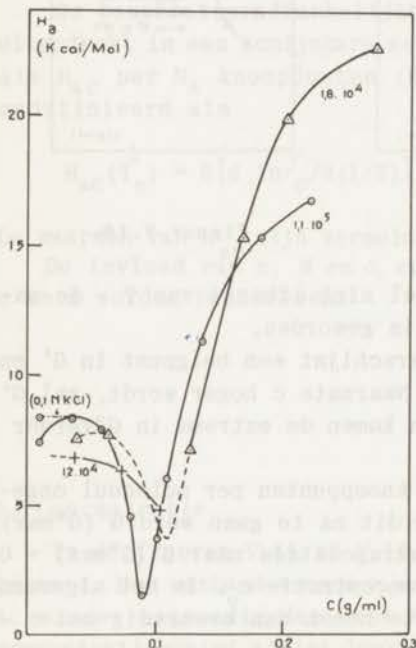
Met toenemende concentratie neemt H_a af om vervolgens toe te nemen tot naar het schijnt een constante waarde. Voor de fractie ($M = 1,1 \cdot 10^5$) wordt een minimum gevonden bij $c = 0,09$ g/ml; voor de fractie ($M = 1,8 \cdot 10^4$) zal dit liggen tussen 0,10 en 0,11 g/ml.

In c en d zal worden ingegaan op de wijze, waarop M en α de concentratieafhankelijkheid beïnvloeden.



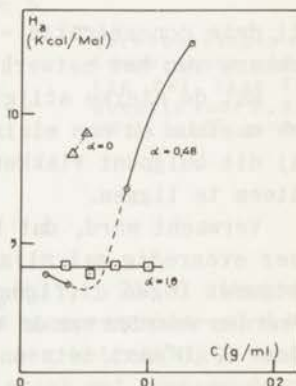
Figuur V.17

Gereduceerde opslagmodulus (bij de frequentie waar de bijbehorende verliesmodulus maximaal is) als functie van c .



Figuur V.18.

Schijnbare activeringsenergie der lange relaxatietijden van P.M.A. ($\alpha=0$) bij 25°C als functie van c voor verschillende waarden van M (aangegeven in figuur).



Figuur V.19.

Schijnbare activeringsenergie der lange relaxatietijden van P.M.A. ($M=1,4 \cdot 10^6$) bij 25°C als functie van c voor verschillende waarden van α .

c) *Moleculairgewicht*

Evenmin als een eenvoudige betrekking tussen η en c bestaat er een tussen η en M . Beneden de kritische concentratie is η evenredig met $M^{0,5}$, erboven met ongeveer M^3 . Bij c_0 zelf neemt $\log(\eta_{sp}/c)$ sneller toe met c , naarmate M groter is.

In tabel V.7 zijn voor de drie fracties de waarden van c_0 , die verkregen zijn uit de relaties tussen η en c , tussen G' (G'' max) en c , en tussen H_a en c opgegeven.

Anders dan voor P.A.A. schijnt de grenswaarde van H_a bij hoge concentraties af te hangen van M : Een ruwe extrapolatie levert op voor $M = 1,8 \cdot 10^4$: $H_a = 24$ Kcal/Mol, voor $M = 1,1 \cdot 10^5$: $H_a = 18$ Kcal/Mol, terwijl de voor $M = 1,4 \cdot 10^6$ beschikbare gegevens op een nog lagere waarde van H_a wijzen. De waarden van H_{aC} zijn ongeveer (gerekend per knooppunt) 12 Kcal hoger.

M	$c_0(\eta)$	$c_0(G')$	$c_0(H_a)$
$1,8 \cdot 10^4$	0,13		0,10-0,11
$1,1 \cdot 10^5$	0,10	0,11	0,09
$1,4 \cdot 10^6$	0,06	0,06	

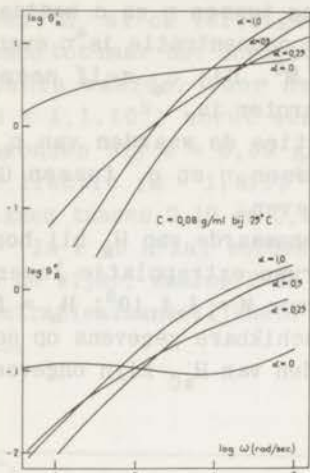
Tabel V.7 (c_0 in g/cm³)

d) *Neutralisatiegraad*

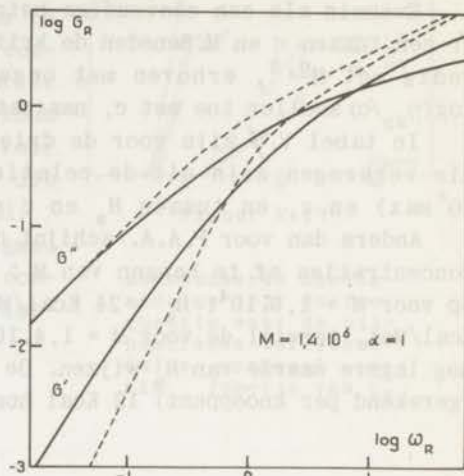
In de figuren V.13a en b waren voor gedeeltelijk en geheel geneutraliseerd P.M.A. de moduli als functie van de frequentie gegeven. Teneinde deze onderling en met die van ongeneutraliseerd P.M.A. te vergelijken, zijn in figuur V.20 curven uitgezet voor $c = 0,08$ g/ml, die uit interpolatie werden verkregen.

De verandering, die bij toenemende neutralisatie het meest opvalt, is het verdwijnen van het buigpunt in G' en de extrema in G'' . Bij frequenties beneden dit gebied worden de moduli - en dus ook de viscositeiten - kleiner met toenemende neutralisatie, bij frequenties erboven is dit juist andersom en neemt η zoals bij verdunde oplossingen met α toe.

De gegevens over H_a als functie van α zijn schaars; bij $\alpha = 1$



Figuur V.20.



Figuur V.21.

Gereduceerde dynamische moduli van P.M.A. ($M=1,4 \cdot 10^6$, $c = 0,08$ g/ml, $T=25^\circ\text{C}$) bij verschillende de neutralisatiegraden.

Gereduceerde dynamische moduli van P.M.A. ($M=1,4 \cdot 10^6$, $\alpha = 1,0$) als functie van $\omega_R = \omega \cdot \eta M / cRT$.

is H_a weer onafhankelijk van c (4,1 Kcal/Mol) en van T (figuur V.19).

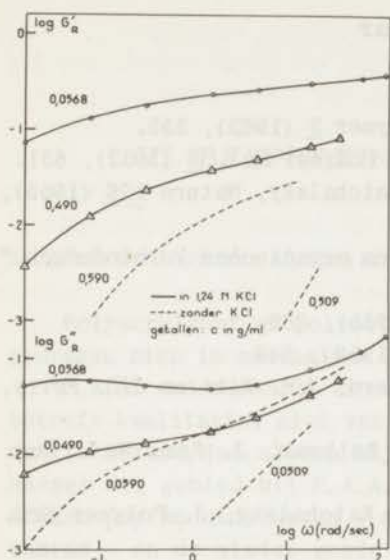
e) Frequentie

Ter vergelijking met de theorie van Rouse zijn de gereduceerde moduli van geneutraliseerd P.M.A. ($M=1,4 \cdot 10^6$) in figuur V.21 logaritmisch uitgezet tegen de gereduceerde frequentie. Voor de hellingen der curven geldt hetzelfde als wat is opgemerkt bij P.A.A. (B.2e).

f) Aanvullende experimenten

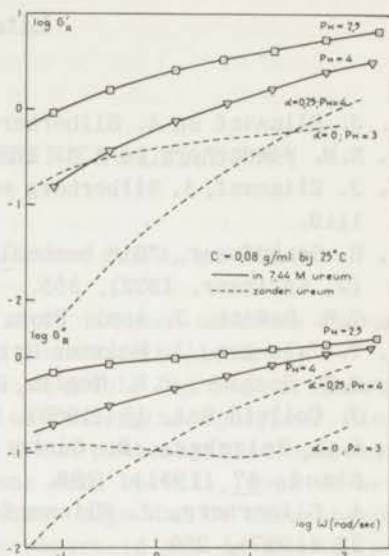
1. Invloed van KCl

In 1,24 N KCl treedt het plateaugebied bij een lagere P.M.A.-concentratie op dan buiten aanwezigheid van KCl (figuur V.22). De viscositeiten bij overeenkomstige concentraties zijn in het eerste geval aanzienlijk hoger.



Figuur V.22.

Gereduceerde dynamische moduli van P.M.A. ($M=1,4 \cdot 10^6$, $\alpha = 0$) met en zonder toevoeging van KCl.



Figuur V.23.

Gereduceerde dynamische moduli van P.M.A. ($M=1,4 \cdot 10^6$, $\alpha = 0$) met en zonder toevoeging van ureum.

2. Invloed van ureum

Om te onderzoeken, of het netwerk tot stand wordt gebracht door waterstofbruggen, werd nagegaan welk gevolg toevoeging van ureum op de moduli heeft. Gevonden werd, dat P.M.A. ($M = 1,4 \cdot 10^6$; $c = 0,08$ g/ml) met 7,44 M ureum in water geen plateaukenmerken meer vertoont. Hierbij is de p_H van 3 naar 4 gestegen; brengt men deze door toevoeging van HCl terug naar 2,5, dan stijgen de moduli zonder te komen tot een plateau. Wel zijn de hellingen der logarithmische curven kleiner dan $\frac{1}{2}$ (figuur 23); misschien kan daarom nog over een onduidelijk plateau worden gesproken.

Literatuur

1. J. Eliassaf en A. Silberberg, *Polymer* 3 (1962), 555.
2. N.M. Wiederhorn en A.H. Brown, *J. Polymer Sci.* 8 (1952), 651.
3. J. Eliassaf, A. Silberberg en A. Katchalsky, *Nature* 176 (1955), 1119.
4. H. Staudinger, "Die hochmolekularen organischen Verbindungen," (J. Springer, 1932), 355.
5. T.W. DeWitt, *J. Appl. Phys.* 26 (1955), 889.
6. T. Takemura, *J. Polymer Sci.* 27 (1958), 549.
7. G.E. Heckler, T.E. Newlin, D.M. Stern, J.R. Witt en J.D. Ferry, *J. Colloid Sci.* 15 (1960), 294.
8. S.G. Weissberg, R. Simha en S. Rothman, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 47 (1951), 298.
9. A. Silberberg, J. Eliassaf en A. Katchalsky, *J. Polymer Sci.* 23 (1957), 259.

VI BESPREKING DER RESULTATEN

1. *Het verloop der dynamische moduli van P.A.A. en P.M.A.*

Polyacrylzuur en polymethacrylzuur, hoezeer chemisch verwant, gedragen zich in reologisch opzicht zeer verschillend.

P.A.A. onderscheidt zich wat het de moduli bij lage frequentie betreft kwalitatief niet van een niet-ioniseerbaar polymeer. Hiervan is bekend, dat alleen bij hoge M een plateugebied optreedt. Hoewel dit gebied bij P.A.A. nergens werd bereikt, doen de hellingen der moduluscurven - die kleiner zijn dan de theoretische waarde - en de minder goede reduceerbaarheid bij de fractie met het hoogste moleculairgewicht een bestaan van een plateugebied vermoeden bij frequenties die hoger liggen dan bij 100 rad/sec. Aangenomen, dat voor $c = 0,11$ g/ml bij 25° C het mogelijk optredende maximum in G'' bij ongeveer 10^3 rad/sec zal liggen - hetgeen een gemiddelde levensduur der knooppunten van 10^{-3} sec. betekent -, volgt uit $G'_R(G'' \text{ max}) \simeq 50$ met (V.9) een aantal van 100 knooppunten per molecuul, terwijl uit (II.60) dit aantal op 250 zou worden berekend. Dit houdt in, dat de gemiddelde polymerisatiegraad tussen de knooppunten van dezelfde orde van grootte zou zijn als die van niet-ioniseerbare polymeren [1]. Deze waarden moeten echter met een grote reserve worden beschouwd: Wel zijn de verschuivingen bij lage frequentie groter dan bij hogere, maar niet veel, zodat het zeer te betwijfelen valt of de gemiddelde levensduur van de onderstelde knooppunten wel voldoende groter is dan de langste eindige relaxatietijd van de ketens ertussen om de kwalitatieve behandeling volgens II.D te kunnen toepassen. In ieder geval kan worden gezegd dat indien de dynamische moduli van P.A.A.-oplossingen in het frequentiegebied tussen 10^{-3} en 10 Herz bepaald worden door knooppunten, deze groot in aantal en kort in levensduur zullen zijn.

P.M.A. in ongeneutraliseerde toestand daarentegen heeft weinig knooppunten waarvan de gemiddelde levensduur blijkens tabel V.6. veel groter is dan bij P.A.A. en ook veel groter dan de langste relaxatietijden der vrije moleculen. Laatstgenoemde relaxatietij-

den zijn ongeveer 10^{-7} , 10^{-6} , en 10^{-4} sec. voor resp. $M = 1,8 \cdot 10^4$, $M = 1,1 \cdot 10^5$ en $M = 1,4 \cdot 10^6$ (berekend uit de viscositeiten bij lage concentraties). Bij P.M.A. ($M = 1,4 \cdot 10^6$) heeft de langste relaxatietijd van het vrije molecuul voor $\alpha \geq 0,25$ een orde van grootte van 10^{-3} sec.

Alleen voor ongeneutraliseerd P.M.A. werd een plateaugebied waargenomen; voor geneutraliseerd P.M.A. kan het visco-elastische gedrag evenals voor P.A.A. eenvoudig worden beschreven met één gemiddelde monomere wrijvingscoëfficiënt. Door deze uit te drukken in de viscositeit bij $\omega \rightarrow 0$ kan het geconstateerde verloop der moduli worden vergeleken met de theoretische curven volgens Rouse. Dit was gedaan in de figuren V.11 (voor P.A.A.) en V.21 (voor P.M.A.). Bij lage frequentie komt G' boven de theoretische curve. Dit moet worden verwacht op grond van de niet-uniformiteit in molecuullengte. Immers wordt, wanneer n_j en $(\tau_1)_j$ resp. het aantal en de eerste langste relaxatietijd van moleculen met een polymerisatiegraad j voorstellen, G'' bepaald door $\sum_j n_j (\tau_1)_j$, maar G' door $\sum_j n_j (\tau_1)_j^2$. Daar $(\tau_1)_j$ evenredig is aan j^2 , zullen de langste moleculen in G' relatief meer bijdragen dan in G'' . Berekend kan worden, dat door aanpassing van de laatste bij de theoretische kromme de gereduceerde opslagmodulus een factor $M_{z+1} M_z / M_w M_\eta$ hoger zal komen dan voor een fractie met een gelijke M_η , doch bestaande uit moleculen van gelijke lengte; M_η , M_w , M_z en M_{z+1} zijn de in de literatuur gebruikelijke aanduidingen voor de diverse gemiddelde moleculairgewichten. De factor $M_{z+1} M_z / M_w M_\eta$ blijkt voor de P.A.A. fracties ongeveer 2, voor het ongefractioneerde P.M.A. (L) is zij minstens 8.

Volgens de theorie van Rouse veranderen bij $\omega(\tau_1)_j = 1$ de hellingen der krommen vrij abrupt. Dat het experiment een meer geleidelijke overgang te zien geeft, vindt zijn oorzaak weer in de distributie over verschillende ketenlengten: Door optelling van krommen, waarin deze overgang bij verschillende frequenties plaats vindt, wordt een nieuwe verkregen met een minder scherpe overgang.

2. De invloed van de temperatuur.

Het verband tussen $\ln a_T$ (de verschuiving, nodig om de moduli bij verschillende T op één enkele te herleiden) en $1/T$ komt tot uiting in krommen, die enigszins concaaf naar de $1/T$ - as lopen; de schijnbare activerings-energie neemt bij hogere temperatuur af.

Blijkbaar treden verschillende processen met een verschillende activeringsenergie op. Bij hogere concentraties echter wordt het verband tussen $\ln a_T$ en $1/T$ lineair en schijnt H_a te naderen tot een constante waarde. Dit geeft reden om aan te nemen, dat dan slechts één proces van belang is; de bijbehorende energie zal dan die van een intermoleculaire band zijn. Het is niet verwonderlijk, dat de afwijking van de ideale rechte het grootst zijn in een concentratiegebied, waarin het accent zal worden verlegd van intramoleculaire naar intermoleculaire banden. Van deze banden mag worden aangenomen, dat de eerste een verlaging en de tweede een verhoging der viscositeit zullen bewerken. Een verandering van temperatuur kan dan van invloed zijn op het resulterend effect van deze twee soorten banden, waarbij ook nog een wijziging in de oplosbaarheid van het polymeer een rol kan spelen. De invloed, die de concentratie hierop heeft, zal later ter sprake worden gebracht.

In overeenstemming met hetgeen gevonden is door Silberberg, Eliassaf en Katchalsky [2] is de bijdrage van P.A.A. aan de schijnbare activeringsenergie H_a (in V.7) bij lage concentratie negatief. Dit houdt in, dat bij verhoging der temperatuur het molecuul zal uitzetten. Bij hoge concentratie is de bijdrage aan H_a positief. Beide feiten zijn te verklaren uit het bestaan van banden, die bij lage concentratie voornamelijk intramoleculair en bij hoge concentratie in hoofdzaak intermoleculair zullen zijn. De uiteindelijk te bereiken constante waarde van H_a (ongeveer 12 Kcal/mol) komt overeen met twee waterstofbruggen.

Voor verdunde P.M.A.-oplossingen in HCl is door Silberberg, Eliassaf en Katchalsky gevonden, dat $d\eta/d(1/T)$ positief is beneden 53°C ; bij toenemende temperatuur neemt η dus af. De bijdrage van het polymeer aan H_a is blijkbaar positief bij kleine concentraties, hetgeen ook in figuur V.18 te zien is.

Lipatov en Zubov [3] schrijven dit toe aan een verminderde oplosbaarheid van P.M.A. Dit is consistent met de waarneming, dat in geconcentreerde oplossingen G' en dus het aantal knooppunten met de temperatuur toeneemt (fig. V.17). Te begrijpen is dit alleen uit een sterk temperatuur-afhankelijke wisselwerking van P.M.A. met water, die een grote invloed zal hebben op het aantal knooppunten. Blijkbaar wordt dit aantal in mindere mate bepaald door hun activeringsenergie. Deze komt overeen met 5 à 6 waterstofbruggen (tabel V.6); Lipatov en Zubov [3] bepaalden uit turbiditeitsmetingen de aggregatiewarmte op 11,4 Kcal/Mol in water en

45,5 Kcal/Mol in HCl, hetgeen overeenkomt met ongeveer 2 resp. 8 waterstofbruggen.

De aanwezigheid van een minimum in de temperatuur-afhankelijkheid van de viscositeit bij P.M.A. (figuur V.18) is als volgt te verklaren: Uitgaande van een lage concentratie, waarbij alleen intramoleculaire banden bestaan, zullen bij toenemende concentratie intermoleculaire banden optreden, die aggregatie van moleculen bewerken. De relaxatietijden van deze aggregaten zijn langer dan die van de moleculen, de bijdrage ervan aan η dus groter. Daar een stijging van de temperatuur een toeneming van het aantal banden met zich meebrengt, zullen de aggregaten groeien en zal groter worden d.w.z. de bijdrage aan H_a door deze aggregaten zal negatief zijn. H_a zal dus dalen en zal pas dan weer toenemen, wanneer het netwerk is gevormd en voldoende mechanismen met een grote gemiddelde levensduur bestaan om de hiervoor beschreven afname van H_a te niet te doen. Is de gemiddelde levensduur van deze mechanismen gegeven door (II.62), dan is hiervan de bijdrage aan η volgens (II.53b) het product van hun aantal en gemiddelde levensduur:

$$\eta = \frac{1}{2} (\nu - 2) kT \cdot \tau_L = \frac{1}{2} (\nu - 2)^2 \tau_c / \nu \quad (\text{VI.3})$$

waaruit volgt:

$$\begin{aligned} H_a &= R \frac{d \ln(\eta/T)}{d(1/T)} = R \frac{2d \ln(\nu-2)}{d(1/T)} - \frac{d \ln \nu}{d(1/T)} + \frac{d \ln \tau_c}{d(1/T)} \\ &= \frac{R(4-\nu)}{2\nu(\nu-2)} \cdot \frac{d\nu}{d(1/T)} + R \frac{d \ln \tau_c}{d(1/T)} \quad (\text{VI.4}) \end{aligned}$$

De eerste term in VI.4 is bij $\nu \approx 2$ sterk negatief en kan de tweede term - de activeringsenergie van het knooppunt - compenseren.

3. De invloed van de concentratie en het moleculairgewicht.

Er is een duidelijk verschil te zien tussen het gedrag van P.A.A. en dat van P.M.A. (ongeneutraliseerd) als functie van de concentratie.

Bij P.A.A. is er een stijging van η_{sp} als $f(c)$, waarvan de geleidelijkheid kan worden verklaard uit geleidelijke toeneming

der relaxatietijden. In dit opzicht is er geen kwalitatief verschil met het algemene beeld, dat polymeeroplossingen te zien geven, wat o.m. blijkt uit het redelijk opgaan van de vergelijking van Martin (V.6). De betrekkelijk grote waarde van k' (bij 25° C ongeveer 0,64) schijnt te wijzen op een moeilijk doordringbare structuur van het molecuul [4].

De betrekking tussen η_{sp} en c is bij P.M.A. duidelijk anders dan bij P.A.A. Kenmerkend voor het verschil is het bestaan van een kritische concentratie, waar η_{sp} als functie van c sterk begint toe te nemen. Dit moet worden toegeschreven aan de lange levensduur van de banden, die de overgang van intramoleculaire banden sterker doet uitkomen. Eliassaf en Silberberg [5] hebben de kritische concentratie geïnterpreteerd als die concentratie, waarbij de ruimte volledig is gevuld met bollen, hydrodynamisch aequivalent aan de moleculen. Deze hebben dan elk een volume $(4\pi/3) \cdot \langle r^2 \rangle^{3/2}$, waarin $\langle r^2 \rangle$ het gemiddelde kwadraat van de eindpuntafstanden van het molecuul is. Iets dergelijks hebben Onogi, Kobayashi, Kojima en Taniguchi [6] gedaan voor polyvinylalcohol in water en polystyreen in toluen. Bij juistheid van genoemde zienswijze is $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ dan te berekenen uit c_0 volgens

$$\langle r^2 \rangle^{3/2} = 6M/\pi c_0 \quad (\text{VI. 1})$$

en (hoewel hier niet van een θ -oplosmiddel sprake is) vergelijkbaar zijn met $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ berekend uit

$$\langle r^2 \rangle^{3/2} = [\eta] M/\varphi \quad (\text{VI. 2})$$

waarin φ de constante van Flory voorstel ($\varphi = 2,1 \cdot 10^{23} \text{ g}^{-1}$). In tabel VI zijn de waarden van $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ volgens (VI.1) en (VI.2) voor de drie P.M.A.-fracties vermeld.

Tabel VI.1

M	$[\eta]$	$\langle r^2 \rangle^{1/2}$ (VI.1)	c_0	$\langle r^2 \rangle^{1/2}$ (VI.2)
$1,8 \cdot 10^4$	8,8 ₅	$9,1 \cdot 10^{-7}$	0,12	$7,8 \cdot 10^{-7}$
$1,1 \cdot 10^5$	21,9	$22,6 \cdot 10^{-7}$	0,10	$15,2 \cdot 10^{-7}$
$1,4 \cdot 10^6$	78,1	$80,4 \cdot 10^{-7}$	0,06	$42 \cdot 10^{-7}$

bijvoegen ($[\eta]$ in cm^3/g , c_0 in g/cm^3

en r in cm)

(VI.1) en (VI.2) verwisselen

De goede overeenstemming in grootte-orde tussen de waarden in de 3e en de 5e kolom ondersteunt de aanvaardbaarheid van het ontworpen beeld. De waarden van $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, die uit de kritische concentratie volgen, zijn over de gehele linie kleiner. Dit houdt in, dat de interpenetratie der molecuulsferen verder moet gaan dan tot $\langle (r/2)^2 \rangle^{1/2}$, alvorens sprake kan zijn van een intermoleculaire band. Dat bij grote M een relatief diepere doordringing moet bestaan dan bij kleine M geeft aan, dat de absolute waarde der segment-dichtheid een belangrijke rol speelt.

De benadering van de evenredigheid tussen η en $M^{3.4}$ bij toenemende concentratie der P.A.A.-oplossingen wijst in de richting van verstrengelingen; bij P.M.A. is dit misschien ook het geval, daar bij de hoogste concentraties η ongeveer evenredig wordt aan M^3 .

4. De invloed van de neutralisatiegraad, toevoeging van KCl en ureum.

Neutralisatie van verdunde polyelectrolytoplossingen doet de moleculen uitzetten, doordat de tegengestelde ladingen op eenzelfde molecuul elkaar afstoten. In geconcentreerde oplossingen zal het effect uiteraard kleiner zijn vanwege de onderlinge afstoting der ladingen op verschillende moleculen. Het is te verwachten, dat bij zeer hoge concentraties een neutralisatie weinig invloed zal uitoefenen op het volume van een molecuul en dus evenmin op de viscositeit. Dit wordt wat betreft P.A.A. door de feiten bevestigd (figuur V.6). Bij P.M.A. strekt de invloed der ladingsafstoting nog verder; De moleculen blijken niet meer in staat om intermoleculaire banden te vormen, waardoor de viscositeit van geneutraliseerd P.M.A. achter blijft bij die van het ongeneutraliseerde zuur.

Het terugdringen van het aantal knooppunten door de ladingsafstoting blijkt ook uit het verloop van H_a als functie van de concentratie. Zowel bij P.A.A. als bij P.M.A. wordt H_a lager en onafhankelijk van c, indien volledige neutralisatie heeft plaats gevonden. Eigenaardig is het gedrag bij $\alpha = 0,25$: Hier schijnt een oplading van het molecuul nog geen effect te hebben en voor hoge concentraties in de omgekeerde richting te werken. Het is moeilijk, hiervoor een bevredigende verklaring te geven. Misschien is in ongeneutraliseerde toestand een gedeelte van het molecuul

door de compacte structuur weinig toegankelijk voor segmenten van andere moleculen en brengt een expansie hierin verbetering, zodat in eerste instantie het aantal knooppunten zal toenemen. Dit zou ook kunnen verklaren, waarom een partiële neutralisatie op de viscositeit ook bij hoge concentraties verhogend werkt.

Interessant is in dit verband, dat Ferry e.a. [7] bij een copolymeer van styreen en maleïnezuur een gelijksoortig gedrag hebben gevonden.

De enkele proeven waarin naar het effect van zout- of ureumtoevoeging is gezocht, geven steun aan de voorstelling, die van de polyzuren is gemaakt. KCl dringt de ionisatie terug, waardoor meer intermoleculaire banden kunnen worden gevormd dan in louter water. Ureum zal waterstofbruggen verbreken, waardoor de moleculen mogelijk beter in staat zijn om onderlinge verstrengelingen te vormen, waarvan het aantal dat van de waterstofbruggen zou kunnen overtreffen.

5. *De aard van de knooppunten.*

Het is verleidelijk om uit de waarnemingen bij hoge concentratie te concluderen tot een aanwezigheid van knooppunten, die bij P.A.A. uit 2 en bij P.M.A. uit 5-6 waterstofbruggen bestaan. Silberberg, Eliassaf en Katchalsky [2] voeren het bestaan van zulke bindingen aan ter verklaring van het relatief kleine statistische ketenelement van P.M.A. (~ 4 tegenover ~ 9 bij P.A.A.). Deze bindingen zouden plaatsvinden tussen groepen, die (gerekend langs het molecuul) dicht bij elkaar liggen; hierdoor worden kleine ringen gevormd, die een schijnbare verkorting van het molecuul tengevolge hebben. Wanneer dit beeld wordt overgebracht op geconcentreerde systemen, kan een knooppunt worden gezien als een stel in elkaar gehaakte ringen, behorende tot verschillende moleculen en gestabiliseerd door waterstofbruggen. Op zichzelf is hiertegen weinig in te brengen; echter geeft het verschil in aantal H-bruggen per knooppunt geen bevredigende verklaring voor het grote verschil in reologische eigenschappen tussen de beide zuren. Het ligt voor de hand om een oplossing te zoeken in de CH_3 -groep, die P.M.A. wel en P.A.A. niet bezit. In tegenstelling met hetgeen Silberberg e.a. verwachten, zal de aanwezigheid van een dergelijke groep niet noodzakelijk een strekkende invloed op het molecuul hebben, wel legt zij een sterke beperking op aan de be-

weeglijkheid van het molecuul en daardoor aan de wijze, waarop een knooppunt kan worden verbroken. Als gevolg hiervan zal de gemiddelde levensduur van zo'n punt bij P.M.A. veel groter kunnen zijn dan bij P.A.A. Derhalve moeten de verrichte experimenten voeren tot de conclusie, dat de visco-elastische eigenschappen der polycarbonzuren waarschijnlijk mede zullen worden bepaald door waterstofbruggen, maar bij P.M.A. in hoofdzaak door sterische belemmering van de ontknoping door de methylgroep.

Literatuur

1. J.D. Ferry, "Viscoelastic properties of polymers" (John Wiley and sons, 1961), 289.
2. A. Silberberg, J. Eliassaf en A. Katchalsky, J.Polymer Sci. 23 (1957), 259.
3. Y.S. Lipatov, P.I. Zubov en E.A. Andryushchenko, Kolloidn.Zh. 21 (1959), 598.
4. A. Peterlin, in H.A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, (Springer-Verlag, 1953)II, 317.
5. J. Eliassaf en A. Silberberg, Polymer, 3 (1962), 555.
6. S. Onogi, T. Kobayashi, Y. Kojima en Y. Taniguchi, J. Appl. Polymer Sci. 7 (1963), 847.
7. G.E. Heckler, T.E. Newman, D.M. Stern, J.R. Witt en J.D. Ferry, J. Colloid Sci. 15 (1960), 294.

SUMMARY

The viscoelastic behaviour of polyacrylic acid (P.M.A.) and polymethacrylic acid (P.M.A.) in aqueous solutions has been studied in a low-frequency torsion pendulum rheometer, which was specially developed for this purpose. The influences of variations in temperature (T), concentration (c), molecular weight (M) and degree of neutralization (α) was investigated.

P.A.A. behaves in some respects like a non-polar polymer. Its viscosity (η) exhibits the usual dependence on c and M. The Martin expression represents the data very well over a range of concentrations. The apparent activation energy of relaxation times (H_a), which has in dilute solutions a value smaller than 4,5 Kcal/Mol (the value for water), tends at higher concentrations to a constant value (~ 12 Kcal/Mol). When the solutions are neutralized, an increase in η is observed, but there are indications that this effect will disappear at high concentrations. In fully neutralized solutions H_a is independent of c (6 Kcal/Mol). At very low frequencies the slopes of the observed dynamic moduli agree with the theory of Rouse, at higher frequencies they are smaller than predicted by this theory.

P.M.A. on the other hand shows a marked change in rheological properties at a certain critical concentration c_0 . With increasing c its viscosity rises very sharply, H_a reaches a minimum and a plateau zone is developing in the dynamic moduli. Assuming that at c_0 the volume is completely occupied by hydrodynamic spheres of the polymer, the mean-square radius of the molecules was calculated. This radius appeared to be somewhat smaller than the radius calculated from $[\eta]$ with Flory's constant; deviations were largest at highest M. Attributing the sudden change in properties to the formation of a network, the number of junction points per molecule was derived from the value of G' at a frequency where G'' has its maximum; from this the apparent activation energy of the network bonds was estimated to be 24-30 Kcal/ N_A bonds. In neutralized solutions P.M.A. behaves like P.A.A.: Its relation between η and c is quite normal, H_a is independent of c (4 Kcal/Mol) and no plateau zone is observed.

An attempt has been made to explain these phenomena considering formation of intra- and intermolecular bonds along with a temperature-dependent solubility of the polymer. Since the presence of hydrogen bonds is not sufficient to explain the observed differences between P.A.A. and P.M.A., it must be concluded that a steric hindrance caused by the methyl group is responsible for the differences.

The assumed model of P.M.A. led to a theoretical study on the viscoelastic properties of a polymer network. In extending the theory of Rouse to such a network, it was shown that the assumption of fixation of crosslinks, which is implicit in the classical theory of rubber elasticity, overrates the restrictions of freedom caused by a crosslink. It was derived that the general expressions for the free energy of deformation of a f -functional network and also the equilibrium shear modulus have to be corrected by adding a factor $(1-2/f)$.

Using a simplified model it was found that the relaxation spectrum of a polymer network $H(\ln\tau)$ at short times is proportional to $\tau^{-1/2}$ and at longer times changing to be proportional to τ^{-1} . If a concentrated solution is considered as a non-permanent network, its spectrum must consist of the spectrum of a permanent network and in addition a portion depending on the mean lifetime and the number of junction points.

De verspreiding van de faculteit der Wetenschappen en de
andere wetenschappelijke instellingen van de Universiteit van
Leiden.

De wetenschappelijke instellingen van de Universiteit van
Leiden zijn in 1817 door de wet van 12 April 1817
opgeheven en de wetenschappelijke instellingen van de
Universiteit van Leiden zijn in 1817 door de wet van
12 April 1817 opgeheven.

De wetenschappelijke instellingen van de Universiteit van
Leiden zijn in 1817 door de wet van 12 April 1817
opgeheven.

De wetenschappelijke instellingen van de Universiteit van
Leiden zijn in 1817 door de wet van 12 April 1817
opgeheven.

De wetenschappelijke instellingen van de Universiteit van
Leiden zijn in 1817 door de wet van 12 April 1817
opgeheven.

De wetenschappelijke instellingen van de Universiteit van
Leiden zijn in 1817 door de wet van 12 April 1817
opgeheven.

Op verzoek van de Faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen volgt hier een kort overzicht van mijn academische studie.

- september 1947: Inschrijving aan de Rijksuniversiteit te Leiden na aflegging van het eindexamen van de Christelijke H.B.S. te Dordrecht (thans Christelijk Lyceum).
- december 1951: Candidaatsexamen scheikunde en natuurkunde met wiskunde.
- november 1955: Doctoraalexamen scheikunde; de studie voor dit examen geschiedde onder leiding van de Hoogleraren Dr. J.J. Hermans, Dr. A.E. van Arkal en Dr. L.J. Oosterhoff.

Vanaf april 1955 was ik als assistent verbonden aan het Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie te Leiden; na het doctoraal examen vervulde ik tot augustus 1957 de eerste oefening van mijn militaire dienstplicht. Van augustus 1958 tot december 1964 was ik wetenschappelijk medewerker van de Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie, waarna ik in dienst trad bij het Centraal Laboratorium T.N.O. te Delft.

Bij het gereed komen van dit proefschrift gaat mijn dank uit naar velen, die mij in de afgelopen jaren op een of andere wijze behulpzaam zijn geweest. In het bijzonder noem ik de heren J.L.A. Pino, chem. cand., die een belangrijk deel der metingen heeft verricht en Drs. J.L. den Otter, met wie ik vele verhelderende discussies heb mogen voeren. Het technische personeel van het Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie heeft mij steeds op vlotte en prettige wijze de gevraagde medewerking verleend. De directie van het Centraal Laboratorium T.N.O. ben ik erkentelijk voor de mij geboden gelegenheid om de laatste hand aan dit proefschrift te leggen.

INSTITUUT-LORENZ
voor theoretische natuurkunde
Nieuwsteeg 18-Leiden-Nederlar

1. Bij de beschrijving van de verplaatsingsverandering van de vorm van de deformatie van een polymeerlijnen weg niet zonder meer worden aangenomen, dat de knooppunten van de keten of het netwerk zijn.

J. H. Van den Hul, "The structure of rubber-like materials", *Thesis*, Leiden, 1953, 100 p.

2. Het verband tussen de naam "elastischiteit" en de verandering van de vorm van de keten of het netwerk wordt nader beschreven.

3. De geschiedenis van de keten of het netwerk van een polymeerlijnen kan slechts dan worden verklaard als de keten of het netwerk in het vloeistof-elastische reaktiespectrum, indien het laatste niet voor de keten of het netwerk is. Het is niet de vraag of de keten of het netwerk is of niet, maar de vraag of de keten of het netwerk is of niet.

J. H. Van den Hul, "Elastische verandering van de vorm", *Thesis*, Leiden, 1953, 100 p.

4. De keten of het netwerk van een polymeerlijnen kan slechts dan worden verklaard als de keten of het netwerk in het vloeistof-elastische reaktiespectrum, indien het laatste niet voor de keten of het netwerk is. Het is niet de vraag of de keten of het netwerk is of niet, maar de vraag of de keten of het netwerk is of niet.

J. H. Van den Hul, "Elastische verandering van de vorm", *Thesis*, Leiden, 1953, 100 p.

5. De keten of het netwerk van een polymeerlijnen kan slechts dan worden verklaard als de keten of het netwerk in het vloeistof-elastische reaktiespectrum, indien het laatste niet voor de keten of het netwerk is. Het is niet de vraag of de keten of het netwerk is of niet, maar de vraag of de keten of het netwerk is of niet.

J. H. Van den Hul, "Elastische verandering van de vorm", *Thesis*, Leiden, 1953, 100 p.

STELLINGEN

1. Bij de berekening van de entropieverandering ten gevolge van de deformatie van een polymere netwerk mag niet zonder meer worden ondersteld, dat de knooppunten vast liggen op hun gemiddelde plaats.

L.R.G. Treloar, "The physics of rubber elasticity", (Oxford Univ. Press 1958), 66.
Dit proefschrift.

2. Het verdient aanbeveling de naam "elasticiteitsmodulus" te vervangen door een uitdrukking, die de aard der desbetreffende grootte nauwkeuriger beschrijft.

3. De gemiddelde ketenlengte tussen twee knooppunten op een polymere molecuul kan slechts dan worden berekend uit de breedte der plateauzone in het visco-elastische relaxatiespectrum, indien dit laatste ook voor de langste tijden omgekeerd evenredig is aan de wortel van de relaxatietijd en tevens de relatie tussende viscositeit bij een frequentie nul en het moleculairgewicht bekend is.

J.D. Ferry, "Viscoelastic properties of polymers" (J. Wiley & sons 1961), 196.

4. De door Rouse en de door Bueche berekende dynamische moduli van een verdunde polymeeroplossing hebben een enigszins verschillende frequentie-afhankelijkheid. De oorzaak hiervan ligt vermoedelijk in de door Rouse niet en door Bueche wel gemaakte veronderstelling, dat het zwaartepunt van het molecuul in rust is ten opzichte van het ter plaatse aanwezige oplosmiddel.

P.E. Rouse, J. Chem. Phys. 21 (1953), 1272.
F. Bueche, J. Chem. Phys. 22 (1954), 603.

5. In tegenstelling tot hetgeen Leidenfrost beweert, is het mogelijk om de warmtegeleidingscoëfficiënt van gassen te meten volgens een niet stationaire methode, die even nauwkeurig of nauwkeuriger is dan die van de gebruikelijke stationaire methoden.

W. Leidenfrost, Int. J. of Heat and Mass Transfer 7 (1964), 447.

6. De capaciteit der elektrische dubbellaag van het grensvlak van kwik en een electrolytoplossing, die oppervlakte-actieve stoffen bevat, wordt door Rek bepaald volgens een methode, die principieel onjuist is.

J.H.M. Rek, Dissertatie Utrecht (1963).
D.C. Grahame, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946),
301.

7. Ten onrechte wekt Vollmert de indruk, dat de in zijn leerboek gegeven formule (21), volgens welke de gereduceerde stralingsintensiteit in een lichtverstrooiingsmeter kan worden bepaald door ijking op een standaardvloeistof, algemene geldigheid zou bezitten.

B. Vollmert, Grundriss der makromolekularen Chemie (Springer-Verlag 1962), 223.

8. Hanai en medewerkers hebben niet voldoende aannemelijk kunnen maken, dat men voor het geleidingsvermogen van een emulsie een formule mag gebruiken, die analoog is aan die van Bruggeman voor de diëlectrische constante van een geconcentreerde dispersie.

T. Hanai, N. Koizumi, T. Sugano en R. Gotoh,
Koll.-Z. 171 (1960), 20.

9. De aanmerking van Nowotny en Dimakopoulou op de conclusies van Andersson en medewerkers inzake de structuur van Ti_2O is niet gegrond.

H. Nowotny en E. Dimakopoulou, Monatsh. 90
(1959), 620.
S. Andersson, B. Collén, K. Kuylenstierna en
A. Magnéli, Acta Chem. Scand. 11 (1957), 1641.

10. Het door Lee en Kumler gevonden verschil in dipoolmoment tussen glutaarimide en bemegride wordt door de auteurs onvoldoende verklaard.

C.M. Lee en W.D. Kumler, J. Am. Chem. Soc. 83
(1961), 4586.

11. Het "tegendialyse-effect", gevonden door Howe en medewerkers bij het concentreren van eiwitoplossingen, kan worden toegeschreven aan een UV-absorberende verontreiniging, die verwijderd had kunnen worden door hernieuwde precipitatie van het polymeer met behulp van aceton en aether.

A.F. Howe, Th. Groom, R.G. Carter, Anal. Biochem. 9 (1964), 443.
P.-A. Albersson in D. Glick, Methods of Biochem. Anal. (Interscience Publ. 1962) 10, 238.

12. Als maatstaf ter bepaling van de eindranglijst in sporttoernooien verdient het doelsaldo de voorkeur boven het doelgemiddelde.

... van de ...
... van de ...
... van de ...

... van de ...
... van de ...
... van de ...

... van de ...
... van de ...

... van de ...
... van de ...
... van de ...

... van de ...
... van de ...

... van de ...
... van de ...
... van de ...

... van de ...
... van de ...
... van de ...

... van de ...
... van de ...
... van de ...

... van de ...
... van de ...

