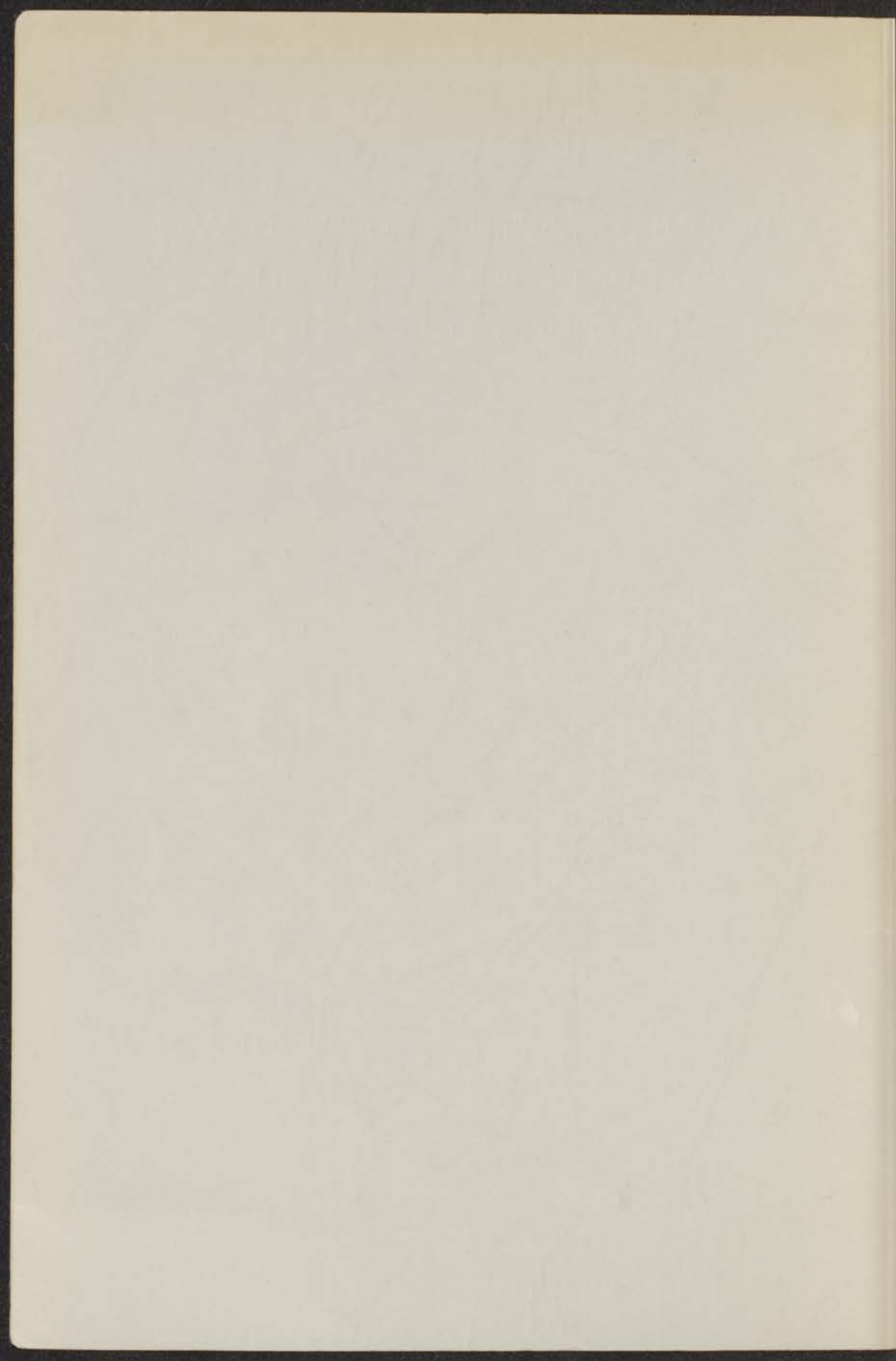


HET NIET-NEWTONSE GEDRAG VAN
VERDUNDE POLYELEKTROLIET-
OPLOSSINGEN IN WATER

P. SELIER



HET NIET-NEWTONSE GEDRAG VAN
VERDUNDE POLYELEKTROLIET-
OPLOSSINGEN 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, HOGLERAAR
IN DE FACULTEIT DER WISKUNDE EN NATUURWETEN-
SCHAPPEN, TEN OVERSTAAN VAN EEN COMMISSIE UIT
DE SENAAT TE VERDEDIGEN
OP WOENSDAG 3 MAART 1965 TE 15 UUR

DOOR

PIETER SELIER

GEBOREN TE LEIDEN IN 1930

BET NIET-NEWTONSE GEDRAG VAN
VERDUNDE POLYELEKTROLYT-
OPLOSSINGEN IN WATER

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN
DE WISSENSCHAPPEN EN LETTEREN AAN DE
UNIVERSITEIT TE LIEBEN OP DRAG VAN DE
RECTOR MAGISTRUS DR. C. J. KUNZE HOOGERAAD
IN DE FACULTEIT DER WISSENSCHAPPEN EN LETTEREN
SCHAKELTEN TER OVERTAAN VAN HEN COMMISSIE III
DE ZAKKE TE VERKRIJVEN

PROMOTOR: PROF. DR. A. J. STAVERMAN

1936

PIETER SELLER

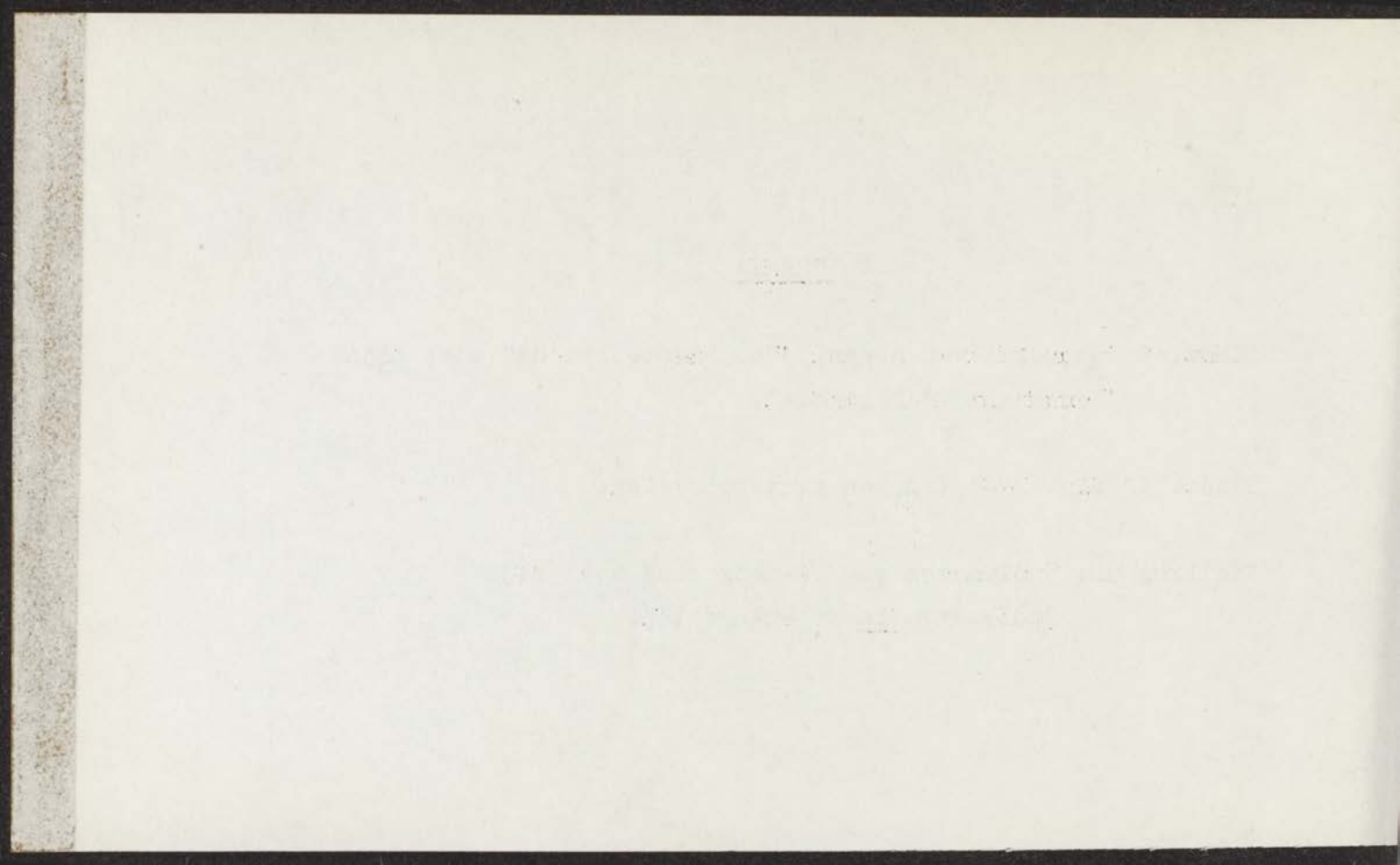
GEBOREN TE LIEBEN IN 1910

ERRATA

Bladz. 8 5e regel van boven : "constante kracht" moet zijn
"constante deformatie".

Bladz. 47 fig. IV-1 : p_1 en p_2 verwisselen.

Stelling 9 : "polymeren van θ -mengsels" moet zijn
"polymeren in θ -mengsels".



INHOUD

	No.
I. INLEIDING	1
1.1 Vloer-waardigheid	1
1.2 Het vloerwaarde-gedrag van polyvinylchloride	10
1.3 Doel van het onderzoek	11
Literatuur	12
II. VLAGENDEIT ALS FUNCTIE VAN DE INTERDIFFUSIE	
2.1 Diffusie-vloerwaarde systeem	17
2.2 Begreping van de functie $g(x)$	19
2.3 Verband tussen $g(x)$ en g	21
2.4 De meetmethode	22
2.5 Definitie, Verband tussen $g(x)$ en g	26
2.6 Toepassing van het "vlagendeit"-model	28
Literatuur	31
III. CONCLUSIE	
3.1 Inleiding	33
3.2 Besluiting en conclusie	34
3.3 Vlaerwaarde-gedrag van polyvinylchloride	35
3.4 Conclusie	36
Literatuur	40
IV. VERBODEN	
4.1 Vlaerwaarde-gedrag	41
4.2 Vlaerwaarde-gedrag met de methode	42
4.3 De "vlagendeit"-methode	43
Literatuur	44

The manuscript was written by

John Bell

INHOUD

	blz.
I. INLEIDING	
1.1 Visco-elasticiteit	7
1.2 Het viskeuze gedrag van polymeeroplossingen	10
1.3 Doel van het onderzoek	11
Literatuur	12
II. DE VISCOSITEIT ALS FUNCTIE VAN DE SNELHEIDSGRADIËNT	
2.1 Structuur-viskeuze systemen	13
2.2 Bepaling van de functie $g(\tau)$	15
2.3 Verband tussen $[\eta]$ en q	18
2.4 De omwentelingsellipsoïde	22
2.5 Deformatie. Verband tussen oriëntatie en deformatie	26
2.6 Toepassing van het "submolecule"-model	29
Literatuur	32
III. MATERIALEN	
3.1 Inleiding	33
3.2 Bereiding en fractionering van P.A.A. en P.M.A.	34
3.3 Viscosimetrische moleculairgewichtsbepaling	36
3.4 Conductometrische en potentiometrische titraties	39
Literatuur	45
IV. APPARATUUR	
4.1 Capillair-viscosimeters	46
4.2 Berekeningen uit de meetresultaten	50
4.3 De "Polarad"-viscosimeter	51
Literatuur	56

V. MEETRESULTATEN

5.1 Inleiding 57
 5.2 De gradiënt-afhankelijkheid van de viscositeit van P.M.A.-oplossingen 61
 5.3 Invloed van de zoutconcentratie 63
 Literatuur 66

VI. DISCUSSIE VAN RESULTATEN

6.1 Experimentele technieken 67
 6.2 Effect der variabelen op de viscositeit 68
 6.3 Effect der variabelen op de karakteristieke tijden 72
 Literatuur 76

SUMMARY

77

I INLEIDING

1.1 Visco-elasticiteit (1, 2, 3)

Polymeeroplossingen vertonen relaxatieverschijnselen; dit kan men het beste illustreren door de vloeistof in een wisselend krachtveld te plaatsen; wanneer de frequentie, waarmee deze wisseling geschiedt, laag is, dan zullen de polymeermoleculen deze verandering van de uitwendige kracht nog kunnen volgen; dat wil zeggen, dat het molecuule zowel georiënteerd wordt als gedeformeerd. Bij hogere frequenties zal meestal eerst de oriëntatie niet meer mee kunnen komen. Daar treedt alleen deformatie op. Verhoogt men de frequentie nog meer, dan is er geen tijd meer om het molecuule als geheel te deformereren, maar er is nog wel tijd voor onderdelen van het molecuule (segmenten of submoleculen) om de opgelegde kracht te volgen. Men constateert dit alles aan het feit, dat de elasticiteitsmodulus, dus de kracht per eenheid van deformatie, toeneemt met de frequentie. Immers naarmate de beschikbare tijd groter is, neemt de vrije energie van het systeem af; bij korte tijden is de vrije energie van deformatie en dus de elastische kracht groot. In plaats van in een wisselveld kan men de oplossing ook in een constant veld zetten, bijvoorbeeld vanaf het tijdstip t_0 een constante kracht K uitoefenen en op het moment t_e deze kracht plotseling laten verdwijnen. Men constateert dan dat als gevolg van de bovengenoemde relaxatieverschijnselen de deformatie na t_0 geruime tijd verandert, en ook dat enige tijd na t_e nog deformatie optreedt ("recovery") als gevolg van het feit, dat de moleculen tijd nodig hebben om weer in hun evenwichtsoriëntatie en configuratie te komen.

Moleculair gezien is het dus kenmerkend voor deze systemen dat zij moleculen bevatten, die *tijd* nodig hebben om hun vorm of configuratie in de toestand van laagste vrije energie te brengen, en wel dat er karakteristieke tijden zijn voor oriëntatie, voor deformatie van het molecuule als geheel en voor deformatie van submoleculen.

Macroscopisch openbaart zich deze situatie in *visco-elastisch*

gedrag van deze systemen, onder welke term men een aantal verschijnselen samenvat, die zij gelijktijdig vertonen en die alle kunnen worden gebruikt om de moleculaire tijden te bepalen; die verschijnselen zijn: 1° relaxatie, het verminderen van de kracht, nodig om een constante kracht op te leggen, 2° retardatie, het niet gelijkmatig toenemen van de deformatie onder invloed van een constante kracht en 3° recovery, het optreden van herstel van vroegere deformaties na wegnemen van de deformerende kracht.

Visco-elasticiteit is een tussengebied tussen twee uitersten, namelijk enerzijds de viscositeit, gekarakteriseerd door haar viscositeitscoëfficiënt η (Newton) en de elasticiteit anderzijds, weergegeven door de elasticiteitsmodulus G , dat is de verhouding tussen afschuifspanning en deformatie (Wet en Hooke).

Wanneer de deformaties klein zijn, dan zijn ze evenredig met de deformatiekrachten, en men spreekt dan van een *lineair visco-elastisch* gedrag; dit lineaire gedrag heeft het voordeel, dat voor het kwantitatief beschrijven van deformatieverschijnselen een gesloten fysische theorie kan worden opgesteld, hoewel het experimenteel nog bijzonder lastig kan zijn om de verschillende materiaalconstanten binnen redelijke grenzen van nauwkeurigheid te bepalen.

Men maakt voor het opstellen van een fysische theorie dikwijls gebruik van mechanische modellen; hierbij wordt de elasticiteit voorgesteld door een volkomen elastische, mechanische veer, terwijl men het viscositeitsgedrag vergelijkt met het gedrag van een zuigersysteem. De kracht die men op een veer laat werken is evenredig met de deformatie, terwijl de kracht op een zuiger evenredig is met de deformatsiesnelheid; door combinatie van beide mechanische modellen kan men trachten het visco-elastische gedrag van een stof te benaderen. De twee eenvoudigste combinaties zijn wel het Kelvin-model (ook wel Voigt-model genoemd) en het model van Maxwell. Bij het Kelvin-model zijn de veer en de zuiger parallel aan elkaar geplaatst; wanneer men dit systeem met een constante kracht belast, zal deze kracht gedeeltelijk dienen om de veer uit te rekken, waardoor dus energie wordt opgeslagen in de veer, en gedeeltelijk om de zuiger te belasten, waardoor deze gaat meegeven en er door wrijving energie verloren gaat. De totale deformatie kan in dit geval worden voorgesteld door

$$\gamma(t) = \tau_0 \cdot J \cdot [1 - e^{-t/\theta}] \quad (1-1)$$

waarin $\gamma(t)$ de deformatie is op het tijdstip t na het aanbrengen van de kracht τ_0 op het systeem, J ($= 1/G$) de compliantie wordt genoemd, die een maat is voor de meegaandheid van het systeem en θ ($= \eta/G$) de dimensie heeft van een tijd. Wanneer men de kracht wegneemt, dan zal de opgeslagen energie in de veer er zorg voor dragen, dat de ontstane deformatie weer gedeeltelijk te niet wordt gedaan; dit verschijnsel noemt men recovery en men kan dit model gebruiken om bepaalde kruipverschijnselen bij polymeren in de vaste toestand te verklaren; θ wordt de retardatietijd genoemd.

Bij het Maxwell-model zijn de veer en de zuiger in serie geplaatst en dit model is in de eerste aanleg geschikt om het visco-elastische gedrag van vloeistoffen te illustreren; wanneer men dit systeem plotseling een constante deformatie geeft, dan zal allereerst alleen de veer worden uitgerekt, terwijl de zuiger door zijn traagheid slechts langzaam zal meegeven; hierdoor zal de spanning in de veer verminderen en op de duur terug relaxeren naar nul, waarbij geldt:

$$\tau(t) = \gamma_0 G_0 e^{-t/\theta} \quad (1-2)$$

Hierin is γ_0 de deformatie bij de aanvang van het experiment, terwijl θ wederom gelijk is aan η/G , maar nu de relaxatietijd wordt genoemd. Deze twee modellen zijn te simpel om het werkelijke visco-elastische gedrag van het onderzochte materiaal te beschrijven - zo komt o.a. niet tot uiting, dat er meer karakteristieke tijden aanwezig zijn - en men heeft naarstig naar meer realistische modellen gezocht.

Voor visco-elastische vloeistoffen kan men derhalve beter gebruik maken van het zogenaamde gegeneraliseerde Maxwell-model, waarin een aantal Maxwell-elementen parallel zijn geplaatst. Hierin heeft elk element weer zijn karakteristieke relaxatietijd; formule (1-2) gaat dan over in

$$\tau(t) = \gamma_0 \sum_{n=1}^N G_n e^{-t/\theta_n} \quad (1-3)$$

Wanneer men het aantal elementen N uitbreidt tot oneindig, dan zal (1-3) overgaan in

$$\tau(t) = \gamma_0 \int_0^{\infty} G(\theta) e^{-t/\theta} d\theta \quad (1-4)$$

waarin θ nu een van nul tot oneindig toenemende parameter is ge-

worden en $G(\theta)$ een functie is, die de verdeling over de relaxatietijden aangeeft. Evenzo geldt voor het gegeneraliseerde Kelvin-model, waarbij nu een oneindig aantal elementen in serie zijn geplaatst:

$$\gamma(t) = \tau_0 \int_0^{\infty} J(\theta) [1 - e^{-t/\theta}] d\theta \quad (1-5)$$

1.2 Het viskeuse gedrag van polymeeroplossingen

In de vorige paragraaf werd alleen maar gesproken over lineaire visco-elasticiteit; wanneer de krachten op en de deformaties van het materiaal te groot worden, zal het verband tussen beide grootheden niet lineair meer zijn, hetgeen erop neerkomt dat de hogere machtstermen niet langer te verwaarlozen zijn; de lineariteit gaat alleen maar op, als de uitwendige kracht een zekere kritische waarde niet overschrijdt; dat deze limietwaarde verschillen zal voor verschillende materialen, is evident. Eén van de voorbeelden van deze niet-lineariteit treffen we aan in het gedrag van polymeren in de vloeibare toestand bij hogere temperaturen. Wanneer een viskeuze vloeistof zich bevindt tussen twee planparallele platen, waarvan de één zich met constante snelheid v door middel van een kracht τ beweegt t.o.v. de ander, terwijl de loodrechte afstand h tussen de beide platen onveranderd blijft, zal er een zeker verband bestaan tussen τ en v ; men spreekt dan van afschuiving van de vloeistof; τ wordt gedefinieerd als de kracht per eenheid van oppervlak en afschuifspanning genoemd, terwijl het quotiënt v/h abusievelijk als de "afschuifsnelheid" wordt voorgesteld en meestal wordt aangegeven door het symbool q ; q is dus geen snelheid maar een snelheidsgradiënt en moet, als v niet recht evenredig is met h , worden voorgesteld door $\frac{dv}{dh}$ of $\frac{dv}{dx}$, als h evenwijdig met de X-as is gekozen.

Men kan de viscositeit van de vloeistof op een aantal verschillende manieren bepalen, waarbij de twee belangrijkste groepen van methoden zijn:

- a dynamische methoden, waarbij men gebruik maakt van een snel wisselend, meestal sinusvormig krachtveld. Deze zijn bijzonder geschikt voor meting van het visco-elastische gedrag;
- b statische methoden, waarbij het uitwendige krachtveld constant is; dit is o.a. het geval bij een aantal capillairviscosimeters en viscosimeters van het type Couette, dat zijn twee

concentrische cilinders, waarvan één der cilinders met constante snelheid roteert.

Bij laagmoleculaire vloeistoffen zal algemeen gelden:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} \quad (1-6)$$

en deze evenredigheid staat bekend als de wet van Newton; hierin is dus de viscositeitscoëfficiënt η een constante.

Bij oplossingen van hoogmoleculaire stoffen gaat deze wet alleen nog maar op bij kleine snelheidsgradiënt; in de meeste gevallen zal bij grotere gradiënt een daling optreden in de viscositeit, zoals in fig. I-1

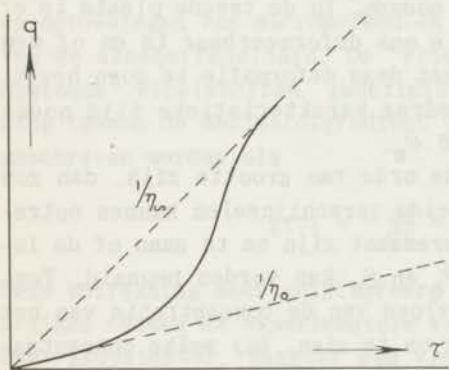


Fig. I-1 De stromingscurve voor polymeeroplossingen

gedemonstreerd wordt. De oorzaak van deze afwijking van het Newtons gedrag bij hoogpolymere vloeistoffen en oplossingen van macromoleculen moet gezocht worden in structurele hergroeperingen. Bij lage snelheden zijn de moleculen volkomen willekeurig gericht en zij zullen een grote bijdrage leveren tot de viscositeit. Bij hogere snelheden zal er een oriëntatie optreden van deze moleculen, waardoor de weerstand tegen de stroming

wordt verlaagd; er zal echter ook deformatie optreden tussen de segmenten onderling van het molecule en wanneer de deformatiesnelheid groter is dan de translatiesnelheid, zullen deze segmenten dus nog als stromingseenheden optreden. Bij nog grotere snelheden tenslotte zullen ook deze segmenten georiënteerd zijn en zal de vloeistof weer een Newtons gedrag vertonen met een viscositeit η_r die veel kleiner is dan de η_0 bij lage gradiënt.

1.3 Doel van het onderzoek

Verdunde oplossingen van hoogmoleculaire geneutraliseerde polymethacrylzuuroplossingen geven een vrij grote afwijking van het

Newtonse gedrag te zien bij hogere snelheidsgradiënten. Ons eerste probleem was, de plaats te bepalen, waar deze afwijking voor het eerst begint op te treden; de vraag is dus, bij welke snelheidsgradiënt de verlaging in de viscositeit van de oplossing begint. Dit laatste is het geval als er een eerste oriëntatie van de moleculen optreedt, en de karakteristieke grootte voor deze oriëntatie is de rotatiediffusiecoëfficiënt D_o , zoals deze gedefinieerd wordt in de theorie van de Brownse beweging. Direct hiermede verband houdende, kan men ook een voor dit molecule karakteristieke relaxatietijd θ_o introduceren; dit is dus de tijd die de moleculen nodig hebben om na het verdwijnen van de afschuifkrachten die oriëntatie te niet te doen. Men zou θ_o dus een oriëntatie-relaxatietijd kunnen noemen. In de tweede plaats is er nog het probleem of het molecule ook deformeerbaar is en of men ook tijdens het afschuifproces met deze deformatie te doen heeft; de voor dit visco-elastische gedrag karakteristieke tijd noemt men de deformatie-relaxatietijd θ_D .

Indien θ_D en θ_o van dezelfde orde van grootte zijn, dan zou er wel eens interactie tussen beide verschijnselen kunnen optreden en in dat geval kan het interessant zijn na te gaan of de interactie-relaxatietijd θ_i uit θ_o en θ_D kan worden bepaald. Tenslotte hebben wij ook nog de invloed van de concentratie van het polymeerzout proberen na te gaan om te zien, bij welke concentratie interactie begint op te treden tussen de moleculen onderling. Getracht zal worden op al deze vragen een antwoord te geven in hoofdstuk VI van dit proefschrift.

Literatuur

1. A. J. Staverman en F. Schwarzl, Hoofdstuk I in H. A. Stuart: "Die Physik der Hochpolymeren" Deel IV (Springer Verlag, 1956)
2. W. L. Wilkinson, "Non-Newtonian fluids" (Pergamon Press, 1960)
3. J. D. Ferry, "Viscoelastic properties of polymers" (John Wiley & Sons, 1961)

II DE VISCOSITEIT ALS FUNCTIE VAN DE SNELHEIDSGRADIËNT

2.1 Structuur-viskeuze systemen

Anders dan bij Newtonse vloeistoffen, waarvan de viscositeitscoëfficiënten constant zijn, zal bij vele colloïdale suspensies en oplossingen van macromoleculen de viscositeit afhankelijk zijn van de afschuifsnelheid. De "vloeï"-eigenschap van zulke "niet-Newtonse" vloeistoffen, gedefiniëerd door de functionele betrekking tussen de snelheidsgradiënt $\frac{dv}{dx}$ en de afschuifspanning τ , kan geschreven worden als

$$g(\tau) = - \frac{dv}{dx} = q \quad (2 - 1)$$

Deze betrekking moet geïntegreerd worden, teneinde het verband te krijgen tussen de experimentele variabelen, die bepaald worden in een viscosimeter. Wanneer een vloeistof een Newtons gedrag vertoont, zal $g(\tau)$ gelijk zijn aan τ/η , waarin η dus constant is; wanneer daarentegen de vloeistof niet-Newton's blijkt te zijn, zal men $g(\tau)$ experimenteel moeten bepalen, om zodoende informatie te verkrijgen over de schuifspanningsafhankelijkheid van de stof.

Men maakt nu onderscheid tussen drie soorten systemen:

a Plastische media volgens Bingham.

Relatie (2 - 1) gaat hier over in

$$\frac{dv}{dx} = \frac{\tau - \tau_0}{\eta} \quad (2 - 2)$$

Evenals in het Newtonse geval is de vloeïingscurve recht, maar de schuifspanningsas wordt hier gesneden bij de waarde τ_0 , de vloeïgrens; bij schuifspanningen beneden deze waarde τ_0 gedraagt de stof zich als een vaste stof; τ_0 wordt algemeen de drempelspanning (Engelse literatuur "Yield-value") en η de differentiële viscositeit genoemd.

b "Dilatante" stoffen.

Bij deze vloeistoffen neemt de viscositeit toe bij toenemende snelheidsgradiënt; deze eigenschap wordt soms gevonden bij sterk geconcentreerde suspensies.

c "Pseudo-plastische" stoffen.

Hier neemt de viscositeit af bij toenemende snelheidsgradiënt; dit wordt gevonden bij hoog-moleculaire polymeeroplossingen.

De verschillende soorten systemen zijn grafisch weergegeven in fig. II-1

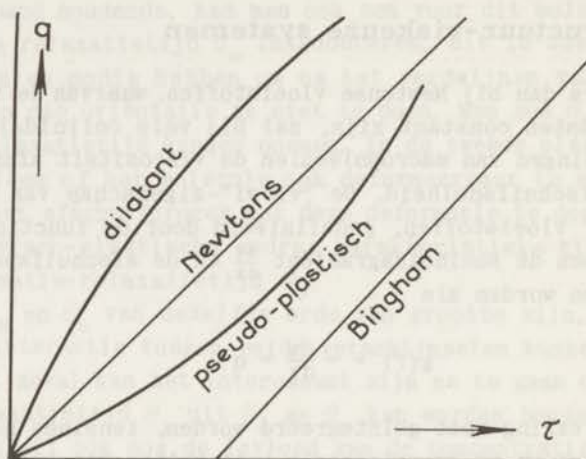


Fig. II-1 Stromingscurven van verschillende typen vloeistoffen.

In het vervolg zal alleen maar gesproken worden over pseudo-plastische stoffen, daar de door ons onderzochte polycarbonzuren tot deze groep behoren.

Om de structuurviscositeit van een stof te onderzoeken, moet men de beschikking hebben over een viscosimeter, waarbij $\frac{dv}{dx}$ en τ gemakkelijk en in voldoende mate gevariëerd kunnen worden; het bezwaar van een capillair-viscosimeter is, dat het weliswaar mogelijk is, lage snelheidsgradiënten te krijgen met behulp van zeer lange capillairen, maar dat de metingen dan zeer tijdrovend zullen zijn; bovendien zijn gedurende de meting $\frac{dv}{dx}$ en τ niet constant. De cilinder-viscosimeter voldoet beter aan deze eisen.

2.2 Bepaling van de functie $g(\tau)$

Wanneer men de schuifspanningsafhankelijkheid van de viscositeit van een vloeistof wil onderzoeken, is het van belang een uitdrukking voor $g(\tau)$ te vinden, waaruit deze functie direkt te bepalen is door meting van de andere variabelen in die formule. Wanneer men veronderstelt, dat er een laminaire stroming bestaat door een capillair met straal R en de lengte L , dan zijn er twee variabelen, welke te bepalen zijn nl. de hoeveelheid vloeistof Q , welke per tijdseenheid door het capillair stroomt en het drukverschil P , dat bestaat tussen de uiteinden van het capillair. Men kan voor de schuifspanning τ op een afstand r van de as van het capillair schrijven:

$$\tau = \frac{r \cdot P}{2 L} \quad (2 - 3)$$

welke betrekking aan de wand van het capillair, waar de snelheid van de vloeistof nul wordt verondersteld, overgaat in:

$$\tau_R = \frac{R \cdot P}{2 L} \quad (2 - 4)$$

Men definiëert nu q^* als de *schijnbare* snelheidsgradiënt

$$q^* = \frac{Q}{R^3} \cdot \frac{4}{\pi} \quad (2 - 5)$$

waarin het volumedebiet Q gelijk is aan

$$Q = \int_0^R v(r) \cdot 2\pi r dr \quad (2 - 6)$$

$v(r)$ stelt de snelheid van een deeltje voor op een afstand r van de as van het capillair.

In het geval van Newtonse vloeistoffen mag men voor $v(r)$ schrijven:

$$\begin{aligned} v(r) &= - \int_R^r q dr \\ &= \int_r^R \frac{r P}{2 \eta L} dr \\ &= \frac{P}{4\eta L} (R^2 - r^2) \end{aligned}$$

Dit ingevuld in (2-6) geeft na integratie de bekende formule van Poiseuille:

$$Q = \frac{\pi \cdot P \cdot R^4}{8 L \eta} \quad (2 - 7)$$

Bij niet-Newtonse vloeistoffen kan men τ_R en Q bepalen en op grond van deze metingen een *schijnbare* viscositeit berekenen, welke gedefiniëerd wordt als:

$$\eta^* = \tau_R \cdot \frac{\pi R^3}{4 Q} \quad (2 - 8)$$

Deze formule, gecombineerd met (2 - 5) geeft dan

$$\tau_R = \eta^* \cdot q^* \quad (2 - 9)$$

Uit (2 - 6) volgt nu:

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^R \pi \cdot v(r) \, d(r^2) \\ &= \pi \int_0^R v(r) \, r^2 \left| \frac{R}{0} - \pi \int_0^R r^2 \frac{d v(r)}{dr} \, dr \right. \end{aligned}$$

Aangezien de vloeistofsnelheid aan de wand van het capillair nul is, zal de eerste term vervallen en wij houden over

$$Q = \pi \int_0^R r^2 \frac{d v(r)}{dr} \, dr$$

of

$$Q = \pi \int_0^R r^2 g(\tau) \, dr \quad (2 - 10)$$

Uit (2 - 3) volgt

$$r = \frac{2 L \tau}{P}$$

en dit gesubstitueerd in (2 - 10) geeft

$$Q = \frac{8 \pi L^3}{P^3} \int_0^{\tau_R} \tau^2 g(\tau) \, d\tau$$

In combinatie met (2 - 5) verkrijgt men

$$q^* = \frac{4}{\tau_R^3} \int_0^{\tau_R} \tau^2 g(\tau) d\tau \quad (2 - 11)$$

Differentiatie van deze uitdrukking naar τ_R geeft

$$\frac{3}{4} \tau_R^2 q^* + \frac{1}{4} \frac{dq^*}{d\tau_R} = \tau_R^2 g(\tau_R)$$

en aangezien $g(\tau_R)$ de snelheidsgradiënt aan de wand van het capillair voorstelt, verkrijgt men tenslotte:

$$q_R = q^* \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \log q^*}{d \log \tau_R} \right) \quad (2 - 12)$$

In het geval, dat de te onderzoeken vloeistof Newtons is, zal $\frac{d \log q^*}{d \log \tau_R}$ gelijk zijn aan 1 en q_R gelijk zijn aan q^* .

De schijnbare snelheidsgradiënt zal dan ook de werkelijke snelheidsgradiënt zijn.

Een soortgelijke betrekking voor $g(\tau)$ voor een concentrische cilinder-viscosimeter werd afgeleid door Krieger, Maron en Elrod (1, 2, 3). Zij vonden voor de snelheidsgradiënt aan het oppervlak van de binnenste cilinder

$$g(\tau_1) = q^* \left[1 - (k_1 + k_2) + k_1 \frac{d \log q^*}{d \log \tau_1} + k_2 \left(\frac{d \log q^*}{d \log \tau_1} \right)^2 \right] \quad (2 - 13)$$

waarin is

$$k_1 = \frac{R_u^2 - R_i^2}{2R_u^2}$$

$$k_2 = \frac{R_u^2 - R_i^2}{6R_u^2} \ln \frac{R_u}{R_i}$$

en q^* de schijnbare snelheidsgradiënt aan de wand van de binnenste cilinder voorstelt, waarvoor analoog aan (2 - 9) geldt:

$$\tau_i = \eta^* q^*$$

2.3 Verband tussen $[\eta]$ en q

Wanneer men aan een zuivere vloeistof hydrodynamische metingen gaat verrichten, waaronder men het bepalen van de viscositeit mag rekenen, dan zal gedurende de meting deze vloeistof een bepaald stromingsprofiel vertonen. Dit stromingsprofiel zal praktisch niet veranderen, wanneer men in deze vloeistof een andere stof oplost, mits de afmetingen van de opgeloste moleculen niet te veel afwijken van die van het oplosmiddel. Dit neemt niet weg, dat de viscositeit van zo'n oplossing in het algemeen anders zal zijn dan die van het oplosmiddel, waarvoor verschillende oorzaken kunnen worden aangewezen, zoals associatie van moleculen of solvatatie van ionen in het geval, dat de opgeloste stof een elektrolyt is.

Macromoleculen echter, aanwezig in zo'n oplosmiddel, verstoren dit vloeistofpatroon wel, hetgeen niet alleen een vergroting van de viscositeit met zich meebrengt, maar deze vergroting zal behalve van het krachtveld ook sterk afhangen van de grootte en vorm van het opgeloste molecuul. Er treedt in het stromingsveld een partiële oriëntatie van het polymeermolecuul op, die afhankelijk is van twee factoren nl. de grootte van het snelheidsveld, gekarakteriseerd door de reeds eerder genoemde snelheidsgradiënt q en de grootte van de thermische beweging, die de oriëntatie van het opgeloste deeltje tengevolge van die snelheidsgradiënt weer te niet wil doen (Brownse beweging).

De karakteristieke, macroscopische grootte van deze thermische beweging is de diffusiecoëfficiënt D , in dit geval de rotatiediffusiecoëfficiënt.

Deze oriëntatie nu zal een bepaalde bijdrage leveren tot de viscositeit van de oplossing, voor macromoleculen meestal weergegeven door het grensviscositeitsgetal $[\eta]$, ook wel intrinsieke viscositeit genoemd. (Voor de definitie van $[\eta]$ zie § 3.3).

Het ligt dus voor de hand een verband te veronderstellen tussen de oriëntatie, teweeggebracht door de snelheidsgradiënt en de diffusie, en $[\eta]$.

Men heeft om dit verband te berekenen, gebruik gemaakt van verschillende modellen, waarvan het meest algemene dat van de omwentelingselipsoïde is, die gedefinieerd wordt door haar volume V en de lengtegraad p dat is de verhouding tussen de beide hoofdasen van de ellips; omwenteling om de lange as ($p > 1$) geeft

staafjes, om de korte as ($p < 1$) schijfjes. In de eerste plaats is het nu noodzakelijk, de verdelingsfunctie f op ieder tijdstip te bepalen; de richting van de as OM wordt bepaald door de poolcoördinaten θ en ϕ (fig. II-2); de verdelingsfunctie $f(\theta, \phi, t)$ geeft nu aan, welk gedeelte van het totaal aantal deeltjes N slechts de ruimtehoek $d\Omega$ afwijken van deze richting OM ; dit aantal bedraagt

$$dN = N \cdot f(\theta, \phi, t) d\Omega \quad (2 - 14)$$

De functie f moet voldoen aan een diffusievergelijking; Kuhn (4) heeft getracht het verband te berekenen tussen de viscositeit en de snelheidsgradiënt; hierbij is hij eerst

Fig. II-2 De richting van de as OM wordt bepaald door de hoeken ϕ en θ .

uitgegaan van het meer eenvoudige haltermodel in een stromingsveld (fig. II - 3);

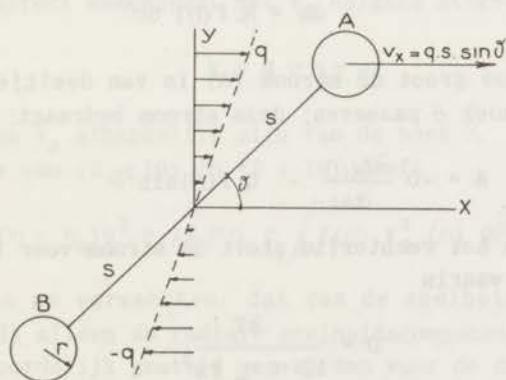


Fig. II-3 Het haltermodel van Kuhn.

de lengte van het haltertje is $2s$, de straal van elk bolletje r . Door de snelheidsgradiënt q in de vloeistof zal het haltertje gaan roteren en elk bolletje zal nu een snelheid $\dot{\theta}$ s hebben; wanneer de stroming laminair is, zal in de X-richting de snelheid v_x gelijk zijn aan $q \cdot y$, terwijl in de andere hoofdrichtingen de snelheid nul zal zijn.

Nu is de viskeuze stroming $v_x = qy$ op te vatten als de som van een rotatiestroming met snelheidscomponenten

$$v_{x,R} = \frac{1}{2} qy \quad \text{en} \quad v_{y,R} = -\frac{1}{2} qx$$

en een potentiaalstroming

$$v_{x,P} = \frac{1}{2} qy \quad \text{en} \quad v_{y,P} = \frac{1}{2} qx$$

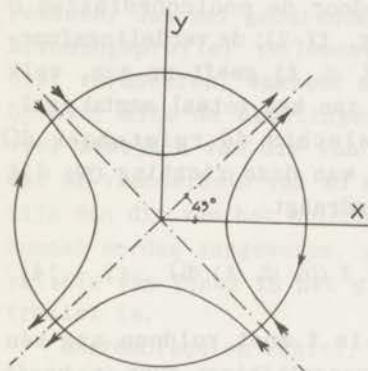


Fig. II-4 De twee componenten van de viskeuze stroming.

(fig. II-4); bij kleine snelheidsgradiënt zal er een voorkeursoriëntatierichting zijn, welke een hoek van 45° (resp. 225°) met de positieve X-as maakt; bij hogere snelheden zal deze hoek kleiner zijn dan 45° . De verdelingsfunctie $f(\theta)$ geeft nu aan, welk gedeelte van het totaal aantal haltertjes (N) een hoek θ maakt met de X-as; dit aantal bedraagt:

$$dN = N \cdot f(\theta) d\theta \quad (2 - 15)$$

De vraag is nu hoe groot de stroom (A) is van deeltjes, die per tijdseenheid de hoek θ passeren; deze stroom bedraagt:

$$A = -D \frac{\partial f(\theta)}{\partial t} - q f(\theta) \sin^2 \theta \quad (2 - 16)$$

De eerste term in het rechterlid stelt de stroom voor ten gevolge van de diffusie, waarin

$$D = \frac{kT}{12 \pi \eta_0 r s^2}$$

terwijl de tweede term de stroom is, veroorzaakt door de snel-

heidsgradiënt q ; A zal constant zijn als de stroming stationair is, en in dit geval mag ∂ vervangen worden door d . Bij de berekening van $f(\theta)$ uit (2 - 16) kan men gebruik maken van twee voorwaarden n.l.

- 1 $f(\theta)$ is periodisch, d.w.z. na draaiing over 360° wordt dezelfde toestand weer bereikt en in het geval van een symmetrisch model zelfs na 180° .
- 2 $f(\theta)$ is genormeerd d.w.z.

$$\int_0^{2\pi} f(\theta) d\theta = 1$$

Zodoende vindt Kuhn:

$$f(\theta) = \frac{1}{2\pi} \left[1 + \frac{q}{2D} \sin \theta \cos \theta + \frac{q^2}{D^2} \left(\frac{3}{64} - \frac{1}{8} \sin^4 \theta \right) + \dots \right] \quad (2 - 17)$$

Om de viscositeitsverhoging als gevolg van de aanwezigheid van de halters te berekenen, kan men gebruik maken van de energiedissipatie. Enerzijds is deze te berekenen uit het snelheidsverschil v_d tussen de bolletjes en de omringende vloeistof, anderzijds manifesteert zich deze door de halters teweeggebrachte dissipatie als een verhoging van de viscositeit van de vloeistof;

$$\int_0^N 2K \cdot v_d \cdot dN = (\eta - \eta_0) q^2 \quad (2 - 18)$$

Hierin is dus het rechterlid de extra energiedissipatie per cm^3 en per sec., terwijl K de kracht is op één der bolletjes van de halter en direct samenhangt met v_d volgens Stokes

$$K = 6 \pi \eta_0 r v_d \quad (2 - 19)$$

waarbij K en v_d afhankelijk zijn van de hoek θ .

Substitutie van (2 - 19) in (2 - 18) geeft

$$(\eta - \eta_0) q^2 = 12 \pi \eta_0 r \int_0^{2\pi} f(\theta) v_d^2(\theta) d\theta \quad (2 - 20)$$

Men zou nu verwachten, dat van de snelheid $v_x = q s \sin \theta$ (fig. II - 3) alleen de radiale snelheidscomponent ($q \cdot s \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta$) verantwoordelijk gesteld mag worden voor de dissipatie van energie in het systeem, daar immers de tangentiële component er zorg voor draagt dat het molecule kan roteren. Kuhn (4) toonde

echter aan dat ook deze laatste een bijdrage levert tot de viscositeit. Zou men namelijk het krachtveld wegnemen, dan zouden de moleculen teruggifunderen naar hun meest waarschijnlijke toestand. De hiermee gepaard gaande afname van de vrije energie wordt dus in warmte omgezet.

Voor v_d^2 moet men dus schrijven:

$$v_d^2 = q^2 \cdot s^2 \cdot \sin^2 \theta \cos^2 \theta + s^2 D_{\text{rot}}^2 \left(\frac{d \ln f(\theta)}{d\theta} \right)^2 \quad (2 - 21)$$

waarin de eerste term van het rechterlid de bijdrage van de stroming en de tweede term de bijdrage van de diffusie voorstelt.

Door v_d^2 volgens (2 - 21) en $f(\theta)$ volgens (2 - 17) in (2 - 20) te substitueren en vervolgens de integratie uit te voeren, kan men dus de gradiënt-afhankelijkheid van de viscositeit bepalen. Voor deze afhankelijkheid werd algemeen gevonden:

$$[\eta]_q = [\eta]_{q=0} [1 - aq^2 + bq^4] \quad (2 - 22)$$

waarin $a = q/D$.

Men ziet, dat de snelheidsgradiënt slechts voorkomt in even machten, hetgeen in overeenstemming is met het feit dat de viscositeit niet zal veranderen, als de snelheidsgradiënt van teken verandert.

Kuhn (4) heeft de constanten a en b numeriek bepaald voor het haltermodel en voor het model van een star staafje; bij de omwentelingsellipsoïde was de oplossing moeilijker, aangezien de lengtegraad p als extra parameter moest worden ingevoerd.

2.4 De omwentelingsellipsoïde

Het polyelektrolyet P.M.A. zal in de geneutraliseerde toestand een langgerekt molecule zijn, als gevolg van de lading van carboxylgroepen op de polymeerketen. Eenvoudigheidshalve veronderstellen wij, dat het deeltje de vorm heeft van een omwentelingsellipsoïde.

Noemt men a de korte en b de lange as van deze ellipsoïde, dan zal het quotient p van beide grootheden een maat zijn voor de gestrektheid van het molecule.

Mathematisch kan men hier nog twee mogelijkheden onderscheiden, namelijk:

a) $p > 1$ indien $p = b/a$ en de omwenteling geschiedt om de lange as (staafjes) en

b) $p < 1$ indien $p = a/b$ ende ellipsoïde gevormd wordt door rotatie om de korte as (schijfjes).

Edwardes (5) berekende het verband tussen de rotatiediffusiecoëfficiënt D en de gestrektheid p ; hij vond voor $p \geq 1$

$$D = \frac{kT}{4\eta_0 V} \cdot \frac{p^2}{p^4 - 1} \left[-1 + \frac{2p^2 - 1}{2p\sqrt{p^2 - 1}} \ln \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}} \right] \quad (2 - 23)$$

en voor $p \leq 1$

$$D = \frac{kT}{4\eta_0 V} \cdot \frac{p^2}{1 - p^4} \left[1 + \frac{1 - 2p^2}{p\sqrt{1 - p^2}} \operatorname{bgtg} \frac{1}{p} \sqrt{1 - p^2} \right]$$

Hierin is : V het volume van het polymeermolecule, hetgeen voor een zuivere omwentelingsellipsoïde gelijk is aan $(4/3) \pi ab^2$

p de gestrektheid b/a resp. a/b

k de konstante van Boltzmann (d.i. 1.372×10^{-16} ergs /graad)

T de Kelvin-temperatuur

D de rotatiediffusiecoëfficiënt

en η_0 de viscositeit van het oplosmiddel.

In het limietgeval $p = 1$, dus wanneer het deeltje de bolvorm heeft, zullen beide formules overgaan in

$$D = \frac{kT}{8\eta_0 V}$$

Voor ons probleem zullen wij enkel rekening houden met het geval, dat p groter dan één is; bij grote gestrektheid ($p > 5$) kan men dan voor (2 - 23) schrijven:

$$D = \frac{kT}{4\eta_0 V} \cdot \frac{1}{p^2} \left[-1 + \ln \left\{ p + \sqrt{(p^2 - 1)} \right\}^2 \right]$$

of bij benadering

$$V = \frac{kT}{4\eta_0 D} \cdot \frac{2 \ln 2p - 1}{p^2} \quad (2 - 24)$$

Wanneer D en P bekend zijn, dan kan men het volume V bepalen.

Voor het geval van een omwentelingsellipsoïde kan men analogoos aan (2 - 17) een diffusievergelijking opschrijven als bij het haltermodel, waarbij de verdelingsfunctie f nu afhankelijk werd gesteld van de twee hoeken θ en ϕ (zie fig. II - 2). De oplossing van $f(\theta, \phi)$ uit deze diffusievergelijking luidt volgens Peterlin (6):

$$f(\theta, \phi) = \frac{1}{4\pi} \left[1 + \frac{\alpha}{4} \frac{p^2-1}{p^2+1} \sin 2\theta \sin^2 \phi - \alpha^2 \frac{p^2-1}{p^2+1} \left\{ \frac{2}{3} \cos 2\theta \sin^2 \phi + \frac{p^2-1}{4(p^2+1)} (\cos 4\theta \sin^4 \phi - \sin^4 \phi + \frac{8}{15}) \right\} + \alpha^3 \frac{p^2-1}{p^2+1} \left\{ \dots \right\} + \dots \right]$$

waarin wederom $\alpha = q/D$

Het verband tussen $[\eta]$ en α voor een ellipsoïde werd in eerste instantie gegeven door Kuhn c. s. (4) en later verbeterd door Saito (7), die dit verband gaf in de volgende vorm:

$$[\eta] = (J + K - L) \int f(\theta, \phi) \sin^4 \theta \sin^2 2\phi d\Omega + L \int f(\theta, \phi) \sin^2 \theta d\Omega + M \int f(\theta, \phi) \cos^2 \theta d\Omega + \frac{N}{\alpha} \int f(\theta, \phi) \sin^2 \theta \sin 2\phi d\Omega$$

waarin J, K, L, M en N alleen afhangen van de assenverhouding p.

Scheraga (8) heeft $[\eta]$ voor een groot aantal waarden van p als functie van $\alpha (= q/D)$ berekend met behulp van een elektronische rekenmachine, door de integralen in Saito's vergelijking uit te drukken in formules, die alleen nog maar een aantal Legendre-coëfficiënten bevatten.

Fig. II-5 geeft de theoretische curven van Scheraga voor een aantal p-waarden, waarbij echter niet de ware intrinsieke viscositeit $[\eta]$,

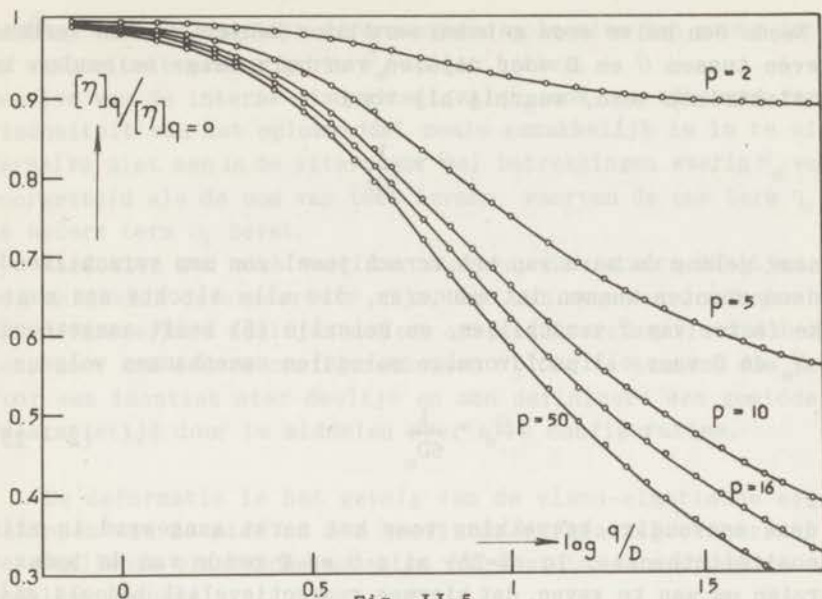


Fig. II-5

maar de naar snelheidsgradiënt nul gereduceerde intrinsieke viscositeit $[\eta]_q / [\eta]_{q=0}$ op de ordinaat is uitgezet als functie van $\log q/D$. Cerf (9) toonde nu aan, dat de kennis van een experimentele curve, welke de verandering van $[\eta]_q / [\eta]_{q=0}$ geeft als functie van $\log q$, het in beginsel mogelijk maakt, p en D tegelijk te bepalen, door te trachten door verschuiven deze curve met één van de in fig. II-5 gegeven curven te doen samenvallen, waardoor p dus bekend zou worden, terwijl tevens de verschuiving gelijk is aan $\log D$. Zijn p en D eenmaal bekend, dan kan men met behulp van (2-24) het volume van het deeltje bepalen, waaruit dan weer de assen van de omwentelingsellipsoïde zijn te berekenen.

Zoals gezegd wordt de oriëntatie dus bepaald door het quotiënt q/D , waarin q desgewenst gevarieerd kan worden en de diffusieconstante D een maat is voor de diffusie, die de oriëntatie tegenwerkt.

Hoe groter D , hoe beweeglijker de moleculen en des te gemakkelijker zal de oriëntatie na het verdwijnen van haar oorzaak te niet worden gedaan; de tijd nodig om het verdwijnen van deze oriëntatie tot stand te brengen, noemt men de oriëntatie-relaxatietijd θ_0 en het ligt voor de hand, een verband te veronderstellen tussen θ_0 en D ; hoe kleiner θ_0 , hoe beweeglijker de moleculen en des te groter is de diffusie. Er zal dus een omgekeerde evenredigheid bestaan tussen θ_0 en D .

Reeds een halve eeuw geleden werd door Debye (10) een verband gegeven tussen θ en D voor dipolen van bolvormige moleculen in een elektrisch veld, waarbij hij vond

$$\theta = \frac{1}{2D}$$

Al naar gelang de aard van het verschijnsel zou men verschillende tijdsconstanten kunnen introduceren, die alle slechts een numerieke factor van θ verschillen, en Peterlin (5) heeft aangetoond, dat θ_0 en D voor ellipsoïdvormige moleculen samenhangen volgens

$$\theta_0 = \frac{1}{6D_0} \quad (2 - 25)$$

en deze eenvoudige betrekking voor het eerst aangewend in zijn viscositeitstheorie. In (2-25) zijn θ en D beide van de index 0 voorzien om aan te geven, dat hiermee respectievelijk bedoeld zijn de oriëntatie-relaxatietijd en de oriëntatie-diffusie coëfficiënt.

2.5 Deformatie. Verband tussen oriëntatie en deformatie

Zoals in de inleiding reeds werd uiteengezet, kan men behalve met een oriëntatie ook nog met een deformatie van het molecule te maken hebben. Hiertoe kan men een tweede tijdsconstante invoeren om de snelheid te karakteriseren, waarmee een deformatie verdwijnt na het verdwijnen van haar oorzaak; men noemt deze tweede tijdsconstante de relaxatietijd θ_d , waarin de index d het begrip deformatie aangeeft.

De krachten nodig om een molecule te deformeren zullen intramoleculaire verwringing, gepaard gaande met een hoekverandering tussen de segmenten teweeg moeten brengen.

Kuhn c.s. (11) introduceerde, ten einde deze intramoleculaire potentiaalbarrière te beschrijven, een wrijvingsfactor, die hij interne viscositeit noemde en waaraan het symbool η_i werd toegekend.

Deze η_i draagt een fenomenologisch karakter en is een maat voor de starheid van het molecule; een kleine η_i correspondeert met een flexibel moleculair kluwen en dit model zal een kleine θ_d

hebben, terwijl moeilijk deformeerbare moleculen een grote interne viscositeit en een grote θ_d zullen hebben.

Behalve van de interne viscositeit zal θ_d ook nog afhangen van de viscositeit van het oplosmiddel zoals gemakkelijk is in te zien; derhalve ziet men in de literatuur wel betrekkingen waarin θ_d wordt voorgesteld als de som van twee termen, waarvan de ene term η_o en de andere term η_i bevat.

Aangezien men zich voor kan stellen, dat starre deeltjes ook nog enigszins deformeerbaar zijn, kan men omgekeerd ook inzien, dat deformeerbare deeltjes nog een oriëntatie-relaxatietijd bezitten, door aan iedere configuratie een θ_o toe te kennen, die geldt voor een identiek star deeltje en men definieert een gemiddelde relaxatietijd door te middelen over alle configuraties.

De deformatie is het gevolg van de visco-elastische eigenschappen van de stof en men heeft ter verklaring en berekening verschillende elastische modellen voorgesteld; de voornaamste twee modellen zijn wel:

- a het elastisch haltermodel, waarbij de twee eindpunten van de halter niet meer verbonden zijn door een vaste afstand, maar waartussen ook nog een elastische kracht aanwezig is, en
- b de elastische bol, waarbij de ketensegmenten dus volgens de toevalswet van Gauss verdeeld zijn; binnen de bol heeft men dan te maken met een continu visco-elastisch milieu, waarvan de viscositeit per definitie gelijk wordt gesteld aan de interne viscositeit η_i .

Wanneer men voor deze modellen de relaxatietijden voor deformatie en oriëntatie met elkaar zou vergelijken, dan kan men drie gevallen onderscheiden:

- 1° $\theta_d \gg \theta_o$. In dit geval zal de oriëntatie tot stand zijn gekomen voordat er van deformatie sprake is en deze mogelijkheid treedt op bij zeer starre moleculen, waarvan dus de interne viscositeit groot is.

Voor het haltermodel kan men voor kleine snelheidsgradiënt schrijven (zie ook 2-22)

$$[\eta]_q / [\eta]_{q=0} = 1 - 1.7 \left(\frac{M[\eta]_{q=0} \eta_o}{RT} \right)^2 q^2 + \dots \quad (2 - 26)$$

waarin M het moleculairgewicht en R de gasconstante voorstelt.

- 2° $\theta_d \ll \theta_o$. In dit geval heeft men te doen met moleculen die zich aan een verandering in hun omgeving sneller aanpassen

door deformatie dan door oriëntatie. Volgens Cerf (12) wijzen experimenten er op, dat dit geval zich voordoet bij zeer veel normale polymeren in oplossing. Hij komt tot deze conclusie door een experimentele aanpassingstijd θ_a met behulp van stromingsdubbele breking of van niet-Newtonse gedrag te bepalen in oplosmiddelen van verschillende viscositeit, η_0 . Aangezien de oriëntatietijd θ_o evenredig is met de viscositeit van het milieu zal de grafiek van θ_a tegen η_0 een rechte door de oorsprong zijn wanneer de oriëntatie het snelste proces is. De deformatietijd θ_d echter zal volgens Cerf afhangen van een lineaire functie van η_0 en η_i , de interne viscositeit die niet varieert als η_0 verandert. Als dus $\theta_d \ll \theta_o$ verwacht men nu voor het verband tussen θ_a en η_0 een rechte lijn die de ordinaat snijdt in een tijd θ_i die men de deformatietijd van het molecule zou kunnen noemen.

3° $\theta_d \approx \theta_o$. Dit is het meest algemene geval, waarbij de relaxatietijden van dezelfde orde van grootte zijn. Algemeen mag men schrijven:

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{\theta_d} + \frac{1}{\theta_o} \quad (2 - 27)$$

waarin θ dan de relaxatietijd is die optreedt als gevolg van beide effecten.

Veel experimentele waarnemingen, vooral van de viscositeit en de elasticiteit als functie van de frequentie, zijn niet te beschrijven met de veronderstelling van een enkele deformatie-relaxatietijd; ook is deze veronderstelling niet verenigbaar met onze voorstelling van het beweeglijke kluwenmolecule. Een dergelijk molecule kan immers deformereren door beweging van kleine of grote aantallen segmenten, en men moet verwachten dat de deformatietijd verschillend zal zijn voor verschillende soorten beweging. Om dit te beschrijven maakt men gebruik van het door Peterlin (13) in 1948 geïntroduceerd en door Rouse (14) verder ontwikkeld "submoleculen"-model.

In dit model wordt de keten onderverdeeld in N submoleculen, waarin elk submolecule weer is opgebouwd uit een aantal monomere eenheden; de submoleculen zullen ten opzichte van elkaar volkomen vrij draaibaar zijn, terwijl bovendien nog geldt, dat de distributie van de afstanden tussen de twee eindpunten van elk submolecule aan de verdelingswet van Gauss voldoet.

2.6 Toepassingen van het "submoleculen"-model

a) Flexibele moleculen

Een van de eerste toepassingen van het "submoleculen"-model werd gegeven door Rouse (14), die een kwantitatieve beschrijving gaf van het lineair visco-elastisch gedrag van onvertakte polymer-moleculen in verdunde oplossingen. Bij zijn berekening verwaarloosde Rouse de interne viscositeit, dat wil zeggen hij hield geen rekening met de hydrodynamische wisselwerking tussen de submoleculen onderling, dus hij nam aan dat er een ongestoorde wisselwerking was tussen het beschouwde submolecule en het omringende oplosmiddel. Hij beschouwde de beweging van de verbindingpunten tussen de submoleculen, die, onderworpen aan een uitwendig krachtveld, een snelheid hebben, verkregen uit de som van twee snelheidsvectoren, namelijk de snelheid van het oplosmiddel $\vec{r}_{v,i}^0$ ter plaatse van het verbindingpunt C_i en de snelheid, die het gevolg is van de Brownse beweging van de keten.

De bewegingsvergelijking voor het punt C_i wordt nu

$$\vec{r}_i = \vec{r}_{v,i}^0 + \frac{1}{f} \vec{F}_i \quad (2 - 28)$$

waarin \vec{r}_i de eindpunt-verbindingvector is van het i -de submolecule, \vec{F}_i de kracht werkend op submolecule i en f een wrijvingsfactor. Doordat \vec{F}_i niet alleen \vec{r}_i maar ook \vec{r}_{i+1} en \vec{r}_{i-1} bevat zijn de veranderingen van alle r -vectoren met elkaar gekoppeld.

Rouse heeft echter laten zien, dat men van elkaar onafhankelijke bewegingen kan krijgen door als de coördinaten, die de configuratieveranderingen beschrijven, niet te nemen de r -vectoren maar de lineaire transformatie daarvan

$$\vec{s} = |Q| \vec{r} \quad (2 - 29)$$

waarbij de matrix $|Q|$ zo gekozen is, dat voor de s - coördinaten geldt in afwezigheid van viskeuze stroming

$$s_p = \lambda_p s_p \quad (2 - 30)$$

De snelheidsverandering van de s - coördinaten hangt in het ongestoorde molecule dus alleen af van hun eigenwaarde. We kunnen de

s - coördinaten normaalcoördinaten noemen en ieder deformatietoestand uitdrukken in deze coördinaten. De bewegingen van het hele molecule is dan opgevat als de som van een aantal normaalbewegingen, waarbij opgemerkt moet worden, dat voor een gedeformeerd molecule dat aan zich zelf wordt overgelaten de normaalbewegingen geen harmonische trillingen zijn zoals in een kristal maar exponentieel aflopende relaxaties.

De berekeningen van Rouse leverden de volgende uitdrukkingen voor de relaxatietijden θ_p ($= \lambda_p^{-1}$):

$$\theta_p = \frac{l_0^2 f}{24kT} \frac{1}{\sin^2 \frac{p\pi}{2(N+1)}} \quad (2 - 31)$$

waarvoor men, indien $p \ll N$ bij benadering mag schrijven:

$$\theta_p = \frac{l_0^2 f}{6kT} \frac{N^2}{p^2 \pi^2} \quad (2 - 32)$$

Hierin is l_0 de afstand tussen twee eindpunten van een submolecule in de ongestoorde toestand ($q = 0$).

Opgemerkt dient nog te worden, dat deze theorie niet voorziet in relaxatietijden, die het gevolg zijn van configuratieveranderingen binnen het submolecule, aangezien het spectrum afbreekt bij $p = N$.

Zimm (15) heeft getracht de theorie van Rouse te verbeteren, door ook de hydrodynamische interacties in rekening te brengen, hetgeen zeggen wil dat ter plaatse van punt C_1 de snelheid van het oplosmiddel niet $\vec{r}_{v,1}^0$ is, maar dat deze snelheid gestoord is door andere wrijvingscentra dan C_1 . Hoewel deze correctie een wezenlijk verschil geeft in de theorie van het visco-elastisch gedrag, kunnen desalniettemin de formules (2 - 31) en (2 - 32) gehandhaafd blijven.

Voor stationaire stroming zal formule (2 - 32), zoals door Rouse berekend werd, overgaan in

$$\theta_p = \frac{6(\eta - \eta_0)}{\pi^2 p^2 n k T} \quad (2 - 33)$$

n is het aantal polymereemoleculen per cm^3 oplossing. Deze formule kan, zoals gemakkelijk is in te zien, overgaan in

$$\theta_p = \frac{600}{\pi^2} \eta_o \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \frac{M}{p^2 RT} \quad (2 - 34)$$

Bovenstaande betrekking is alleen maar geldig voor verdunde oplossingen (16). Wanneer men $p = 1$ stelt, krijgt men de eerste relaxatietijd, d.w.z. de tijd nodig om het gehele kluwen te deformeren. Heeft men bij het bepalen van de niet-Newtonse viscositeit te doen met een oriëntatie-effect of is er ook nog een deformatie van het molecule aanwezig? Om dit na te gaan kan men het beste deze eerste relaxatietijd θ_d gebruiken. Daar bovendien gebleken is dat de viscositeit met behulp van stationaire metingen verkregen en de viscositeit, bepaald uit dynamische metingen, tot dezelfde grenswaarde leiden, is het voor ons doel zinvoller, betrekking (2 - 34) te schrijven als

$$\theta_d = \frac{600}{\pi^2} \eta_o [\eta]_o \frac{M}{RT} \quad (2 - 35)$$

waarin $[\eta]_o$ de intrinsieke viscositeit voorstelt bij deformatie nul.

b) Moleculen met interne viscositeit

Wanneer het molecule niet meer volledig deformeerbaar is, maar er een zekere starheid zal optreden in de polymeerketen mag men \bar{F}_1 in (2 - 28) niet langer zien als een zuivere deformatsnelheid; \bar{F}_1 zal ook nog een rotatieterm bevatten. Volgens Cerf (12) zal deze term in hoofdzaak verantwoordelijk zijn voor het optreden van een niet-Newton effect in het viskeuze gedrag van polymeeroplossingen, waarbij hij nog onderscheid maakte tussen gevallen van kleine en grote interne viscositeit.

Voor het submolecule met grote interne viscositeit gaf hij nog de volgende relaties tussen intrinsieke viscositeit $[\eta]$ en de snelheidsgradiënt q , waarbij de hogere machten van q verwaarloosd werden:

i° bij zwakke hydrodynamische interacties

$$[\eta] = [\eta]_o \left\{ 1 - 1.71 \left(\frac{M[\eta]_o \eta_o}{RT} \right)^2 q^2 + \dots \right\} \quad (2 - 36)$$

2° bij grote hydrodynamische interacties

$$[\eta] = [\eta]_0 \left\{ 1 - 0.72 \left(\frac{M[\eta]_0 \eta_0}{RT} \right)^2 q^2 + \dots \right\} \quad (2 - 37)$$

waarbij formule (2 - 36) in overeenstemming was met de door Kuhn (11) gegeven afleiding voor het starre haltermodel.

Tot slot dient nog opgemerkt te worden, dat deze formules alleen maar geldig zijn in het gebied van kleine gradiënten en dat tevens de restrictie geldt, dat men voor polymeerfracties, die in het algemeen niet monodispers zijn met betrekking tot haar moleculairgewicht een correctie moet toepassen.

Literatuur

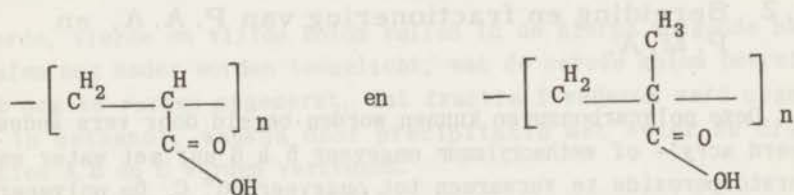
1. I.M. Krieger en S.H. Maron, J. Appl. Phys. 23, 147 (1952)
2. I.M. Krieger en H. Elrod, J. Appl. Phys. 24, 134 (1953)
3. I.M. Krieger en S.H. Maron, J. Appl. Phys. 25, 72 (1954)
4. W. Kuhn en H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 28, 97 (1945)
5. D. Edwardes, Quart. J. Pure Appl. Math. 26, 70 (1893)
6. A. Peterlin, Z. Physik 111, 232 (1938)
7. N. Saito, J. Phys. Soc. Japan 6, 297 (1951)
8. H.A. Scheraga, J. Chem. Phys. 23, 1526 (1955)
9. R. Cerf, J. Chim. Physique 55, 470 (1958)
10. P. Debye, Ber. Dtsch. physik. Ges. 15, 777 (1913)
11. W. Kuhn en H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 28, 1533 (1945)
29, 830 (1946)
12. R. Cerf, Fortschr. Hochpolym.-Forsch. Bd 1, p. 382 (1959)
13. A. Peterlin, Colloque college de France (1948)
14. P.E. Rouse Jr., J. Chem. Phys. 21, 1272 (1953)
15. B.H. Zimm, J. Chem. Phys. 24, 269 (1956)
16. P.E. Rouse Jr., en K. Sittel, J. Appl. Phys. 24, 690 (1953)

III MATERIALEN

3.1 Inleiding

Oorspronkelijk was het de bedoeling het niet-Newtonse gedrag te onderzoeken van polyacrylzuur (afgekort P.A.A. van polyacrylic acid), polymethacrylzuur (P.M.A.) en enige zouten van deze carbonzuren.

De chemische formule van deze zuren kan kortweg geschreven worden:



P. A. A.

P. M. A.

Door de extra CH_3 -groep in het P.M.A.-molecule zal dit molecule een grotere stijfheid hebben dan het P.A.A.-molecule en men mag dus verwachten, dat P.M.A. een grotere afwijking van het Newtonse gedrag te zien zal geven. Door een oplossing van het polyzuur te neutraliseren met loog kan men bovendien negatieve ladingen aanbrengen op de polymeerketen, waardoor het molecule zich zal strekken, hetgeen een verhoging van de viscositeit van de oplossing, alsmede een vergroting van het niet-Newtonse effect ten gevolge zal hebben. Dit zich uit strekken van het molecule kan men tegengaan door in meer of mindere mate kleine positieven ionen bijvoorbeeld door middel van KCl aan de oplossing toe te voegen. De K^+ -ionen zullen de negatieve ladingen van de carboxyl-groepen afschermen, hetgeen een ineenschrompelen van het polymeer-molecule zal veroorzaken. Om deze reden werd het onderzoek naar het niet-Newtonse gedrag beperkt tot het kaliumzout van P.M.A., aangezien deze zouten een beter meetbaar effect te zien gaven. Deze metingen worden beschreven in hoofdstuk V.

De gebruikte polymeren zijn gekarakteriseerd zowel viscosime-

trisch als conductometrisch en potentiometrisch, waardoor informatie verkregen wordt over de moleculairgewichten en over de ladingdichtheid als functie van de pH. Deze karakterisering is voor P.A.A. vrij volledig geweest. Nadat gebleken was, dat met betrekking tot deze metingen P.A.A. en P.M.A. zich analoog gedragen, zijn deze metingen aan P.M.A. minder volledig uitgevoerd. Wel is door middel van controle-metingen aan P.M.A. vastgesteld, dat de conclusies uit de karakteriseringsmetingen van P.A.A. getrokken ook op P.M.A. mogen worden toegepast.

De materialen en de resultaten van de karakterisering worden in dit hoofdstuk beschreven.

3.2 Bereiding en fractionering van P.A.A. en P.M.A.

Deze polycarbonzuren kunnen worden bereid door vers gedestilleerd acryl- of methacrylzuur ongeveer 5 à 6 uur met water en waterstofperoxide te verwarmen tot ongeveer 80° C. De polymeer-oplossing wordt uitgegoten in een overmaat methanol, waarbij een mespunt phenyl - β - naphthyl - amine moet worden toegevoegd om de reactie te stoppen; het water - methanol - polymeer - mengsel wordt dan met kleine porties onder flink roeren uitgegoten in ether, waarbij een polymeer-neerslag ontstaat. Dit neerslag wordt uitgewassen met ether, gedroogd in een vacuüm-droogstoof bij 50° C. en fijngepoederd in een colloïd-molen.

Men verkrijgt dan een spectrum van moleculairgewichten; door minder waterstofperoxide te gebruiken waardoor de radicalenproductie wordt beperkt, kan men desgewenst dit spectrum verschuiven naar hogere moleculairgewichten. Door fractionering kan men uit dit spectrum verschillende scherpere moleculaire fracties in handen trachten te krijgen. Dit fractioneren kan geschieden door ruw P.A.A. of P.M.A. op te lossen in methanol en door toevoeging van ether als slecht oplosmiddel de verschillende fracties stuk voor stuk neer te slaan.

a. Eerste bereiding van P.A.A.

Hiertoe werden als bestanddelen genomen: 1350 ml gekookt gedestilleerd water, 225 gram acrylzuur en 110 gram waterstofperoxide 30 %. De opbrengst was 210 gram, waaruit de volgende fracties werden geïsoleerd:

Tabel III - 1

fractie	opbrengst	conc.	$[\eta]$ (in dioxaan, 30° C)	M
I A	23.7 gram	84.9 %	1.10	1.67×10^6
I B	10.9 gram	86.0 %	0.73	0.74×10^6
I C	18.5 gram	83.2 %	0.66	0.60×10^6
II	67.1 gram	86.0 %	0.73	0.74×10^6
III	42.5 gram	86.4 %	0.47	0.31×10^6

De derde, vierde en vijfde kolom zullen in de hierna volgende paragrafen nog nader worden toegelicht; wat de eerste kolom betreft dient nog te worden opgemerkt, dat fractie I wederom werd opgelost in methanol, waarna door precipitatie met ether de drie fracties A, B en C werden verkregen.

b. Tweede bereiding van P.A.A.

Teneinde een nog hoger moleculairgewicht te verkrijgen, herhaalden wij deze bereiding; alleen werd in plaats van 110 gram slechts 12,5 gram peroxide gebruikt. Na afloop van de polymerisatie was de waterige oplossing zo taai geworden, dat zelfs na enige weken staan het grootste gedeelte van deze brij niet wilde oplossen in methanol. De bovenstaande homogene oplossing werd verder met ether behandeld en later gefractioneerd, waarbij alleen de hoogste fractie werd geïsoleerd. Deze fractie, I M gecodeerd, bleek een moleculairgewicht van 10^7 te bezitten, terwijl de concentratie 82.8 % bedroeg.

c. Eerste bereiding van P.M.A.

Hier werd uitgegaan van 900 ml gedestilleerd water, 180 gram methacrylzuur en 5.4 gram waterstofperoxide 30 %. Het bij de polymerisatie ontstane zeer viskeuze en wit ondoorzichtige mengsel werd opgelost in c. a. 5 liter methanol en neergeslagen met ether, waarvan ongeveer 15 liter nodig was.

De opbrengst na drogen bedroeg 199 gram, maar dit bevatte waarschijnlijk nog een behoorlijke hoeveelheid oplosmiddel. De fractionering werd hier iets zorgvuldiger uitgevoerd; aan de methanol-oplossing werd langzaam onder voortdurend roeren, terwijl het

geheel in een Vitatron-thermostaatbak op 25° C werd gehouden, ether toegevoegd, tot er een neerslag ontstond; daarna werd de temperatuur verlaagd tot c.a. 18° C, totdat het neerslag weer geheel in oplossing was gegaan; vervolgens werd de temperatuur onder goed roeren zeer langzaam verhoogd tot 25° C (ca. 2° C per uur). Na bezinking van het ontstane neerslag werd de bovenstaande vloeistof voorzichtig afgeschonken en het neerslag met ether verder behandeld, terwijl met de heldere vloeistof bovenstaande procedure werd herhaald. De fractionering werd, gezien de grote hoeveelheid polymeeroplossing in twee gedeelten uitgevoerd (a en b). De volgende fracties werden voor het onderzoek gebruikt:

Tabel III - 2

fractie	conc.	opbrengst (%)	M
a - 1	86.1 %	20	1.68×10^6
b - 3	86.2 %	54	2.75×10^6

d. Tweede bereiding van P.M.A.

Deze bereiding, ter verkrijging van laag-moleculaire fracties, werd uitgevoerd door J.A. Duiser (1).

De door ons gemeten fractie, III p - 2 gecodeerd, had een moleculairgewicht 1.07×10^5 , terwijl voor de concentratie aan monomere groepen uit een potentiometrische titratie 94 % werd gevonden.

3.3 Viscosimetrische moleculairgewichtsbepaling

Viscosimetrisch kan men van een polymeer het moleculairgewicht bepalen met behulp van de relatie van Mark

$$[\eta] = k M^a \quad (3-1)$$

door de intrinsieke viscositeit $[\eta]$ grafisch te bepalen door middel van Huggins' formule

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (3-2).$$

Hierin is η de viscositeit in poise van de oplossing, η_0 die van het oplosmiddel, c de concentratie in grammen per 100 ml en k' een dimensieloze constante; het quotiënt $\frac{\eta - \eta_0}{c}$ wordt de specifieke viscositeit genoemd en aangeduid met η_{sp}^0 .

Door $\frac{\eta_{sp}}{c}$ grafisch uit te zetten tegen c , kan men het intercept η door extrapolatie naar $c = 0$ bepalen.

De constanten k en α in (3-1) zijn empirisch en hangen voornamelijk af van het soort polymeer, van de aard van het oplosmiddel en van de temperatuur; zij zijn voor een groot aantal polymeren in diverse oplosmiddelen in de literatuur te vinden. Van de bepaling van het moleculairgewicht zullen wij wat onze polycarbonzuur-fracties betreft, de indeling aanhouden van § 3.2.

a. Deze fracties werden bepaald in dioxaan bij 30° C. Volgens Flory c.s. (2) geldt onder de heersende omstandigheden:

$$k = 0.85 \times 10^{-3} \quad \text{en} \quad \alpha = 0.50$$

b. Bij de bepaling van dit moleculairgewicht werd een secundaire methode toegepast, aangezien deze fractie zelfs na zeer langdurig schudden niet in dioxaan wilde oplossen; het was echter wel mogelijk oplossingen van deze fractie in verdund HCl te bereiden; nu bleek er een lineair verband te bestaan tussen $\frac{\eta_{sp}}{c}$ en c voor oplossingen van P.A.A. in verdund HCl, zodat hier extrapolatie naar $c = 0$ kan worden toegepast. Aangezien verdund HCl evenals dioxaan een slecht oplosmiddel is voor P.A.A., werd het HCl toegevoegd aan waterige oplossingen van P.A.A..

Met behulp van de onder § 3.2 a genoemde fracties werden voor een 0.01 N HCl oplossing de constanten k en α bepaald door $\log [\eta]$ der fracties grafisch uit te zetten tegen $\log M$; hieruit konden k en α worden gevonden:

$$k = 0.68 \times 10^{-3} \quad \text{en} \quad \alpha = 0.50 \quad \text{bij } 30^\circ \text{ C.}$$

c. Van twee fracties P.M.A. werd viscosimetrisch het moleculairgewicht bepaald.

1. Baxendale, Bywater en Evans (3) bepaalden de Mark - constanten voor polymethylmethacrylaat in benzeen; zij vonden de volgende relatie tussen $[\eta]$ en de polymerisatiegraad P . bij 25° C:

$$P = 2.81 \times 10^3 \times [\eta]^{1.32} \quad (3-3)$$

Arnold en Overbeek (4) veronderstelden, dat deze betrekking niet alleen opgaat voor P.M.A. met gemethyleerde carboxylgroepen, maar ook voor P.M.A., waarvan de carboxylgroepen met NaOH of KOH geneutraliseerd zijn; als oplosmiddel gebruikten zij een geconcentreerde oplossing van NaNO_3 (2N) in water; het moleculairgewicht zou men dan kunnen vinden uit:

$$86 \times P. = M = 2.42 \times 10^5 \times [\eta]^{1.32} \quad (3-4)$$

Teneinde de juistheid van deze bewering te verifiëren, werd het moleculairgewicht van P.M.A. b - 3 zowel met de methode van Arnold en Overbeek, als met de methode van Katchalsky en Eisenberg (5) uitgevoerd; deze laatste auteurs gebruikten als oplosmiddel 0.002 N HCl. De Mark-constanten zijn dan bij 30° C

$$k = 0.66 \times 10^{-3} \text{ en } \alpha = 0.50$$

De meetresultaten zijn verzameld in tabel III - 3.

Tabel III - 3

2 N NaNO_3			0.002 N HCl		
c (g/100 ml)	t(sec)	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	c (g/100 ml)	t(sec)	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
0	91.0	--	0	86.13	--
0.154	225.9	9.68	0.043	90.43	1.15
0.206	293.3	10.88	0.087	94.88	1.17
0.308	460.6	13.18	0.108	96.53	1.12
			0.217	109.0	1.24

Hieruit werd tenslotte gevonden:

2 N NaNO_3 : $[\eta] = 6.25 \text{ dl/g}$ en $M = 2.72 \times 10^6$

0.002 N HCl : $[\eta] = 1.10 \text{ dl/g}$ en $M = 2.77 \times 10^6$

De overeenstemming is opmerkelijk goed te noemen.

2. De fractie P.M.A. a - 1 werd in duplo bepaald in 2 N NaNO_3 - oplossing; de resultaten waren:

1° bepaling: $M = 1.67 \times 10^6$

2° bepaling: $M = 1.69 \times 10^6$

d. Ook de bepaling van P.M.A. III P - 2 geschiedde in duplo

1. In 2 N NaNO_3 - oplossing werd gevonden:

$$[\eta] = 0.577 \text{ dl/gram} \text{ en } M = 1.17 \times 10^5$$

2. Voor lage moleculairgewichten geldt voor P.M.A. in methanol volgens Wiederhorn en Brown (6):

$$k = 2.43 \times 10^{-3} \text{ en } \alpha = 0.51$$

Gevonden werd: $[\eta] = 0.850 \text{ dl/gram}$

$$\text{en } M = 1.0 \times 10^5$$

3.4 Conductometrische en Potentiometrische titraties

Met behulp van conductometrische (fig. III-1 en fig. III-2) en / of potentiometrische (fig. III-3) titraties werden de concentraties van de verschillende P.M.A.- en P.A.A.-oplossingen bepaald; door deze concentraties te delen door de concentraties, berekend uit het afwegen van de droge stof, werden de percentages gevonden, zoals deze in § 3.2 gegeven zijn. In het laatste gedeelte van deze paragraaf zullen de percentages nog nader worden besproken.

Conductometrie: Bij de conductometrische titratie meet men steeds de weerstand R van de oplossing; aangezien R echter geen karakteristieke grootte van de beschouwde oplossing is, maakt men meestal gebruik van het specifieke geleidingsvermogen

$$\kappa = \frac{C}{R} \quad (3-5)$$

waarin C de celconstante van de gebruikte cel is; aangezien tijdens de titratie ook veranderingen optreden in het volume V van de oplossing, moet hiervoor gecorrigeerd worden:

$$\kappa' = \frac{V}{V_0} \cdot \frac{C}{R} \quad (3-6)$$

waarin V_0 het volume van de oplossing bij het begin van de titratie is; κ' is nu een grootte, die voor iedere oplossing karakteristiek is; wanneer men echter alleen belang stelt in het omslagpunt, dan is het voldoende κ of R^{-1} grafisch uit te zetten tegen de hoeveelheid toegevoegde titreervloeistof.

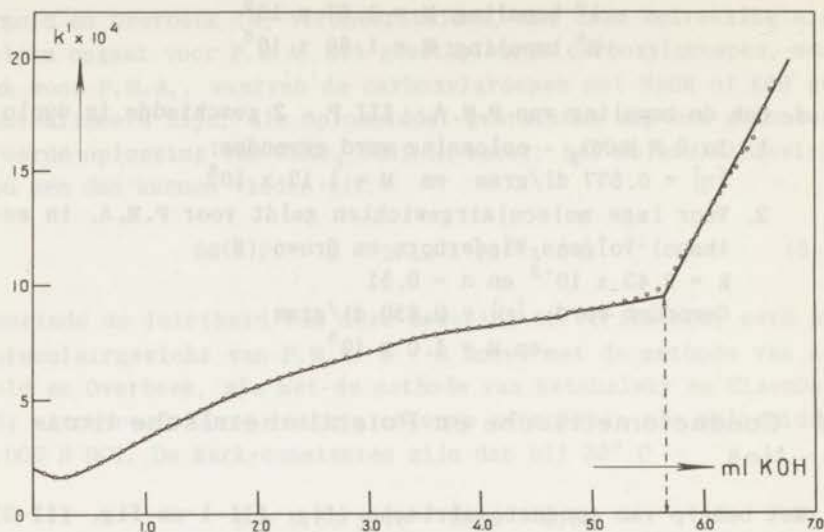


Fig. III-1

Conductometrische titratie van P.A.A., fractie II met 0.10 N KOH.
 Concentratie polyzuur ongeveer 0.01%.

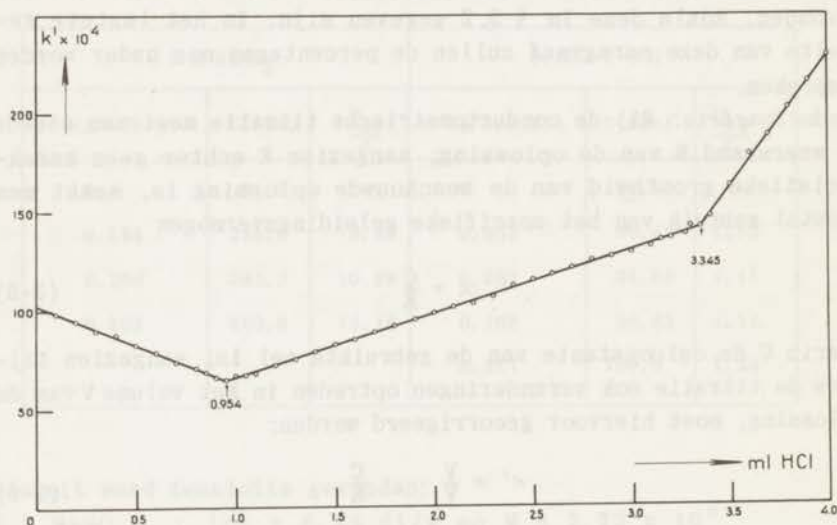


Fig. III-2

Conductometrische titratie van een mengsel van P.A.A., fractie II
 en KOH met 0.46 N HCl.
 Concentratie polyzuur ongeveer 0.3 %.
 Concentratie KOH ongeveer 0.05 N.

Hier zijn twee methoden toegepast om de polyzuren conductometrisch te titreren

a. Met een gestelde KOH-oplossing (fig. III-1)

Het minimum aan het begin van de titratiecurve wordt veroorzaakt, doordat de snelle H^+ -ionen in oplossing worden vervangen door de tragere K^+ -ionen, waarna de verdere toevoeging van K^+ -ionen het specifiek geleidingsvermogen weer doet stijgen.

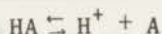
Verder blijkt het gedeelte tussen de beide knikken van de titratiecurve niet geheel lineair te zijn; een verklaring hiervoor is, dat door de toenemende dissociatie van het polyzuur de viscositeit sterk toeneemt, waardoor het geleidingsvermogen lager zal zijn, dan men zal verwachten.

De concentratie van het polyzuur wordt berekend uit de totale hoeveelheid loog tot het tweede knikpunt.

b. Een bekende hoeveelheid KOH-oplossing wordt in overmaat toegevoegd aan de polyzuur-oplossing en het geheel teruggetitreerd met een gestelde HCl-oplossing (fig. III-2).

Uit de afstand tussen de twee knikken in de curve kan men de concentratie van het polyzuur in de oplossing berekenen.

Potentiometrie: Wanneer men een zwak één-basisch zuur



met loog titreert, dan kan men door grafisch uitzetten van de pH tegen de hoeveelheid toegevoegde loog uit de knik in de curve het neutralisatiepunt bepalen. Deze knik zal minder geprononceerd zijn, naarmate het zuur zwakker is; de dissociatie van een zwak zuur kan men vergroten door toevoegen van zout, bijvoorbeeld KCl, waardoor het omslagpunt in de titratiecurve duidelijker is af te lezen (fig. III-3a).

Voor de evenwichtsconstante kan men met verwaarlozing van activiteitscorrecties schrijven:

$$K_a = \frac{[H^+][A]}{[HA]}$$

waaruit gemakkelijk de relatie van Henderson is af te leiden:

$$pH = pK_a - \log \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (3-7)$$

waarin α de neutralisatiegraad is.

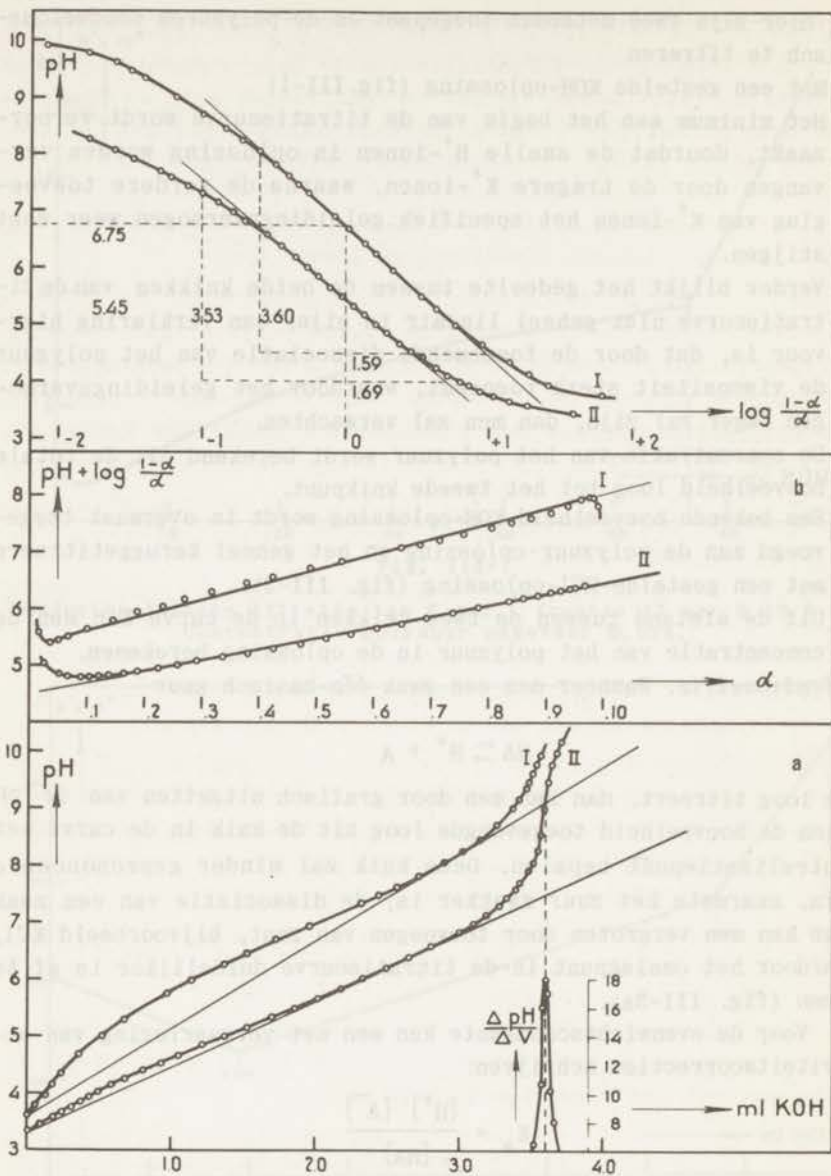


Fig. III-3

Potentiometrische titratie van P.A.A., fractie II met 0.10 N KOH. Concentratie polyzuur ongeveer 0.08 %. Curve I: zonder zout. Curve II: in 0.08 normaal KCl-oplossing.

a. Titratie-curve

b. Volgens de betrekking van Hartley en Roe.

c. Volgens de betrekking van Henderson en Hasselbach.

Voor polyzuren gaat (3-7) echter niet meer op; het afsplitsen van een H^+ -ion zal de dissociatie van de andere carboxylgroepen op de keten beïnvloeden. Om dit te ondervangen werd de elektrostatische potentiaal ψ van de polymeerketen ingevoerd en door Hartley en Roe (7) werd formule (3-7) gewijzigd in

$$pH + \log \frac{1 - \alpha}{\alpha} = pK_0 + 0.4343 \frac{e\psi}{kT} \quad (3-8)$$

waarin K_0 de intrinsieke dissociatieconstante van de ioniseerbare groepen wordt genoemd en waarvan de waarde ongeveer gelijk is aan de dissociatieconstante van het monomeer, e is de elementairlading en kT de energieterm van Boltzmann; daar ψ toeneemt, naarmate α toeneemt, zal ψ dus weer een functie van α zijn. Door het linker lid van (3-8) grafisch uit te zetten tegen α (fig. III-3b), zal na extrapolatie naar $\alpha = 0$ het stuk pK_0 op de ordinaat worden afgesneden en kan voor elke waarde van α de potentiaalterm worden bepaald en hieruit ψ worden berekend.

Sommige auteurs gebruiken voor poly-elektrolieten in plaats van (3-8) de formule van Henderson-Hasselbach

$$pH = pK_{av} - n \log \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (3-9)$$

waarin n een constante zou moeten zijn; n is echter maar in een beperkt gebied constant en wel in het gebied van $\alpha = 0.5$ (fig. III-3c); K_{av} wordt de gemiddelde dissociatieconstante van het polyzuur genoemd en heeft een andere waarde dan K_0 in formule (3-8).

Gregor en Frederick (8) bepaalden voor P.A.A. n en pK_{av} bij verschillende zout- en P.A.A.-concentraties.

Hierbij bleek, dat n afhankelijk is van

- a. de concentratie van P.A.A.
- b. de zout-concentratie
- c. de aard van het gebruikte zout en loog.

In tabel III-4 wordt de door ons gemeten P.A.A.-oplossingen (fractie II) in water en 0.0875 N KCl vergeleken met de door Gregor en Frederick gemeten waarden, waarbij een goede overeenstemming wordt gevonden.

Tabel III - 4

metingen aan	opgelost in	n	p K _{av}
P.A.A. fractie II	water	2.26	6.75
	0.0875 N KCl	2.09	5.45
P.A.A. door Gregor en Frederick	water	2.26	6.79
	0.1 N KCl	2.07	5.35

De verschillende methoden ter bepaling van de concentratie werden met elkaar vergeleken en gaven voor P.A.A., fractie II het volgende resultaat:

conductometrisch methode a: 86.0 % en 85.8 %

methode b: 86.7 % en 86.0 %

potentiometrisch: 86.2 %

Deze en de in § 3.2 gegeven percentages wijken aanzienlijk af van de ideale 100 %. Flory c.s. (2) bepaalden voor P.A.A. (o.a. bereid in dioxaan en geprecipiteerd met heptaan) conductometrisch het gehalte en vonden voor twee verschillende bereidingsmethoden resp. 94 % en 86 %. Deze afwijkingen kunnen veroorzaakt worden door insluiting van oplosmiddelen; teneinde tot een verbetering van het percentage te komen, werden aan fractie II van P.A.A. enige proefnemingen verricht; een klein gedeelte van deze fractie werd gedurende enige weken afwisselend gemalen in de colloïdmolen en gedroogd in vacuüm bij 50° C.; een potentiometrische titratie leverde een percentage van 88 % op. Een andere methode was, het oplosmiddel te verwijderen in vacuüm bij ongeveer -5° C. (ijs-zoutbad) en daarna gedurende enige tijd het P.A.A. in de vacuümdroogstoof bij 50° C. te drogen. Een concentratiebepaling gaf toen:

potentiometrisch: 90.0 % en 90.0 %

conductometrisch methode a: 89.5 % en 90.0 %

Wellicht verdient de suggestie van Eisenberg c.s. (9), dat methanol, en waarschijnlijk ook andere oplosmiddelen, toegevoegd aan P.A.A. en P.M.A., niet meer te verwijderen zijn door het optreden van solvatatie, een nader onderzoek.

Literatuur

1. J.A. Duiser, dissertatie, Leiden (1965)
2. S. Newman, W.R. Krigbaum, C. Laugier en P.J. Flory - J. Polymer Sci 14, 451 (1954)
3. J.H. Baxendale, S. Bywater en M.H. Evans - J. Polymer Sci 1, 237 (1946)
4. R. Arnold en J.Th.G. Overbeek - Rec. Trav. Chim. 69, 192 (1950)
5. A. Katchalsky en H. Eisenberg - J. Polymer Sci 6, 145 (1951)
6. N.M. Wiederhorn en A.R. Brown - J. Polymer Sci 8, 651 (1952)
7. G.S. Hartley en J.W. Roe - Trans Faraday Soc. 36, 101 (1940)
8. H.P. Gregor en M. Frederick - J. Polymer Sci 23, 451 (1957)
9. H. Eisenberg en G. Ram Moham - J. Phys. Chem. 63, 671 (1959)

IV APPARATUUR

4.1 Capillair-viscosimeters

Voor de meting van het niet - Newtonse gedrag van P.M.A. is gebruik gemaakt van een aantal viscosimeters; de meeste metingen zijn uitgevoerd met een drietal Ubbelohde-viscosimeters van een type, zoals is aangegeven in fig. IV - 1; zij bestaan uit twee delen, voorzien van slijpstukken, om het reinigen te vergemakkelijken. Het omhoog persen van de meetvloeistof in het capillaire been geschiedt door de kraan K in de stand c te zetten (fig. IV - 2) en P_2 groter dan P_1 te maken; nadat de vloeistof tot boven de tweede merkstreep m_2 is gestegen, wordt K in de stand a gezet en P_1 en P_2 ingesteld op de gewenste waarde waarbij meestal P_1 groter is dan P_2 , waarna het tijdsverschil tussen het passeren van de twee merkstrepen m_2 en m_1 wordt gemeten.

Deze handeling wordt herhaald voor een aantal waarden van P_1 , waardoor andere snelheidsgradiënten worden verkregen; door de kraan K in de stand b te plaatsen kan men, daar in dat geval $P_1 = P_2$, de vloeistof onder het eigen gewicht laten uitstromen.

De drukken P_1 en P_2 worden verkregen met behulp van een stikstofcilinder en een manostaat, zoals schematisch is weergegeven in fig. IV - 3; in de leiding van P_2 is nog een extra kraan aangebracht, waarmee P_2 sterk vergroot kan worden zonder dat er een verandering in de manostaat behoeft te worden aangebracht. Eventuele drukschommelingen kunnen klein worden gehouden door een groot buffervat in de leiding op te nemen. De geometrische gegevens van deze drie viscosimeters, genummerd als 34, 37 en 39 zijn verzameld in tabel IV - 1; opgemerkt dient nog te worden dat tijdens het experimentele onderzoek het capillair van Ubbelohde 37 gebroken is en vervangen door een nieuw capillair, waarna de viscosimeter het nummer 37 A kreeg toegekend.

Er zijn ook nog enige metingen verricht met de viscosimeter

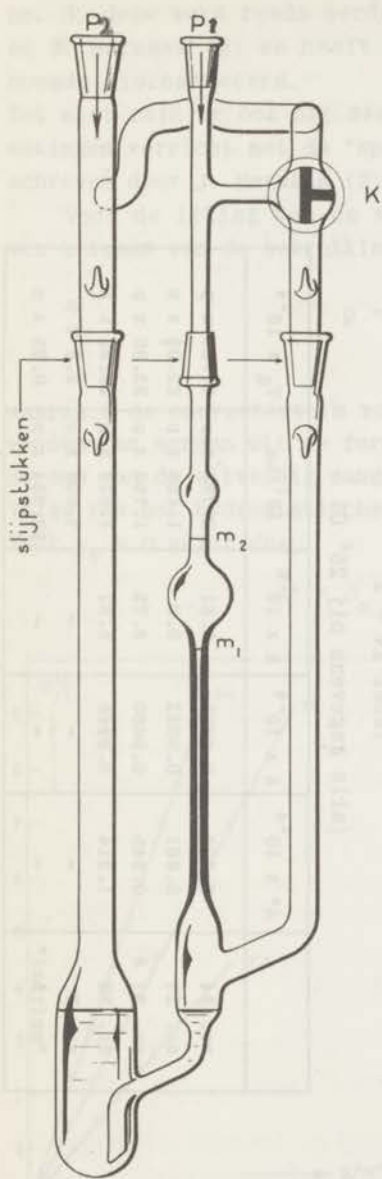


Fig. IV-1 Ubbelohde-viscosi-
meter voor metingen
onder regelbare druk.

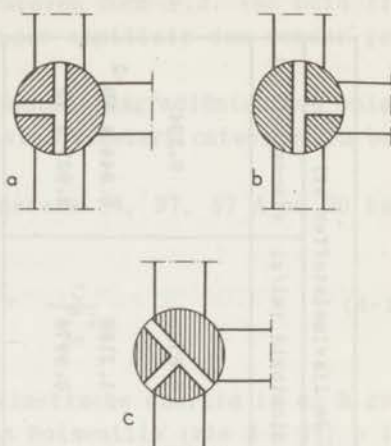


Fig. IV-2 standen van de kraan k
a voor uitstraming onder verhoogde druk
b voor uitstraming onder eigen gewicht
c voor het omhoog persen van de
vloeistof in het capillair

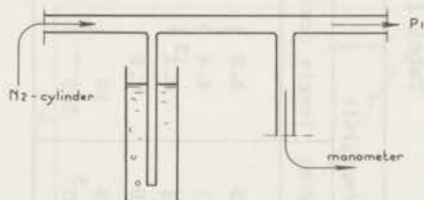


Fig. IV-3 Schematische teke-
ning van het over-
druk-systeem.

Tabel IV - 1

viscosimeter	bolletje	capillair		gegevens over de ijkvloeistoffen bij 25° C		
		volume (ml)	straal (cm)	lengte (cm)	ijkvloeistof	dichtheid (ml/g)
no. 34	3.030	0.052	6.3	parafine olie	0.8720	0.534
no. 37	2.886	0.041	6.4			
no. 37 A	2.910	0.041	6.2 ⁵			
no. 39	2.520	0.030	7.2	sucrose opl. 47.67 gew. %	1.2168	9.844 x 10 ⁻²
no. 3	-	0.025	50	water	0.9970 ⁵	8.937 x 10 ⁻³
"spiraal"	-	0.027 ⁵	550			

Tabel IV - 2
(alle gegevens bij 25° C)

	A* x 10 ⁻⁴	A x 10 ⁻⁴	B x 10 ⁻⁶	10 ⁷ /to	τ_R x 10 ⁻⁴
no. 34	0.839	0.9623	3.61	2.753 x p	41.27 x p
no. 37	0.861	0.9842	9.0	1.166 x p	32.03 x p
no. 37 A	0.845	0.9660	8.75	1.156 x p	32.80 x p
no. 39	1.214	0.9948	5.61	1.813 x p	20.83 x p
no. 3	-	-	-	7.808 x p	2.5 x p
"spiraal"	-	-	-	13.834 x p	0.25 x p

no. 3; deze werd reeds eerder beschreven door P.J. van Duin (1) en J. Hermans (2) en heeft een langer capillair dan eerder genoemde viscosimeters.

Tot slot zijn er ook bij zeer lage snelheidsgradiënten nog enige metingen verricht met de "spiraal"-viscosimeter, ontworpen en beschreven door J. Hermans (2).

Voor de ijking van de viscosimeters 34, 37, 37 A en 39 kan men uitgaan van de betrekking

$$p = \frac{B}{t_0} + \frac{C}{t_0^2} \quad (4-1)$$

waarin C de correctieterm voor de kinetische energie is en B gevonden kan worden uit de formule van Poiseuille (zie 2 - 7); p is de som van de uitwendig aangebrachte druk p_e en de druk A^* tengevolge van het hydrostatische hoogteverschil h_0 .

Voor $p_e = 0$ geldt dus:

$$A^* = \rho_0 \cdot h_0 = \frac{B}{t_0'} + \frac{C}{t_0'^2} \quad (4-2)$$

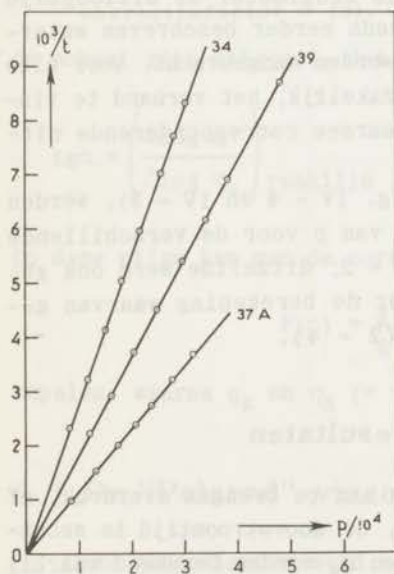


Fig. IV-4 IJK-grafieken van de viscosimeters 34, 37 A en 39.

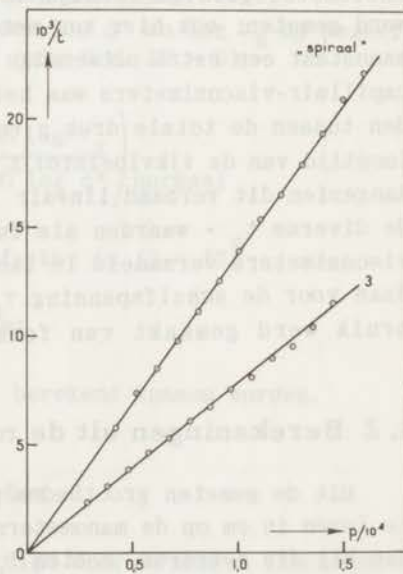


Fig. IV-5 IJK-grafieken van de "spiraal"-viscosimeter en de Ubbelohde no 3.

Elimineert men C uit (4 - 1) en (4 - 2) dan krijgt men tenslotte

$$p_e \frac{t_o^2}{t_o' - t_o} = A^* (t_o' + t_o) - B \quad (4 - 3)$$

Door het linkerlid grafisch uit te zetten tegen $(t_o' + t_o)$, kunnen A^* en B bepaald worden, waarin alleen de hydrostatische druk A^* voor ons van belang is; aangezien wij echter steeds met verdunde waterige oplossingen te doen hebben, moeten wij A^* voor onze berekeningen vervangen door

$$A = \frac{\rho \text{ water}}{\rho_o} \times A^*$$

Beide grootheden zijn voor de verschillende viscosimeters getabelleerd in tabel IV - 2.

De viscosimeter no. 3 en de spiraal-viscosimeter werden met water geijkt; de dalende meniscus in de meetbuis werd met een kathetometer gevolgd terwijl voor elke centimeter de uitlooptijd werd gemeten; ook hier kon met de reeds eerder beschreven watermanostaat een extra uitwendige druk worden aangebracht. Voor alle capillair-viscosimeters was het noodzakelijk, het verband te vinden tussen de totale druk p en de daarmee corresponderende uitlooptijd van de ijkvloeistof t_o .

Aangezien dit verband lineair is (fig. IV - 4 en IV - 5), werden de diverse t_o - waarden als functie van p voor de verschillende viscosimeters verzameld in tabel IV - 2; ditzelfde werd ook gedaan voor de schuifspanning τ_R , voor de berekening waarvan gebruik werd gemaakt van formule (2 - 4).

4.2 Berekeningen uit de meetresultaten

Uit de gemeten grootheden p_e , de aan te brengen overdruk, af te lezen in cm op de manometers en t , de doorstroomtijd in seconden bij die overdruk, moeten τ_R , η_R en q_R worden berekend waarbij de index R aangeeft, dat deze grootheden gelden aan de wand van het capillair.

Allereerst wordt p_e omgerekend in dynes/cm² waarna de totale druk

p berekend wordt door bij p_e de A-waarde uit tabel IV - 2 voor de betreffende viscosimeter op te tellen. Indien p bekend is, kan men uit tabel IV - 2 ook τ_R benevens de uitstroomtijd t_o van de ijkvloeistof met viscositeit η_o berekenen, waarna de schijnbare grootheden η^* en q^* van de onbekende oplossing gevonden worden uit

$$\eta^* = \frac{t}{t_o} \eta_o \quad \text{en} \quad q^* = \frac{\tau_R}{\eta^*}$$

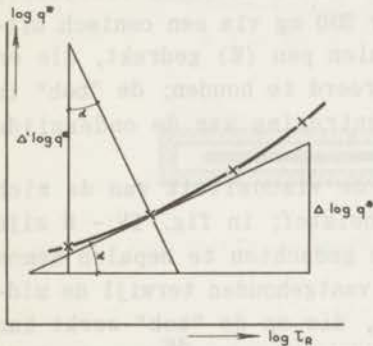


Fig. IV - 6 Bepaling van de correctiefactor $F(c)$.

Uit formule (2 - 12) kan men nu q_R berekenen; $\log q^*$ wordt voor een aantal meetpunten grafisch uitgezet tegen $\log \tau_R$ en door de verkregen punten wordt een vloeiende curve getrokken; vervolgens wordt met behulp van een spiegel in elk meetpunt een lijn loodrecht op de curve getrokken; de spiegel wordt zodanig op de curve geplaatst dat het spiegelbeeld in het verlengde ligt van de oorspronkelijke curve.

Wanneer $\log q^*$ en $\log \tau_R$ op dezelfde schaal zijn uitgezet, dan geldt (zie fig. IV - 6);

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\Delta \log q^*}{\Delta \log \tau_R} \right) \text{ raaklijn} = \left(\frac{\Delta' \log \tau_R}{\Delta' \log q^*} \right) \text{ normaal}$$

Op deze wijze kan men de correctiefactor in (2 - 12)

$$F(c) = \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \operatorname{tg} \alpha$$

bepalen, waarna q_R en $\eta_R (= \tau_R/q_R)$ berekend kunnen worden.

4.3 De "Polarad"-viscosimeter

Deze viscosimeter werd vervaardigd door "Polarad Electronics Corporation" U.S.A. naar een model van Eisenberg en Frei (3) en op de markt gebracht onder de naam "Polarad" - viscosimeter; zij bestaat uit twee concentrische cilinders (fig. IV - 7) waartussen

zich de te onderzoeken vloeistof bevindt; de buitencilinder (A), "cup" genoemd roteert met een constante snelheid Ω terwijl de binnencilinder (B), kortweg "bob" genoemd met een elektrostatische kracht wordt gefixeerd; de spanning V , aangelegd op de statorplaat (C) moet net groot genoeg zijn om de rotorplaat (D) van de "bob" precies op haar plaats te houden; met gewichtjes aangebracht op de bodem van de "bob" kan men het totale gewicht van de binnencilinder aanpassen aan de dichtheid van de te meten vloeistof; zij wordt met een kracht van ongeveer 200 mg via een conisch uitgeslepen agaatsteentje tegen een stalen pen (E) gedrukt, die er tevens voor dient om de "bob" gecentreerd te houden; de "bob" is voldoende uitgebalanceerd, zodat centrering aan de onderzijde niet nodig is.

De spanning V is een maat voor de viscositeit van de zich tussen beide cilinders bevindende vloeistof; in fig. IV - 8 zijn twee condensorplaten getekend; om de gedachten te bepalen nemen wij aan, dat de bovenste plaat wordt vastgehouden terwijl de midden - plaat door de viskeuze kracht, die op de "bob" werkt kan roteren. De kracht op de "bob" is evenredig met $\frac{dE}{d\theta}$ waarin E de energie van de condensator voorstelt en θ de hoek, waarover de rotorplaat is gedraaid. Voor E mag men schrijven:

$$E = \frac{1}{2} C V^2$$

en aangezien bij de meting θ altijd dezelfde waarde heeft, heeft de capaciteit C ook altijd dezelfde waarde. De kracht op de "bob" en dus ook de schuifspanning τ_1 zijn dus evenredig met V^2 . Aangezien verder de snelheidsgradiënt q evenredig is met β , de hoeksnelheid van de "cup" mag men schrijven:

$$\eta = K \cdot \frac{V^2}{\beta} \quad (4 - 4)$$

waarin K de apparaatconstante is. De rotatie wordt via een overbrengsysteem van enkele radertjes verzorgd door een synchroonmotorje; één van deze radertjes is verwisselbaar, zodat men de "cup" op verschillende rotatiesnelheden kan instellen; op elk radertje is de grootte van β aangegeven en deze kan variëren van 50 tot 0,2 sec.⁻¹.

De ijking van de "Polarad" kan in drie delen gesplitst worden.
 a. Verband tussen β en de hoeksnelheid van de "cup" Ω .

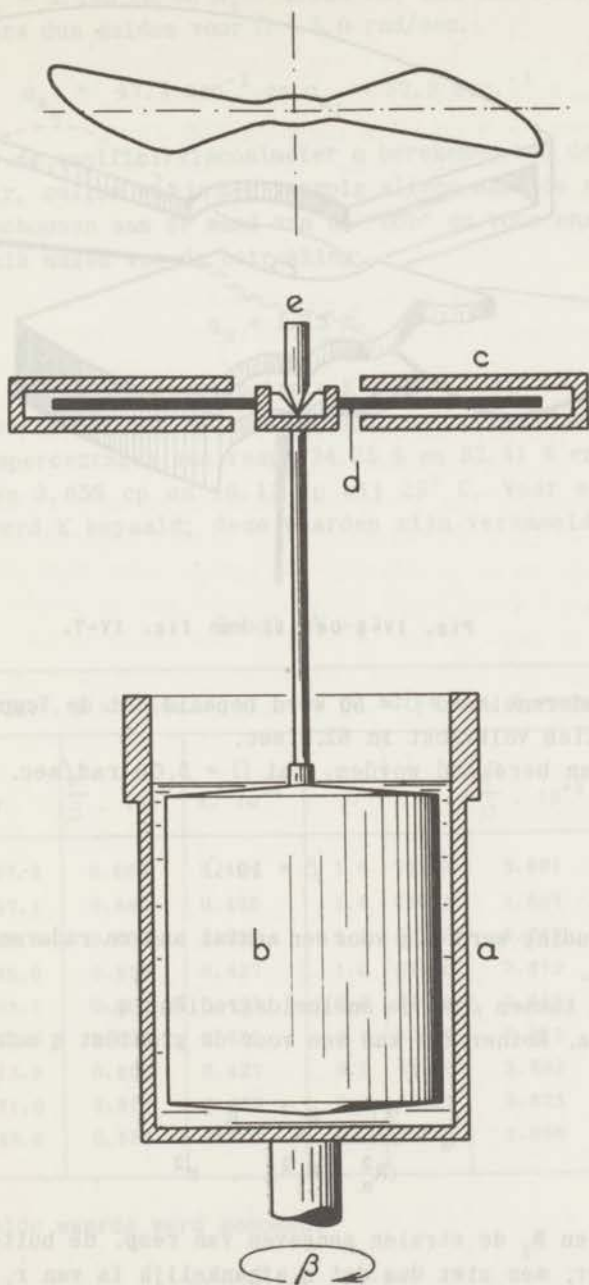


Fig. IV-7 Het mechanische meetsysteem van de "Polarad"-viscosimeter.

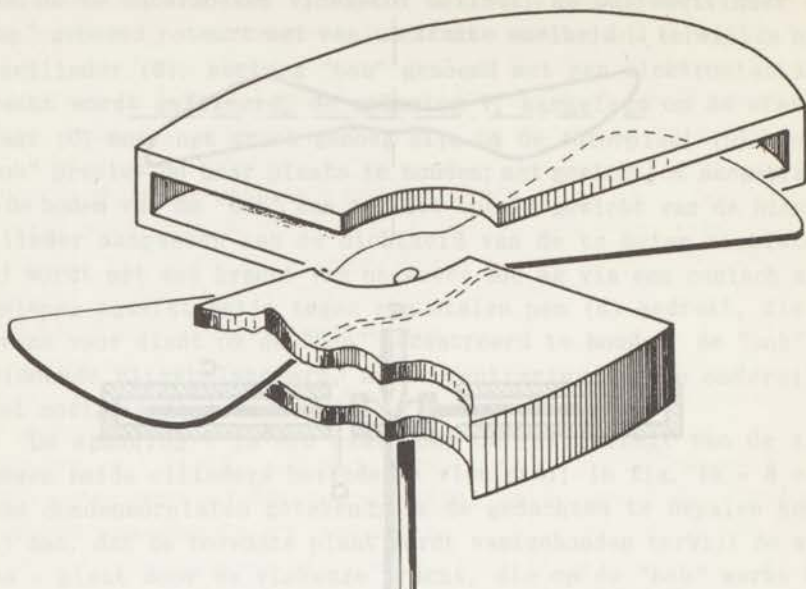


Fig. IV-8 Detail van fig. IV-7.

Voor de radersnelheid $\beta = 50$ werd bepaald dat de "cup" 50 volledige rotaties volbracht in 62.8 sec.
 Hieruit kan berekend worden, dat $\Omega = 5.00$ rad/sec. en dat dus geldt:

$$\beta = 10 \Omega \quad (4 - 5)$$

Deze verhouding werd nog voor een aantal andere radersnelheden ge-
 verifieerd.

b. Verband tussen β en de snelheidsgradiënt q .

Volgens o. a. Reiner (4) kan men voor de gradiënt q schrijven:

$$q = \frac{2\Omega \cdot R_u^2 \cdot R_i^2}{(R_u^2 - R_i^2) \cdot r^2} \quad (4 - 6)$$

waarin R_u en R_i de stralen aangeven van resp. de buiten- en bin-
 nencilinder; men ziet dus dat q afhankelijk is van r , de afstand
 van de beschouwde plaats in het stromingsgebied tot de rotatie-as.

Aangezien $R_u = 2.195$ cm en $R_i = 1.995$ cm, zal aan de wanden van deze cilinders dus gelden voor $\Omega = 5.0$ rad/sec.:

$$q_{R_u} = 47.7 \text{ sec}^{-1} \text{ en } q_{R_i} = 57.5 \text{ sec}^{-1}$$

Daar wij bij de capillairviscosimeter q berekenen aan de wand van het capillair, zullen wij in het vervolg alleen maar de snelheidsgradiënt beschouwen aan de wand van de "bob" en voor onze berekeningen gebruik maken van de betrekking:

$$q_R = 1.15 \beta \quad (4 - 7)$$

c. Bepaling van de apparaatconstante K (zie 4 - 4).

De ijking geschiedde met een tweetal sucrose-oplossingen in water met gewichtspercentages van resp. 34.95 % en 52.41 % en een viscositeit van 3.659 cp en 16.13 cp bij 25° C. Voor een aantal snelheden werd K bepaald; deze waarden zijn verzameld in tabel IV - 3.

Tabel IV - 3

34.95 gew. % sucrose				52.14 gew. % sucrose			
β	v	$\frac{v^2}{\beta} \cdot 10^{-5}$	$K \cdot 10^{+4}$	β	v	$\frac{v^2}{\beta} \cdot 10^{-5}$	$K \cdot 10^4$
15	1137.2	0.862	0.424	1.6	779.9	3.801	0.424
12.5	1037.1	0.860	0.425	1.4	730.1	3.807	0.424
10	925.6	0.857	0.427	1.2	673.8	3.783	0.426
8.33	845.0	0.857	0.427	1.0	618.0	3.819	0.422
7.5	801.1	0.856	0.427	0.8	554.6	3.845	0.420
5	653.5	0.854	0.428	0.6	478.2	3.812	0.423
2	413.9	0.856	0.427	0.5	429.6	3.692	0.437
1.6	371.0	0.860	0.425	0.4	391.2	3.825	0.422
1.4	345.9	0.854	0.428	0.3	337.9	3.806	0.424

Als gemiddelde waarde werd genomen:

$$K = 0.426 \cdot 10^{-4} \quad (4 - 8)$$

V MEETRESULTATEN

5.1 Inleiding

Onderzocht werd het niet-Newtonse gedrag van drie geneutraliseerde P.M.A.-fracties ($\alpha = 1$); dit waren de fracties IIIp - 2 ($M = 1.0 \times 10^5$), a - 1 ($M = 1.7 \times 10^6$) en b - 3 ($M = 2.7 \times 10^6$).

De polymeeroplossingen werden gemeten in het gradiëntgebied tussen $q = 0.5$ en $q = 10^3 \text{ sec}^{-1}$, waarbij bleek dat het laag-moleculaire P.M.A. IIIp - 2 zich vrijwel Newtons gedroeg. Aangezien deze geneutraliseerde polyzuuroplossingen alkalisch reageren ($\text{pH} \approx 10$), kunnen de oplossingen vrij gemakkelijk koolzuur uit de lucht opnemen. Daar deze opname de viscositeit in sterke mate zou kunnen beïnvloeden worden, uitgezonderd aan fractie IIIp - 2, gequantiseerde hoeveelheden zout in de vorm van KCl aan de oplossingen toegevoegd; deze zoutconcentraties, aangeduid met de letter x, zijn uitgedrukt in gramequivalenten per liter; de normaliteiten ervan werden gevarieerd van $x = 10^{-1}$ tot $x = 10^{-4}$ N.

De polyzuurconcentraties c werden uitgedrukt in grammen per 100 ml, waarbij c varieerde in het geval van de twee hoog-moleculaire fracties van $c = 0.06$ tot $c = 0.50$ gram per 100 ml.

Aanvankelijk leek het niet mogelijk goede viscositeitsmetingen te verrichten aan geneutraliseerde P.M.A.-oplossingen, omdat de viscositeit van de oplossingen tijdsafhankelijk was; de uitlooptijd, gevonden bij de duplobepaling bleek namelijk steeds lager te zijn dan die bij de voorgaande meting.

Dit zou er mogelijk op wijzen dat men hier te maken heeft met een viscositeitsafname tengevolge van thixotropie, terwijl men ook de mogelijkheid van een voortschrijdende afbraak van polymeerketens niet mag uitsluiten.

Thixotropie kan verklaard worden door het feit, dat de polymeerketens in oplossing in de rusttoestand intermoleculaire banden vormen, bijvoorbeeld door middel van waterstofbruggen welke bij deformatie langzamerhand worden verbroken, waardoor afnemering van

de viscositeit optreedt; maar na een rustperiode zou in dat geval de oplossing weer naar haar oorspronkelijke toestand dienen terug te keren, hetgeen niet werd geconstateerd (fig. V - 1).

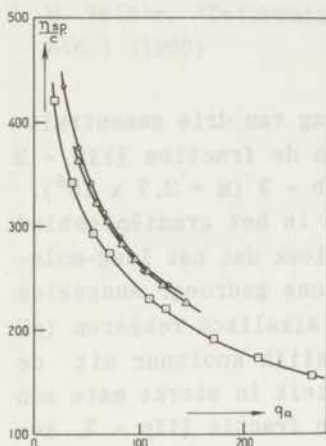


Fig. V-1
De tijdsafhankelijkheid van de viscositeit van een geneutralizeerde P.M.A.-oplossing, fractie a-1.
 $c = 0.58 \text{ g/100ml}$, $x = 10^{-3} \text{ N}$.

- eerste meting
- 6 dagen later
- △ 4 weken later

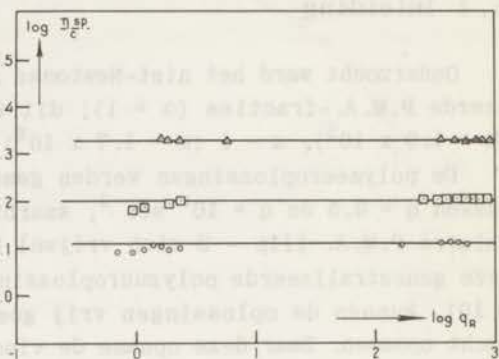


Fig. V-2 Het Newtonse gedrag van P.M.A., fractie III P-2.

$$(M_v = 10^5, x = 0)$$

- $c = 1.015 \text{ g/100ml}$
- $c = 0.507 \text{ g/100ml}$
- △ $c = 0.254 \text{ g/100ml}$

Een intramoleculaire afbraak van de polymeerketen zou eventueel veroorzaakt kunnen worden door bacterie-werking; het toevoegen van een mespunt KCN als bacterie-dodend middel had inderdaad het gevolg dat de uitlooptijden gedurende de meting niet meer veranderden, maar door het ionogeen karakter bleek KCN minder geschikt te zijn, zodat op thymol (3 - p - cymenol) werd overgegaan. Geheel bevredigend waren de resultaten nog niet, daar de viscositeit in een heel groot tijdsinterval toch nog afnam; het was dus wel van belang een serie metingen in een zo kort mogelijke tijd te voltooien en de oplossingen niet te laten verouderen.

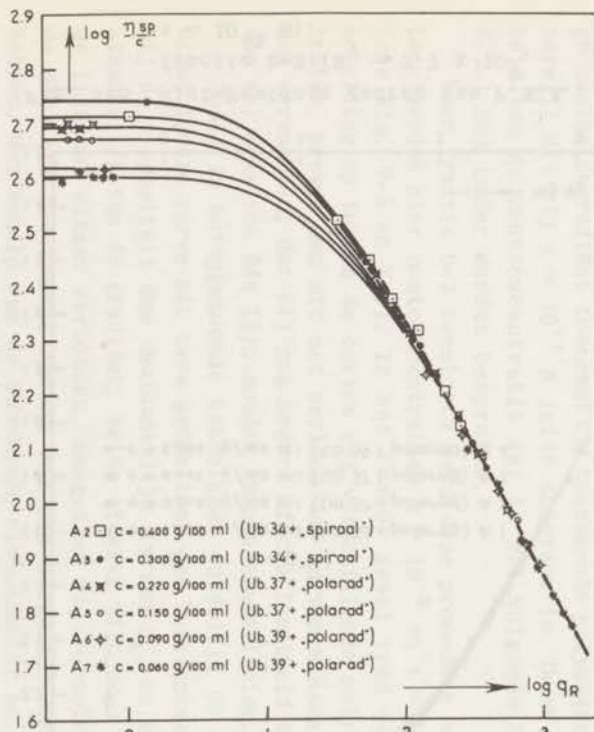


Fig. V-3 Niet-Newtonse gedrag van P.M.A.,
 fractie a-1 ($M_V = 1.7 \times 10^6$,
 $x = 10^{-3}$ N)

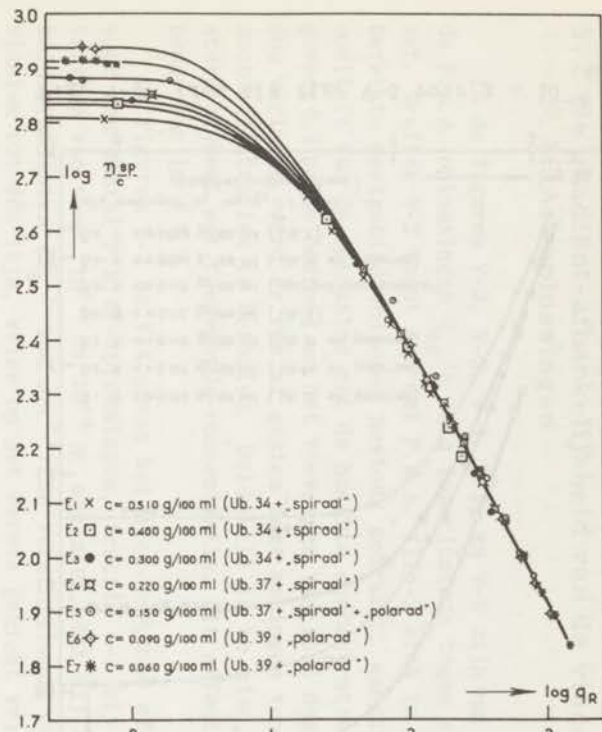


Fig. V-4 Idem als fig. V-3 voor $x = 10^{-4}$ N.

De resultaten in het horizontale gebied (bij kleine gradient) zijn verkregen met de „spiraal“- en/of „polarad“-viscosimeter.

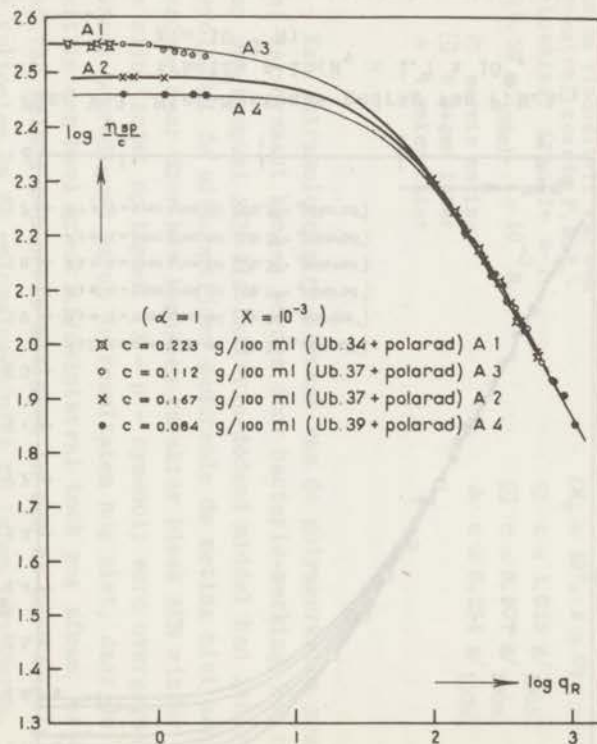


Fig. V-5 Niet-Newtonse gedrag van P.M.A., fractie b-3 ($M_V = 2.7 \times 10^6$, $x = 10^{-3}$ N).

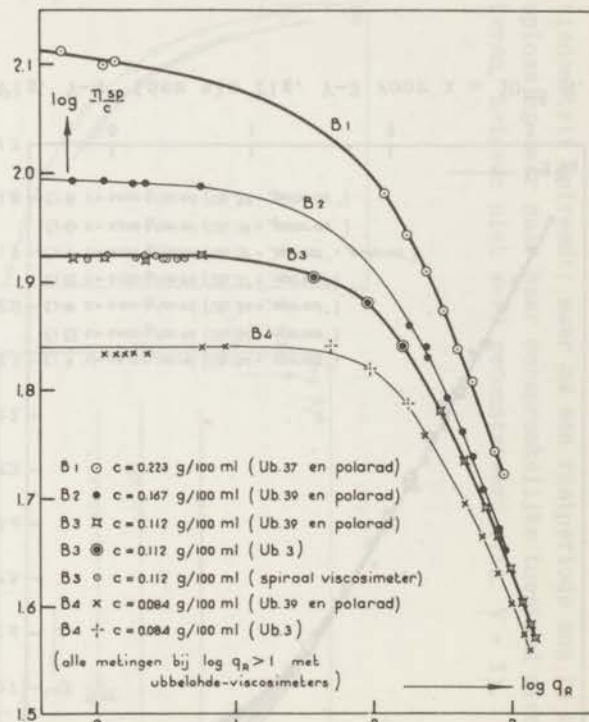


Fig. V-6 Idem als fig. V-5 voor $x = 10^{-2}$ N

5.2 De gradiënt-afhankelijkheid van de viscositeit van P. M. A. -oplossingen

In de figuren V-2, V-3, V-4, V-5, en V-6 zijn van verschillende P.M.A.-oplossingen η_{sp}/c en q logaritmisch tegen elkaar uitgezet. Grafiek V-2 toont aan dat P.M.A. IIIp-2 zich in het door ons bereikte meetgebied volkomen Newtons gedraagt; aangezien de viscositeit van de oplossing met de hoogste concentratie slechts ongeveer 0.1 poise bedroeg en het toevoegen van zout deze nog verder zou verlagen, werd er van af gezien deze metingen voor een aantal zoutconcentraties te herhalen. Duidelijk is te zien, dat η_{sp}/c sterk afneemt met toenemende concentratie. Dit effect wordt nader besproken in § 6.2.

De figuren V-3 en V-4 geven het niet-Newtonse effect te zien voor een aantal P.M.A.-oplossingen, fractie a-1 bij zoutconcentraties van resp. 10^{-3} en 10^{-4} N; men ziet, dat bij hogere snelheidsgradiënten ($q_R > 100 \text{ sec}^{-1}$) de verschillende curven samenvloeien tot één lijn, welke op het eerste gezicht vrijwel lineair is.

Het verschil tussen beide series curven bestaat, behoudens de hogere viscositeit van de meest verdunde zoutoplossingen die wel te verwachten is, hierin, dat bij 10^{-3} N zoutoplossing η_{sp}/c bij lage snelheidsgradiënt toeneemt bij toenemende polymeerconcentratie, terwijl dit bij $x = 10^{-4}$ N juist andersom is. Deze afhankelijkheid van de zoutconcentratie zal in het volgende hoofdstuk (§ 6.2.) nog nader worden besproken.

Voor fractie b-3 tenslotte werd deze procedure herhaald, alleen werden hier zoutconcentraties $x = 10^{-3}$ en $x = 10^{-2}$ N genomen (zie fig. V-5 en V-6). In het tweede geval trad een volledige scheiding op tussen de curven met verschillende polymeerconcentratie, hoewel men uit het verloop der curven misschien zou kunnen verwachten, dat bij nog hogere afschuifsnelheid ook deze curven wel eens tot één lijn zouden kunnen samenvloeien.

Zoals in bovengenoemde tekeningen duidelijk te zien is, bestaat iedere curve uit twee gedeelten: een horizontaal stuk, waarbij de viscositeit dus onafhankelijk is van q_R , en een gedeelte; afhankelijk van de gradiënt; beide stukken zijn door een vloeiende lijn met elkaar verbonden, aangezien wij veronderstelden, dat de door ons beschouwde curven wel een dergelijk verloop zouden hebben. Met behulp van de Ubbelohde-viscosimeter no. 3 werd voor

enkele oplossingen getracht enige punten in het tussenliggende gebied te bepalen, om zodoende zekerheid te krijgen, waar de afhankelijkheid van de gradiënt begint op te treden; de meeste oplossingen bleken echter te viskeus te zijn waardoor de metingen veel te tijdrovend zouden worden, zodat derhalve de keus viel op de minst viskeuze oplossing van deze series en wel de twee oplossingen van P.M.A., fractie b-3 met zoutconcentratie $x = 10^{-2}$ N en de laagste concentratie aan poly-elektrolyet. In figuur V - 6 is duidelijk te zien, dat de curven inderdaad het door ons verwachte verloop hebben. Tevens werd voor de oplossing B₃ ($c = 0.112$ g/100 ml) in het lage gradiënt-gebied enige metingen met de spiraalviscosimeter uitgevoerd en de resultaten hiervan bleken zeer goed overeen te komen met die, verkregen uit metingen met de "Polarad".

Tot slot wordt in figuur V - 7 de statische viscositeit d.i. de viscositeit bepaald uit stationaire metingen, waartoe ook de metingen in de Ubbelohde mogen rekenen, vergeleken met de dynamische viscositeit; deze dynamische metingen werden verricht met

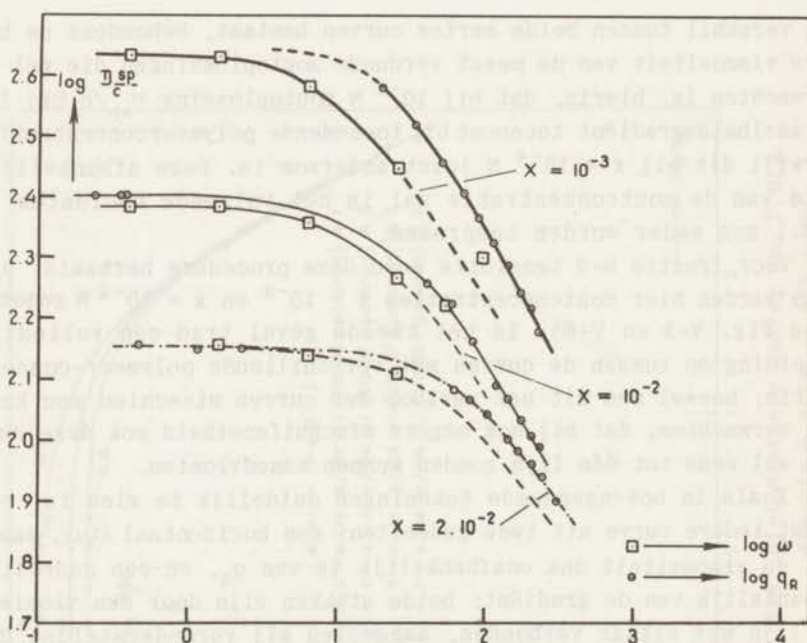


Fig. V-7 Vergelijking van statische met dynamische viscositeitsmetingen van P.M.A., fractie a-1 bij enige zoutconcentraties.

behulp van de torsietrilling-reometer van Duiser (1); de gestipelde lijnen geven aan, hoe het verder verloop van de curven waarschijnlijk zal zijn. De zoutconcentratie werd hier als extra variabele gekozen. Deze oplossingen zijn weinig toegankelijk voor metingen in de torsie-trilling-reometer; hier is namelijk een redelijke nauwkeurigheid slechts in een beperkt frequentiegebied te bereiken en dit gebied is kleiner naarmate de vloeistof een geringere viscositeit heeft. Desondanks is duidelijk te zien, dat beide meetmethoden sterk gelijkende curven vertonen die tot dezelfde grenswaarden leiden.

5.3 Invloed van de zoutconcentratie

a Constante polymeerconcentratie

Aangezien de polymeermoleculen meer in elkaar zullen kluwen naarmate de zoutconcentratie hoger is als gevolg van de afscherming van de geladen groepen op de keten door de kleine positieve ionen, zal men kunnen verwachten dat het niet-Newtonse effect kleiner zal worden naarmate er meer KCl in de oplossing aanwezig zal zijn; dit blijkt duidelijk uit figuur V-8, waar voor P.M.A. fractie a-1 bij een drietal verschillende zoutconcentraties deze afhankelijkheid is geschetst. Men ziet, dat voor de zoutconcentratie 10^{-1} N de viscositeit praktisch Newtons is en dat naarmate deze concentratie kleiner wordt de viscositeit meer afhankelijk wordt van de gradiënt.

Het is echter niet helemaal juist, aan de hand van deze tekening te bepalen, of een vloeistof zich meer of minder niet-Newtonsgedraagt; men moet namelijk ook rekening houden met de grootte van de viscositeit en het is derhalve zinvoller in plaats van de viscositeit η_R de gereduceerde viscositeit $(\eta_R)_q / (\eta_R)_0$ grafisch uit te zetten tegen $\log q_R$, zoals dit voor bovengenoemde oplossingen werd uitgevoerd in fig. V-9, en voor de fractie b-3 voor zoutconcentraties 10^{-2} en 10^{-3} N bij verschillende polymeerconcentraties in fig. V-10. De grafieken vertonen een aantal lijnen, die praktisch recht zijn en evenwijdig lopen aan elkaar; dit impliceert dus, dat de mate van viscositeitsafname of anders gezegd, de afwijking van het Newtonse gedrag van de vloeistof ongeveer dezelfde is, terwijl deze bovendien in hetzelfde gradiënt-gebied

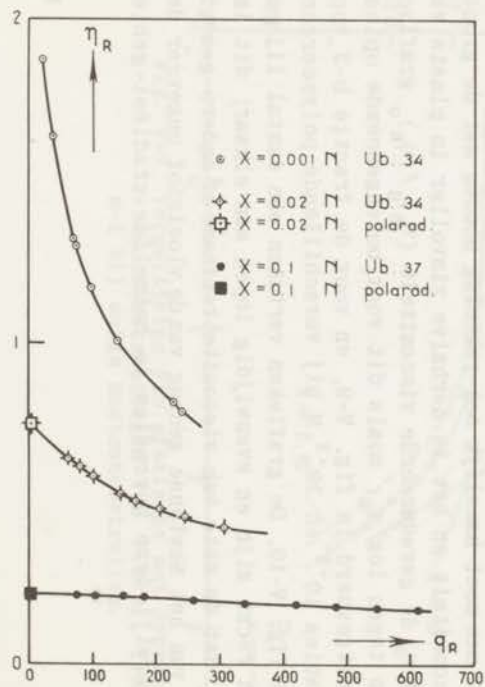


Fig. V-8 Het niet-Newtonse gedrag van P.M.A., fractie a-1 bij enkele zoutconcentraties ($c = 0.58 \text{ g}/100 \text{ ml}$).

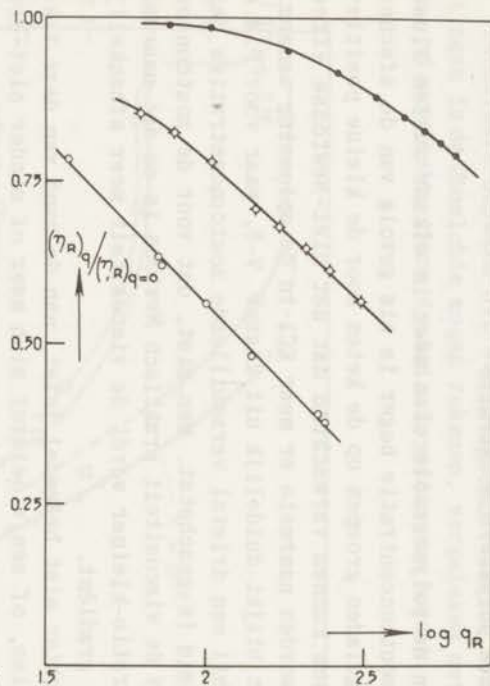


Fig. V-9 De naar $q = 0$ gereduceerde viscositeit als functie van $\log q_R$ voor de oplossingen van fig. V-8.

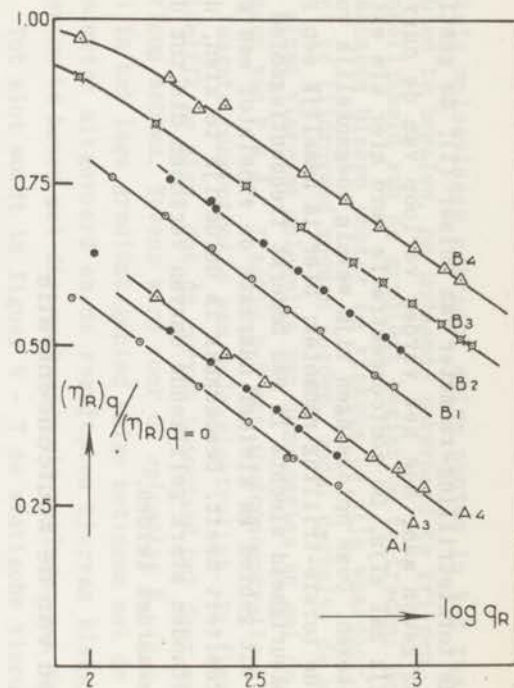


Fig. V-10 Idem als fig. V-9 voor de oplossingen van fig. V-5 en fig. V-6.

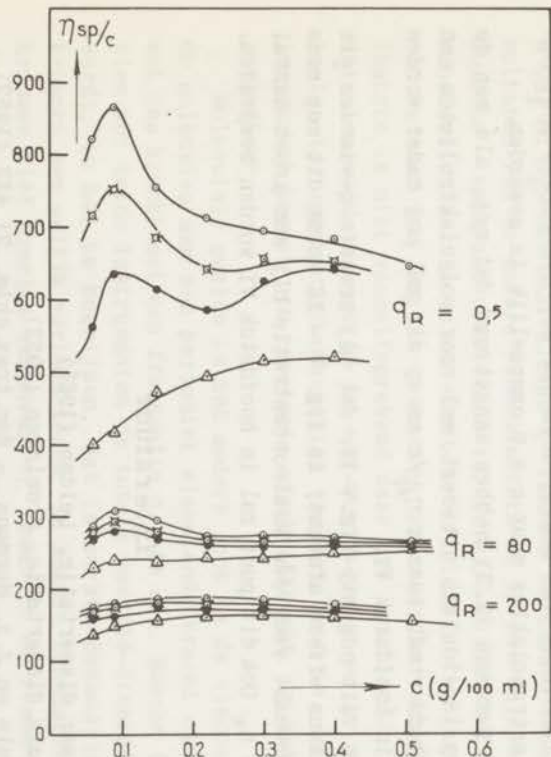


Fig. V-11 Elektro-viskeus effect van P.M.A., fractie a-1 bij verschillende zoutconcentraties voor enkele snelheidsgradienten.

\circ $x = 10^{-4}$ N \square $x = 2.5 \times 10^{-4}$ N
 \bullet $x = 5 \times 10^{-4}$ N \triangle $x = 10^{-3}$ N.

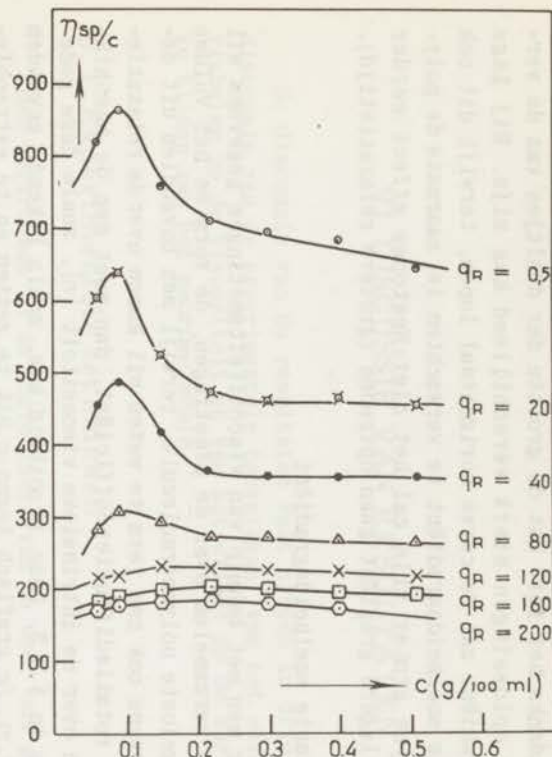


Fig. V-12 Elektro-viskeus effect van P.M.A., fractie a-1 voor verschillende snelheidsgradienten bij constante zoutconcentratie ($x = 10^{-4}$ N).

optreedt ondanks het feit dat de grootte der deeltjes van de verschillende oplossingen sterk verschillend kan zijn. Bij lage snelheidsgradiënt zal de curve horizontaal lopen, terwijl dit ook bij een hoge snelheidsgradiënt te verwachten is; naarmate de polymeer-deeltjes groter zijn zal het niet-Newtonse effect eerder d.w.z. bij lagere gradiënt gaan optreden (grotere relaxatietijd).

b Constante snelheidsgradiënt

Wanneer men met behulp van viscositeitsmetingen gegevens wil trachten te verzamelen over de afmetingen, de vorm en het volume van het opgeloste polymereemolecule, terwijl men bovendien uit deze meetgegevens ook nog iets te weten wil komen over de relaxatietijd en de rotatiediffusiecoëfficiënt, dan moet men de beschikking hebben over de intrinsieke viscositeit $[\eta]$, zoals deze gedefinieerd is in § 3.3. Deze grootte kan, zoals bekend, gevonden worden door η_{sp}/c grafisch tegen c uit te zetten en te extrapoleren naar $c = 0$. Bij polyelektrolieten echter treden bij deze extrapolatie moeilijkheden op door het zgn. elektroviskeuze effect. (zie § 6.2). Dit effect kan door toevoegen van kleine tegengesteld geladen ionen vanwege hun afschermdende werking worden onderdrukt, zoals in figuur V-11 wordt aangetoond; men ziet, dat onder de heersende omstandigheden bij een zoutconcentratie 10^{-3} N men nog wel tot extrapolatie kan komen, doch dat bij nog lagere zoutconcentraties extrapolaties naar $c = 0$ onmogelijk is geworden.

Pals en Hermans (2,3) hebben aangetoond dat men, als men de verdunningen iso-ionisch uitvoert, wel voor polyelektrolieten een lineair verband vindt tussen η_{sp}/c en c ; dit zal nog nader worden toegelicht in hoofdstuk VI.

Op te merken valt nog bij fig. V-11, dat bij grotere q -waarden dit elektro-viskeus effect afneemt; in fig. V - 12 wordt dit nog eens duidelijk gemaakt voor één zoutconcentratie bij een groot aantal waarden van q_R . Ook dit punt zal in hoofdstuk VI worden besproken.

Literatuur

1. J.A. Duizer, dissertatie, Leiden (1965)
2. D.T.F. Pals, dissertatie, Groningen (1952)
3. D.T.F. Pals en J.J. Hermans, - Rec.trav.chim. 71 433 (1952)

VI DISCUSSIE VAN RESULTATEN

De discussie van de resultaten valt uitéén in drie delen: een discussie van de experimentele technieken, van het effect der variabelen op de viscositeit en van het effect op de karakteristieke tijden van het macromoleculen.

6.1 Experimentele technieken

Het vertrouwen in de correctheid van de door ons gevonden resultaten wordt gerechtvaardigd door de goede aansluiting tussen de waarden van de viscositeit die gevonden zijn met zo verschillende technieken en apparaten als de Ubbelohde viscosimeter, de viscosimeter no.3, de spiraalviscosimeter en het Couetteapparaat van "Polarad".

Wanneer wij de metingen met de Ubbelohde-viscosimeter als de meest normale en betrouwbare beschouwen, dan zien wij in fig. V - 6 (B_3 en B_4) dat naar kleine q -waarden de aansluiting aan de resultaten van de andere viscosimeters en in het bijzonder aan het Couette - apparaat uitstekend is, terwijl blijkt fig. V - 7 de aansluiting met de visco-elastometer (torsietrilling - reometer van Duiser) bij lagere q -waarden ook zeer bevredigend is. Dit laatste is niet vanzelfsprekend daar het krachtveld, waaraan het materiaal onderworpen is in een viscosimeter en in een visco-elastometer macroscopisch gezien verschillend is. In het eerste instrument heerst een constante afschuifkracht, in het tweede een periodieke.

Moleculair gezien is het anders: ook in de viscosimeter zijn de moleculen aan een periodiek wisselende kracht onderworpen en wel een kracht met een frequentie q (zie o.a. Bueche (1)). Aangezien met beide instrumenten de totale energie-dissipatie gemeten wordt, is het te begrijpen, dat in eerste benadering de beide krommen een gelijk verloop tonen. In hogere benadering zullen de krommen niet precies samenvallen, omdat in de visco-elastometer de amplitudo van de deformatie der moleculen klein is, terwijl in

de viscosimeter de moleculen 360° roteren in een krachtveld waarvan de amplitudo sterk afhangt van de viscositeit.

Cerf (2) heeft dit verschil aldus geformuleerd: in de viscosimeter is de frequentie van het veld gelijk aan de gradient van de snelheid ($\omega = q$), terwijl in een hoog-frequente visco-elastometer bijv. het torsiekristal van Mason, geldt $q < 10^{-5} \omega$. In de visco-elastometer van Duiser zijn beide grootheden van dezelfde orde van grootte.

De goede aansluiting tussen de resultaten van beide metingen wijst erop, dat de lineariteit tussen deformerende kracht en deformatiesnelheid van de moleculen ook bij grotere deformatie behouden blijft.

Verder blijkt de Polarad-viscosimeter als ieder Couette-apparaat wel veel minder eenvoudig en minder nauwkeurig te zijn dan capillair-viscosimeters, maar het grote voordeel van dit apparaat is dat het meting tot zeer lage q -waarden mogelijk maakt. Dit is in de eerste plaats van belang voor alle systemen met lange karakteristieke tijden. Ook is een dergelijk apparaat nuttig voor de beschouwing van het oude probleem van het verloop van de viscositeitskromme bij zeer lage q (3). Uit symmetrie-overwegingen moet men verwachten dat deze kromme in de limiet $q \rightarrow 0$ horizontaal gaat lopen.

Veel experimentele krommen bevestigen deze verwachting niet, zoals te zien is in fig. V - 8. Het is echter zeer bevredigend te constateren dat de metingen bij zeer lage q met de Couette steeds horizontale krommen opleveren (fig. V-2 t/m fig. V-6). Ook werd hierdoor de extrapolatie van de resultaten der capillair-viscosimeters betrouwbaarder.

Overigens is het horizontaal lopen van de viscositeitskromme in een bepaald bereik van q - waarden geen bewijs, dat er bij nog langere deformatietijden geen nieuwe processen voor energiedissipatie optreden. Slechts blijkt hierin, dat dergelijke processen, als ze er zijn te weinig of te langzaam energie dissiperen om in de betreffende meting opgemerkt te worden. Het meetbereik van de Polarad gaat tot karakteristieke tijden van ongeveer 1 sec., mits de viscositeit van de te meten oplossingen niet te groot is (maximaal 1-2 poise).

6.2 Effect der variabelen op de viscositeit

Behalve de gradient zijn in onze proeven gevarieerd de poly-

meerconcentratie, het zoutgehalte en in mindere mate het moleculairgewicht. Andere mogelijke variabelen, die belangrijke informatie zouden kunnen verschaffen, zijn de dissociatiegraad, de temperatuur en de structuur van het polymeer, doch die zijn hier niet bestudeerd.

Aangezien het in eerste instantie onze bedoeling was informatie over de afzonderlijke moleculen te verkrijgen, zouden wij de c -afhankelijkheid (c is concentratie polymeer) in eerste aanleg liefst alleen willen gebruiken om naar $c = 0$ te extrapoleren. Daarnaast zou deze afhankelijkheid gebruikt kunnen worden om iets over de wisselwerking tussen de moleculen te weten te komen. Nu doet zich bij deze extrapolatie de grote moeilijkheid voor, dat bij verandering van c onvermijdelijk ook de concentratie aan elektrolyet, x , verandert als gevolg van het feit dat het polymereermolecule geladen is, waardoor ieder polymereermolecule een aantal tegenionen in het systeem brengt, die bij de concentratie van het toegevoegde zout opgeteld moeten worden om de werkelijke elektrolyetconcentratie te geven.

Als gevolg hiervan hebben de $\eta_{sp}/c - c$ - krommen bij constante waarden van x , het toegevoegde zout, een onregelmatig verloop zoals te zien is in fig. V-11 en V-12. Dit bij oplossingen van polyelektrolyet voorkomende verschijnsel noemt men het elektrovisceus effect. Qualitatief is de vorm van deze kromme goed te verklaren (4). Wanneer x is uitgedrukt in equivalenten per liter, m is het aantal equivalenten lading per gram polymeer en c is het aantal grammen per 100 ml, dan is $10mc$ het aantal equivalenten elektrolyet dat door het polymeer aan het systeem wordt bijgedragen.

Bij zeer lage c is nu $10mc < x$, dat wil zeggen, dat het polymereermolecule zich in een omgeving met overmaat elektrolyet bevindt waardoor de ladingen worden afgeschermd; bij toenemende c neemt η_{sp}/c toe, gedeeltelijk als gevolg van de wisselwerking tussen de moleculen, en gedeeltelijk door de toenemende lading op de moleculen.

Bij hogere c wordt $10mc$ gelijk aan of groter dan x , dat wil zeggen dat de polymereermoleculen zich bij toenemende concentratie in steeds sterker elektrolyet bevinden. Als gevolg hiervan krimpt het molecule in elkaar, want de onderlinge afstoting van de ladingen in het molecule wordt door de tegengesteld geladen ionen van het elektrolyet afgeschermd.

De bijdrage per molecule tot η_{sp}/c neemt af. Wanneer tenslotte het molecule geheel ineengeschrompeld is, gaat bij nog hogere po-

lymeerconcentraties η_{sp}/c weer toenemen als gevolg van de toenemende wisselwerking.

Om het door elkaar lopen van veranderde elektrolyetconcentratie en veranderde polymeerconcentratie te vermijden, moet men $\eta_{sp}/c - c$ - krommen niet uitzetten bij constante x maar bij constante waarde van

$$x_0 = x + 10 \text{ cm} \quad (6 - 1)$$

Pals (4) heeft getoond, dat door deze kunstgreep de onregelmatige curven in regelmatige, goed extrapoleerbare vrijwel rechte lijnen worden omgezet. Men noemt de systemen met constante x_0 iso-ionisch.

Bij de door Pals onderzochte stoffen, namelijk de natriumzouten van pectine en carboxy - methyl - cellulose mag men echter aannemen dat de afstand tussen de geladen groepen op de polymeerketen zo groot is ($> 10 \text{ \AA}$), dat zij elkaar weinig beïnvloeden. Bij het kalium - zout van P.M.A. echter is de afstand tussen de carboxylgroepen veel kleiner ($\approx 3 \text{ \AA}$) en in dat geval zou men de betrekking (6-1) moeten vervangen door

$$x_0 = x + 10. a. \text{ cm} \quad (6 - 2)$$

Fujita en Homma (5) beschouwden a als een empirische parameter, afhankelijk van de gemiddelde dissociatiegraad van het polyelektrolyet in verdunde oplossingen; in ons geval zou de waarde van a moeten liggen tussen 0 en 1. Dit werd voor P.A.A., fractie II nagegaan in twee gevallen: volledig geneutraliseerd (fig. VI - 1) en half geneutraliseerd (fig. VI - 2). De factor a werd bij de iso- ionische verdunning zodanig gekozen, dat de curven zo veel mogelijk lineair waren. Voor a werd respectievelijk gevonden: $a = 0.25$ en $a = 0.22$. Schijnbaar is dus één op de vier of vijf carboxylgroepen gedissocieerd.

Wij hebben deze procedure ook willen toepassen op de krommen van fig. V - 11; de resultaten zijn te zien in figuur VI - 3. Bij de laagste waarde van q blijkt, dat voor $a = 0.20$ $[\eta]$ negatief is; bij $q = 80$ en $q = 200$ zou extrapolatie wel uitgevoerd kunnen worden. In de figuur zijn ook nog de curven getekend voor $a = 0.10$ en $a = 0.06$; ook deze zou men bij benadering als recht kunnen beschouwen. Uit de grafiek blijkt duidelijk, dat extrapolatie naar $c = 0$ geen zin heeft zolang men de parameter a niet kent, en daarna zal nog moeten blijken of deze extrapolatie nauw-

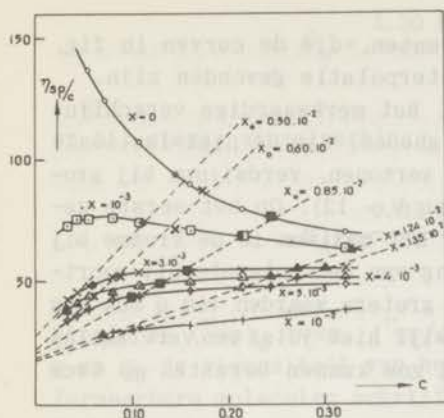


Fig. VI-1 Elektro-viskeus effect van P.A.A., fractie II (volledig geneutraliseerd) bij 30° C. De onderbroken lijnen zijn iso-ionische doorsnijdingen, waarvoor $a=0.25$ gekozen is.

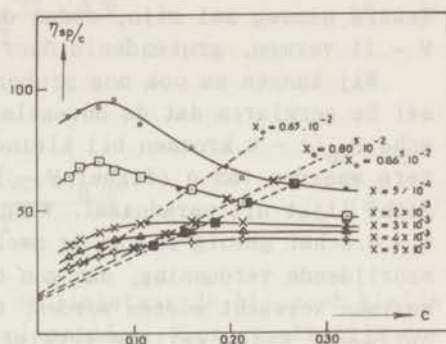


Fig. VI-2 Idem als fig. VI-1 (half geneutraliseerd) $a=0.22$.

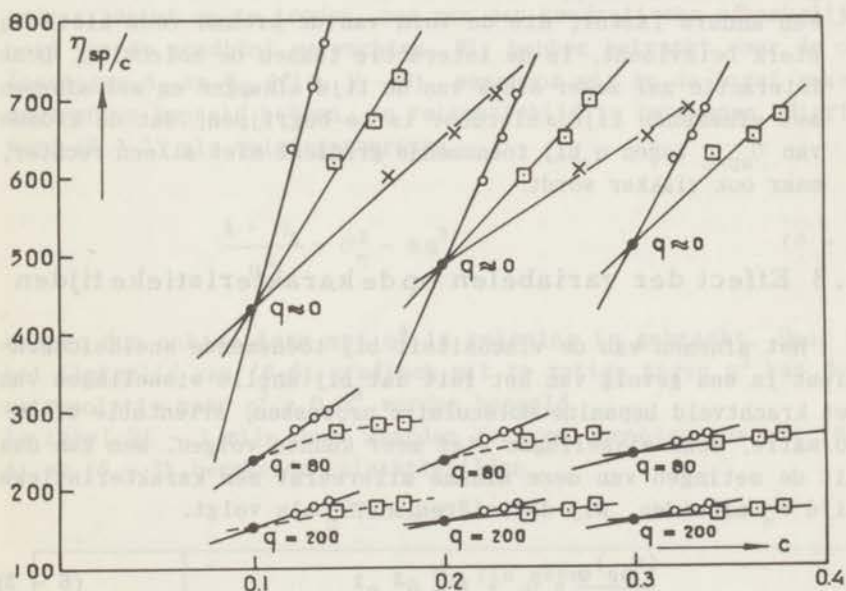


Fig. VI-3 Enkele iso-ionische doorsnijdingen van fig. V-11.
 \circ $a=0.20$ \square $a=0.10$ \times $a=0.06$
 Als referentiepunten zijn voor c resp. 0.1, 0.2 en 0.3 g/100 ml genomen bij zoutconcentratie 10^{-3} N.

keurig genoeg zal zijn, omdat de punten, die de curven in fig. V - 11 vormen, grotendeels door interpolatie gevonden zijn.

Wij kunnen nu ook nog proberen, het merkwaardige verschijnsel te verklaren dat de onregelmatigheden, die de niet-iso-ionische $\eta_{sp}/c - c$ krommen bij kleine q vertonen, verdwijnen bij grotere waarden van q (figuur V - 11 en V - 12). Op het eerste gezicht lijkt dit paradoxaal. Wanneer het maximum in de kromme bij $q = 0.5$ het gevolg is van de zwelling van het molecule bij voortschrijdende verdunning, dan zou bij grotere waarden van q ook een maximum verwacht moeten worden, terwijl hier juist een vervlakking optreedt. Een mogelijke verklaring zou kunnen berusten op twee overwegingen:

- 1° uit de theoretische krommen van Scheraga (fig. II - 5) is te zien, dat $[\eta]q / [\eta]_{q=0}$ sterker afneemt met q naarmate de asenverhouding p groter is; wanneer dus de zwelling voornamelijk in een richting plaats vindt, bij deze stijve moleculen aannemelijk, kan een toename van η_{sp}/c door zwelling juist gecompenseerd worden door een afname van η_{sp}/c als gevolg van het groter worden van p ;
- 2° een andere factor, die de vorm van de kromme voor kleine q sterk beïnvloedt, is de interactie tussen de moleculen. Deze interactie zal zeker sterk van de tijd afhangen en wel afnemen met afnemende tijd; hierdoor is te begrijpen, dat de kromme van η_{sp}/c tegen q bij toenemende gradiënt niet alleen rechter, maar ook vlakker wordt.

6.3 Effect der variabelen op de karakteristieke tijden

Het afnemen van de viscositeit bij toenemende snelheidsgradiënt is een gevolg van het feit dat bij snelle wisselingen van het krachtveld bepaalde moleculaire processen, orientatie of deformatie, deze wisselingen niet meer kunnen volgen. Men kan dus uit de metingen van deze afname allereerst een karakteristieke tijd θ_η afleiden. Wij definiëren nu θ_η als volgt.

$$\frac{(\eta_{sp})_q}{(\eta_{sp})_0} = \eta_R = 1 - \theta_\eta^2 q^2 \quad (6 - 3)$$

Volgens Cerf (2) is dan voor stijve moleculen zonder sterke hydrodynamische wisselwerking (zie ook vergelijking 2 - 26)

$$\theta_{\eta} = \frac{1.30 M (\eta_{sp}/c)_0 \eta_0}{RT} \quad (6 - 4)$$

en bij sterke wisselwerking

$$\theta_{\eta} = \frac{0.85 M (\eta_{sp}/c)_0 \eta_0}{RT} \quad (6 - 5)$$

Hierin is $(\eta_{sp})_0$ resp. $(\eta_{sp}/c)_0$ de limietwaarde bij zeer kleine q en η_0 de viscositeit van het oplosmiddel. Voor gemakkelijk deformeerbare moleculen schrijft Cerf een meer gecompliceerde uitdrukking.

Het is echter niet zo eenvoudig, de moleculaire relaxatietijd uit (6 - 3) te bepalen. In de figuren V - 3 t/m V - 6 kan men duidelijk constateren, dat in het door ons onderzochte gebied de specifieke viscositeit ongeveer evenredig is met $q^{1/2}$. Dit wijst erop, dat ook de hogere machtstermen van q een belangrijke rol spelen. Alleen in het gebied, waar de afwijking van het Newtons gedrag begint op te treden, mag men een kwadratische afhankelijkheid van de gradiënt verwachten. Wij hebben getracht voor de oplossingen B₃ en B₄ (fig. V - 6), waarvoor wij in de bocht enkele meetpunten bepaald hebben, de relaxatietijd te berekenen. Hiertoe werd (6 - 3) als volgt geschreven

$$\frac{1 - \eta_R}{q^2} = \theta_{\eta}^2 - a q^2 \quad (6 - 6)$$

waarin dus ook de term met q^4 in rekening is gebracht. Door nu het linkerlid van (6-6) grafisch uit te zetten tegen q^2 kan door extrapolatie naar $q^2 = 0$ θ_{η}^2 worden bepaald.

In tabel VI - 1 zijn deze waarden gegeven, benevens de uit (6 - 4) en (6 - 5) berekende relaxatietijden.

Tabel VI - 1

Oplossing	θ_{η} (in msec)		
	volgens (6 - 4)	volgens (6 - 5)	volgens (6 - 6)
B ₃	10.8	7.1	6.2
B ₄	9.4	6.1	4.8

Wij zien, dat de overeenkomst tussen de theoretische en de experimenteel bepaalde tijden bijzonder goed is.

De hierboven berekende tijden θ_η zijn relaxatietijden, zoals die direct uit het experiment volgen. Wij moeten nu nog de vraag beantwoorden of deze tijden karakteristiek zijn voor de deformatie of voor de oriëntatie van het molecule. Om hiervan een indruk te krijgen, vergelijken wij de experimentele tijden met de eerste deformatietijd θ_D , volgens Rouse, dat is dus de tijd, die nodig is voor deformatie van het gehele molecule, gegeven volgens relatie (2 - 34). De resultaten waren:

$$B_3 : \theta_D = 5.1 \text{ msec}$$

$$B_4 : \theta_D = 4.4 \text{ msec}$$

Deze tijden volgens Rouse stemmen goed overeen met de experimentele tijden. Dit zou er mogelijk op wijzen, dat wij hier te doen hebben met een zuiver deformatieverschijnsel. Dit is echter niet waar; men moet ook nog kijken naar de oriëntatie, zoals die theoretisch gegeven is door Scheraga (zie paragraaf 2.4). Door vergelijking van de experimentele met de theoretische curven van Scheraga kan men de rotatie diffusiecoëfficiënt D_0 bepalen.

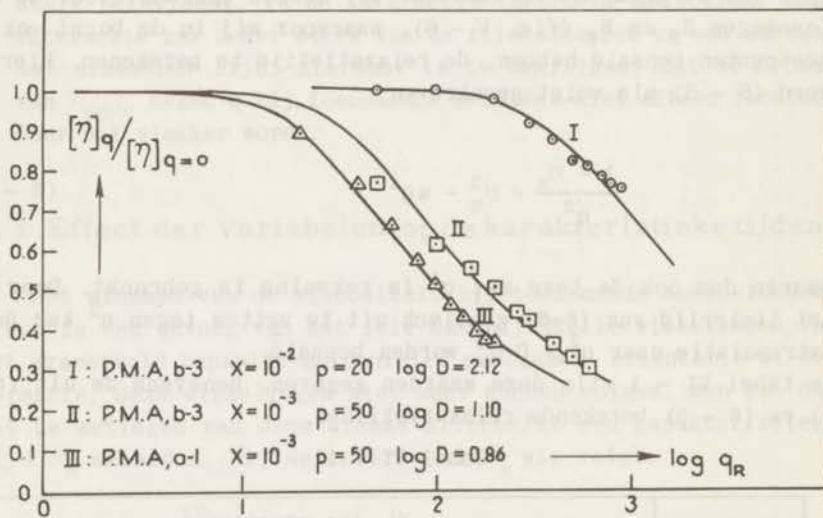


Fig. VI-4 Bepaling van de rotatie diffusie-coëfficiënt D . De getrokken curven zijn berekend uit de theoretische waarden van Scheraga voor een omwentelingsellipsoïde.

Aangezien wij voor deze vergelijking $[\eta]$ voor verschillende q -waarden nodig hebben, werd de berekening alleen uitgevoerd voor de zoutconcentraties 10^{-2} en 10^{-3} N, daar voor lagere zoutconcentraties extrapolatie naar $c = 0$ zeer dubieus wordt. Uit D_0 kan men dan de oriëntatie-relaxatietijd θ_0 volgens (2 - 25) berekenen.

In figuur VI - 4 is te zien, dat er een goede overeenkomst bestaat tussen de experimentele en de theoretische curve. In tabel VI - 2 zijn deze oriëntatie-relaxatietijden vermeld, benevens de tijden berekend volgens Rouse (zie formule 2 - 35) in de kolommen 6 en 7.

Tabel VI - 2

1 oplos- singen	2 fractie	3 zout	4 $[\eta]_0$ (dl/g)	5 D_0 (sec ⁻¹)	6 θ_0 (msec)	7 θ_D (msec)	8 θ (msec)
B	b - 3	10^{-2} N	47	132	1.3	2.8	0.9
A	b - 3	10^{-3} N	305	12.6	13.2	18.4	7.7
A	a - 1	10^{-3} N	393	7.2^5	23.0	23.7	11.7

Wanneer wij deze tabel nader beschouwen, dan zien wij, dat in de drie gevallen de oriëntatietijd kleiner is dan de eerste deformatietijd, hoewel beide van dezelfde orde van grootte zijn. Dit betekent, dat het molecule als een ellipsoïde mag worden opgevat, waarin tijdens het afschuifproces ook nog in belangrijke mate deformatie optreedt. In dat geval zou men de werkelijke moleculaire relaxatietijd θ kunnen berekenen uit (2 - 27) (zie kolom 8 van tabel VI - 2).

Wanneer wij deze tijd θ vergelijken met de door ons geïntroduceerde relaxatietijd θ_η dan moeten wij bedenken, dat θ is bepaald in het limietgeval van oneindige kleine polymeerconcentraties, terwijl θ_η direct uit de oplossingen is berekend; voor een vergelijking van beide tijden moet θ_η eveneens geëxtrapoleerd worden naar oneindige verdunning. Aangezien wij echter θ_η slechts voor twee oplossingen B_3 en B_4 binnen redelijke grenzen van nauwkeurigheid hebben kunnen berekenen, kunnen wij slechts lineaire extrapolatie van twee punten toepassen. Op deze wijze is gevonden voor de B-oplossingen:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \theta_\eta = 0.5 \text{ msec}$$

hetgeen goed overeenstemt met de overeenkomstige waarde van θ in kolom 8 van tabel VI - 2.

In tabel VI - 3 zijn de gegevens over de afmetingen van het molecuule verzameld. Het volume V is berekend volgens (2 - 24), de assen a en b van de ellips uit het volume V en de strekkingsgraad p.

Tabel VI - 3

fractie	zout	p	v (\AA^3)	a (\AA)	b (\AA)
b - 3	10^{-2} N	20	1.38×10^8	43.5	870
b - 3	10^{-3} N	50	2.98×10^8	30.6	1530
a - 1	10^{-3} N	50	5.22×10^8	36.8	1840

Uit deze tabel blijkt, dat het polymeer met het kleinste moleculairgewicht (fractie a - 1) het grootste volume inneemt. De oorzaak moet vermoedelijk gezocht worden in de bereiding van de polymeeroplossingen. De moederoplossing (dit is de oplossing waaruit de gemeten oplossingen zijn bereid) van de fracties hadden verschillende tijden van conditionering; voor fractie a - 1 was deze tijd ongeveer drie weken, voor fractie b - 3 vijf maanden. Waarschijnlijk zullen de moleculen van fractie a - 1 nog niet voldoende los van elkaar hebben gezeten, waardoor deze fractie zich heeft gedragen als een polymeer met een hoger moleculairgewicht.

Literatuur

1. F. Bueche, "Physical properties of polymers" (John Wiley & Sons, 1962)
2. R. Cerf, Fortschr. Hochpolym. Forsch. Bd 1 382 (1959)
3. H.W. Zweegman, dissertatie, Leiden (1958)
4. D.T.F. Pals, dissertatie, Groningen (1952)
5. H. Fujita en T. Homma, J. Polymer Sci., 15 277 (1955)

SUMMARY

This thesis deals with investigation of the non-Newtonian viscosity behaviour of neutralized, diluted aqueous solutions of poly (methacrylic acid). Polymers of a molecular weight 10^5 , 1.68×10^6 and 2.75×10^6 were prepared, fractionated and characterized for this study. Details about the preparation are reported in chapter III. The viscometric studies were conducted with two types of viscometers, a capillary type of the Ubbelohde design and a rotating cylinder type (Couette); the Ubbelohde viscometer was modified so that the flow time could be measured under pressures from 0 to 70 cm H_2O , causing a change in the velocity-gradient from about 50 to 1300 sec^{-1} .

The Couette-type viscometer, manufactured by "Polarad Electronics Corporation, U.S.A.", was used for investigating viscosities at very small velocity-gradients (0.2 to 50 sec^{-1}). The details about the equipment are reported in chapter IV.

Viscosity measurements were performed on neutralized solutions of poly (methacrylic acid). The main parameters studied were:

- a) concentration of polymer (c)
(c) ranging from 0.06 g/100 ml to 0.5 g/100 ml.
- b) concentration of added salt (x)
(x) ranging from 10^{-2} to 10^{-4} molar KCl,
- c) velocity-gradient (q)
(q) ranging from 0.5 to 1300 sec^{-1} .

This detailed data are given in chapter V.

From this study we concluded that:

1) Correlation between the different types of viscometers was very satisfactory. With (q) ranging from 0.5 to 2 sec^{-1} , the specific viscosity η_{sp} given by the Couette and an Ubbelohde with a capillary of 5 meters length agreed within 1%. Velocity-gradients from 300 to 1300 sec^{-1} were measured in the Ubbelohde viscometer with short capillaries (10 cm).

With velocity-gradients in the neighborhood to 100 sec^{-1} the specific viscosity decreases, causing a change in slope. In this

q-range, using a Ubbelohde with a capillary length of 50 cm, the specific viscosity data fit on the plot with joins the previous two sets of data.

This correlation was further substantiated by comparing the steady state viscosity, obtained in our equipment with the measurements on the same solution in the oscillating visco-elastometer of Duiser.

2) The intrinsic viscosity $[\eta]$ at zero polymer concentration for our system is best determined by extrapolation from constant salt concentration (x) in spite of the appearance of electro-viscous effects. Another method, which was tried, but was not applicable was the iso-ionic extrapolation to zero concentration (c), according to Pals and Hermans, using

$$x_0 = x + 10 \text{ acm} \quad (1)$$

where x_0 is the total ionic strength, a a numerical parameter dependent on the activity of the carboxylic ions, and m the reciprocal molecular weight of the monomeric group.

3) The experimental molecular relaxation time (θ_η) for our system at zero concentration (c) agrees in order of magnitude (10^{-3} sec for $M_v = 2.75 \times 10^6$ and $x = 10^{-2}$ molar) with the theoretical relaxation time (θ) with the relation

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{\theta_0} + \frac{1}{\theta_d} \quad (2)$$

In this formula (θ_0) is the orientation relaxation time determined by Scheraga's method and (θ_d) is the first deformation relaxation time of Rouse.

The molecular relaxation time (θ_η) was determined using the following equation:

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_q = \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{q=0} \left[1 - \theta_\eta^2 q^2 \right] \quad (3)$$

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

oktober 1949: Inschrijving aan de Rijksuniversiteit te Leiden na aflegging van het eindexamen aan de Gemeentelijke H.B.S. te Leiden (thans Rembrandt Lyceum).

december 1953: Candidaatsexamen scheikunde en natuurkunde met wiskunde.

april 1957: Doctoraalexamen scheikunde; de studie voor dit examen geschiedde onder leiding van de hoogleraren Dr. J. J. Hermans, Dr. L. J. Oosterhoff en Dr. E. Havinga.

Na het vervullen van mijn militaire dienstplicht werd in april 1959 onder leiding van Prof. Dr. A. J. Staverman een aanvang gemaakt met het onderzoek, waarvan de resultaten beschreven zijn in dit proefschrift.

Vanaf september 1954 ben ik met onderbreking van ruim een jaar als assistent en sedert januari 1961 als hoofdassistent verbonden aan het Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie te Leiden. In 1955 werd mij een studietoelage verleend uit het Franchimont Fonds.

Allen, die op enigerlei wijze hebben bijgedragen aan de totstandkoming van dit proefschrift, ben ik zeer erkentelijk, waarbij ik in het bijzonder mag noemen de heren Drs. D. A. de Bie en J. M. v. d. Linden voor hun medewerking bij het uitvoeren der experimenten en Drs. J. L. den Otter voor de theoretische discussies, die wij hebben gevoerd.

STELLINGEN

- 1 De Wames en Lehman zijn uitgegaan van door Bueche in zijn theorie over het visco-elastisch gedrag verkeerd gegeven grenswaarden; hierdoor is hun correctie op deze theorie onjuist.

R.E. de Wames and G.W. Lehman - J. Polymer Sci., Part B. Polymer Letters, 2 609 (1964)
F. Bueche - J. Chem. Phys., 22 603 (1954)

- 2 De proefnemingen van Vrancken, Smid en Szwarc inzake de anionische polymerisatie van α -methyl-styreen tonen niet voldoende aan, dat het zuivere tetrameer het uitgangspunt is geweest.

A. Vrancken, J. Smid and M. Szwarc - J. Am. Chem. Soc. 83 2772 (1961)

- 3 Ten onrechte nemen Eliassaf en Silberberg aan, dat de door hen bepaalde schuifmoduli onafhankelijk zouden zijn van de frequentie; het is daarom te betreuren, dat zij deze bij hun waarnemingen niet hebben vermeld.

J. Eliassaf and A. Silberberg, - Polymer 3 555 (1962)

- 4 Bij de berekening van het dipoolmoment van poly(oxy-aethyleenglycol) hebben Marchal en Benoit en ook Magnasco e.a. een parameter ingevoerd voor de beperking van de vrije draaibaarheid der elementaire dipolen. Op grond van de door hen verstrekte gegevens is echter niet uit te maken of hun resultaten inderdaad met deze parameter mogen worden geïnterpreteerd.

J. Marchal et H. Benoit - J. Chim. Physique 52 818 (1955)
V. Magnasco, G. Dellepiane, C. Rossi - Makromol. Chem. 65 16 (1963)

- 5 Het verband, dat door Gardon en Mason wordt gelegd tussen de door hen ingevoerde partitiecöefficient en de reflectiecöefficient van Staverman is niet algemeen geldig.

J.L. Gardon and S.G. Mason - J. Polymer Sci. 26 255 (1957)
A.J. Staverman - Rec. Trav. Chim. 70 344 (1951), 71 623 (1952)

- 6 De vermelding van Horne en Wildy dat het eiwit van Turnip Yellow Mosaic Virus uit 160 subeenheden is opgebouwd, getuigt van een eenzijdige beschouwing van de gegevens uit de literatuur.

R.W. Horne and P. Wildy - Adv. Virus Research
10 101 (1963)
D.L.D. Caspar and A. Klug - Cold Spring Harbor
Symp. Quant. Biol. 27 1 (1962)

- 7 Bij de variatie-iteratie methode van Goldhammer en Feenberg wordt de golffunctie gevonden met een n^{de} -orde storingsrekening van Brillouin en Wigner, voorzien van parameters en de energie geminimaliseerd als functie van deze parameters.

Uit de argumenten die Kumar gebruikt bij de beschouwing van een speciale benadering volgt niet zonder meer dat de energie behorende bij de storingsrekening van Brillouin en Wigner hoger ligt dan die van de variatie-iteratie methode.

K. Kumar - "Perturbation theory and the nuclear many-body problem" (North-Holland publishing co. - Amsterdam 1962) p 14-17

- 8 De verklaring die Seakins geeft voor het ontstaan van HCl bij de oxidatie van propaangas in aanwezigheid van chloroform bij 290° C, is niet voldoende geargumenteed.

M. Seakins - Proc. Roy. Soc. L. ser. A. 274
413 (1963)

- 9 De bepaling van de moleculaire afmetingen van polymeren van θ -mengsels door Elias en Etter met behulp van lichtverstrooiingsmetingen heeft het bezwaar, dat het verstrooiende deeltje een andere brekingsindex kan hebben, dan op grond van de gemiddelde $\frac{\partial n}{\partial c}$ van de oplossing wordt aangenomen.

H.G. Elias und O. Etter - Makromol. Chem. 66
56 (1963)

