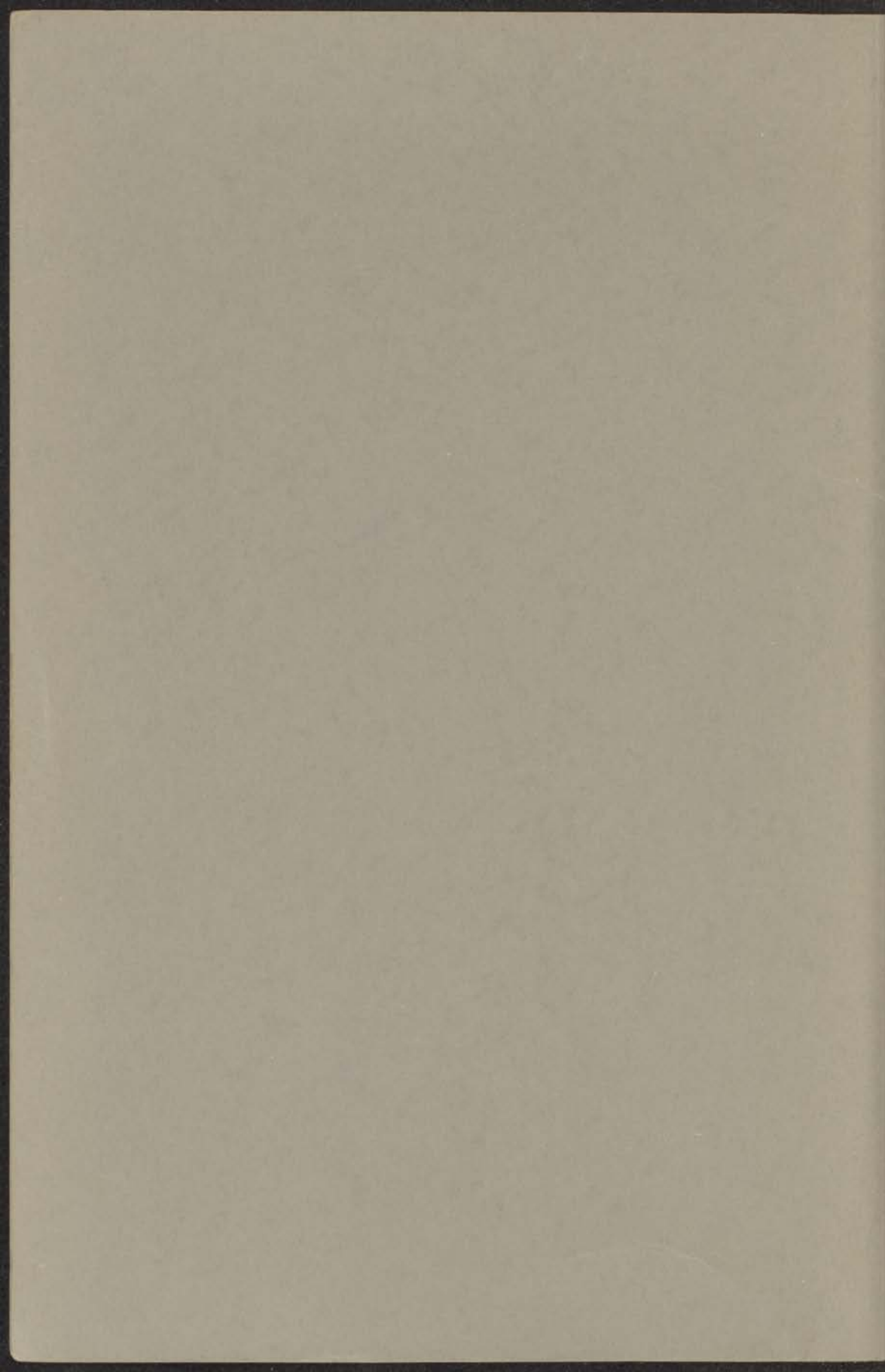


14 T
55

PRECISIE-VISCOSIMETRIE VAN
VERDUNDE OPLOSSINGEN VAN
POLYVINYLACETAAT

C. A. F. TULINMAN



PRECISIE-VISCOSIMETRIE VAN
VERDUNDE OPLOSSINGEN VAN
POLYVINYLACETAAT

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJSUNIVERSITEIT TE LEIDEN,
OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS
DR. P. A. H. DE BOER, HOOGLERAAR IN DE
FACULTEIT DER GODGELEERDHEID,
TEGENDE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT
DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP
WOENSDAG 19 SEPTEMBER 1956
TE 16 UUR

DOOR

CORNELIS ADRIANUS FRANCISCUS TUIJNMAN
GEBOREN TE DEN HAAG IN 1928

Promotor: Prof. Dr. J. J. Hermans

De afzender is voor de inhoud van dit boek aansprakelijk.

M. J. Zwanenburg, voor de redactie van de afzender van dit boek, is aansprakelijk voor de inhoud van dit boek.

E. J. van der Vliet, voor de afzender van dit boek, is aansprakelijk voor de inhoud van dit boek.

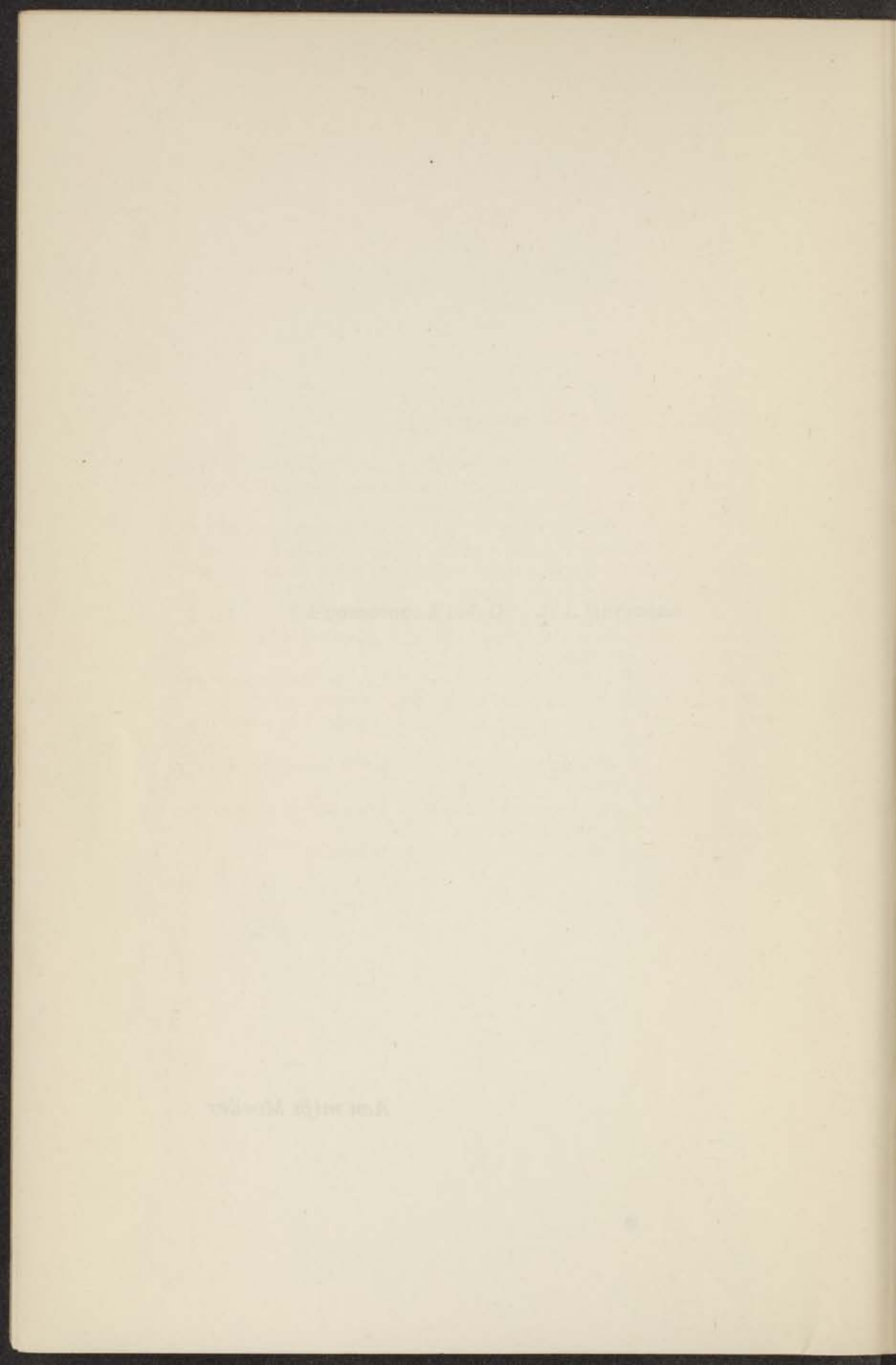
J. J. van der Vliet, voor de afzender van dit boek, is aansprakelijk voor de inhoud van dit boek.

M. J. Zwanenburg, voor de afzender van dit boek, is aansprakelijk voor de inhoud van dit boek.

E. J. van der Vliet, voor de afzender van dit boek, is aansprakelijk voor de inhoud van dit boek.

J. J. van der Vliet, voor de afzender van dit boek, is aansprakelijk voor de inhoud van dit boek.

Aan mijn Moeder



De auteur is veel dank verschuldigd aan:

H.W. Zweegman, voor de prettige samenwerking en grote steun, die hij bij alle in hoofdstuk III beschreven metingen van hem mocht ondervinden;

F.F. Bos, voor zijn suggesties, die hebben geleid tot het tot stand komen van de verbeteringen in de frequentie-deeltrap, D.P.M. Rietdijk voor zijn hulp bij het aanbrengen van deze verbeteringen;

Mej. J. ten Kate, voor het uitvoeren van de in III.2 besproken adsorbtieproeven, M.E. Kronenberg voor zijn inleidend werk daartoe;

W. Dorst voor zijn medewerking bij vele metingen en bij het berekenen van de correctieconstanten;

H.G. van Brummen voor de hulp bij de verbetering van het filmbeeld;

Mevr. J.A.M. Tuijnman-Vester voor de keurige wijze waarop zij het typewerk verzorgde;

Het personeel van het laboratorium voor de technische bijstand gedurende het onderzoek;

L. van Tol voor de uitvoering der tekeningen.

De inhoud is veel meer uitgebreid aan.

H. W. Zwierman voor de heer J. van der Meulen
groote eeren, die hij bij alle de heer J. van der Meulen
overloopen van hem heeft mede te deelen.
P. W. Hout voor zijn suggestie, die het is geliefd tot
dat het staat onder de verduidelijking in de kroon.
De heer J. van der Meulen voor zijn hulp bij het aan-
brengen van een verduidelijking.
Mr. J. van der Meulen voor het afnemen van de in III. 2
bevestigde afschrijver, M. E. Krommbeek voor
zijn inzicht over de zaak.
W. Groot voor zijn medewerking bij vele zaken en
bij het bepalen van de correctie van de tekst.
H. D. van der Meulen voor de hulp bij de verduidelij-
king van de afbeelding.
Mr. J. A. M. Tolman-Van der Meulen voor de kennis van
zaken bij het fysieke onderzoek.
Het proces van het laboratorium voor de technische
afdeling getuigenis dat onderzoek.
I. van der Meulen de aflevering der tekeningen.

INHOUD

INLEIDING	9
I. DE VISCOSITEIT VAN VERDUNDE POLYMEER- OPLOSSINGEN	10
1. Niet-Newtonse stroming	10
2. Theoretisch verband tussen het grensviscositeitsgetal en de snelheidsgradiënt	14
3. Bepaling van het grensviscositeitsgetal en de verhouding $[\eta]_q / [\eta]_{q=0}$	18
II. FOUTENBRONNEN IN DE CAPILLAIRVISCOSI- METRIE	21
1. Discussie van de invloed van een aantal factoren op de druk en/of uitlooptijd	21
2. Bepaling van de correctie-constanten	31
III. METINGEN AAN POLYVINYLACETAAT IN TOLUEEN	34
1. Precisieapparatuur	34
A. Kwaliteit filmbeeld	34
B. Thermostaat	36
C. Manostaat	40
D. Synchronieklok	42
E. Viscosimeters	44
2. Oplossingen	45
3. Experimentele resultaten en discussie	50
4. Conclusies	60
SUMMARY	62
LITERATUUR	64

INHOUD

VERHOUD

1	DE VERBODEN VAN VERBODEN POLYMEREN
10	1.1. VERBODEN
12	1.2. VERBODEN VERBODEN
13	1.3. VERBODEN VERBODEN
14	1.4. VERBODEN VERBODEN
15	1.5. VERBODEN VERBODEN
16	1.6. VERBODEN VERBODEN
17	1.7. VERBODEN VERBODEN
18	1.8. VERBODEN VERBODEN
19	1.9. VERBODEN VERBODEN
20	1.10. VERBODEN VERBODEN
21	1.11. VERBODEN VERBODEN
22	1.12. VERBODEN VERBODEN
23	1.13. VERBODEN VERBODEN
24	1.14. VERBODEN VERBODEN
25	1.15. VERBODEN VERBODEN
26	1.16. VERBODEN VERBODEN
27	1.17. VERBODEN VERBODEN
28	1.18. VERBODEN VERBODEN
29	1.19. VERBODEN VERBODEN
30	1.20. VERBODEN VERBODEN
31	1.21. VERBODEN VERBODEN
32	1.22. VERBODEN VERBODEN
33	1.23. VERBODEN VERBODEN
34	1.24. VERBODEN VERBODEN
35	1.25. VERBODEN VERBODEN
36	1.26. VERBODEN VERBODEN
37	1.27. VERBODEN VERBODEN
38	1.28. VERBODEN VERBODEN
39	1.29. VERBODEN VERBODEN
40	1.30. VERBODEN VERBODEN
41	1.31. VERBODEN VERBODEN
42	1.32. VERBODEN VERBODEN
43	1.33. VERBODEN VERBODEN
44	1.34. VERBODEN VERBODEN
45	1.35. VERBODEN VERBODEN
46	1.36. VERBODEN VERBODEN
47	1.37. VERBODEN VERBODEN
48	1.38. VERBODEN VERBODEN
49	1.39. VERBODEN VERBODEN
50	1.40. VERBODEN VERBODEN
51	1.41. VERBODEN VERBODEN
52	1.42. VERBODEN VERBODEN
53	1.43. VERBODEN VERBODEN
54	1.44. VERBODEN VERBODEN
55	1.45. VERBODEN VERBODEN
56	1.46. VERBODEN VERBODEN
57	1.47. VERBODEN VERBODEN
58	1.48. VERBODEN VERBODEN
59	1.49. VERBODEN VERBODEN
60	1.50. VERBODEN VERBODEN
61	1.51. VERBODEN VERBODEN
62	1.52. VERBODEN VERBODEN
63	1.53. VERBODEN VERBODEN
64	1.54. VERBODEN VERBODEN
65	1.55. VERBODEN VERBODEN
66	1.56. VERBODEN VERBODEN
67	1.57. VERBODEN VERBODEN
68	1.58. VERBODEN VERBODEN
69	1.59. VERBODEN VERBODEN
70	1.60. VERBODEN VERBODEN
71	1.61. VERBODEN VERBODEN
72	1.62. VERBODEN VERBODEN
73	1.63. VERBODEN VERBODEN
74	1.64. VERBODEN VERBODEN
75	1.65. VERBODEN VERBODEN
76	1.66. VERBODEN VERBODEN
77	1.67. VERBODEN VERBODEN
78	1.68. VERBODEN VERBODEN
79	1.69. VERBODEN VERBODEN
80	1.70. VERBODEN VERBODEN
81	1.71. VERBODEN VERBODEN
82	1.72. VERBODEN VERBODEN
83	1.73. VERBODEN VERBODEN
84	1.74. VERBODEN VERBODEN
85	1.75. VERBODEN VERBODEN
86	1.76. VERBODEN VERBODEN
87	1.77. VERBODEN VERBODEN
88	1.78. VERBODEN VERBODEN
89	1.79. VERBODEN VERBODEN
90	1.80. VERBODEN VERBODEN
91	1.81. VERBODEN VERBODEN
92	1.82. VERBODEN VERBODEN
93	1.83. VERBODEN VERBODEN
94	1.84. VERBODEN VERBODEN
95	1.85. VERBODEN VERBODEN
96	1.86. VERBODEN VERBODEN
97	1.87. VERBODEN VERBODEN
98	1.88. VERBODEN VERBODEN
99	1.89. VERBODEN VERBODEN
100	1.90. VERBODEN VERBODEN

INLEIDING

De grote bijdrage van macromoleculen tot de viscositeit van een oplossing daarvan, is reeds van oudsher als middel gebruikt om gegevens te verkrijgen over de moleculaire toestand van de opgeloste stof. In verband hiermede is een nauwkeurige bepaling van het grensviscositeitsgetal van groot belang, evenals de kennis van de afhankelijkheid van dit getal van de in de vloeistof aanwezige snelheidsgradiënt. Dit geeft ons een uitspraak over de vraag of we het niet-Newtons gedrag moeten beschouwen als een eigenschap van het enkele molecuul of van wisselwerking tussen de moleculen onderling. Het grensviscositeitsgetal is als volgt gedefinieerd:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$$

Hierin stelt η_{sp} de „specifieke viscositeit“ voor, η de viscositeit van de oplossing, η_0 die van het oplosmiddel en c de concentratie van de opgeloste stof. $[\eta]$ wordt verkregen door extrapolatie van de curve η_{sp}/c versus c naar $c=0$. Recente onderzoeken op dit gebied trekken de algemeen gebruikelijke aanname in twijfel, dat voor ongeladen polymeren en kleine waarden van c deze curve door een rechte kan worden voorgesteld. Voor betrouwbare extrapolatie is het daarom noodzakelijk nauwkeurige viscositeitsmetingen te verrichten in zeer verdunde oplossingen. Ook voor het niet-Newtons gedrag zijn nauwkeurige metingen in sterk verdunde oplossingen bij kleine gradiënten van belang. De in dit onderzoek beschreven metingen werden daarom in dit gebied uitgevoerd met behulp van een speciale apparatuur welke ons in vele gevallen in staat stelde uitlooptijden te bepalen met een nauwkeurigheid van 0.005%.

Hoofdstuk I

DE VISCOSITEIT VAN VERDUNDE POLYMEEROPLOSSINGEN

1. Niet Newtonse stroming

Een Newtonse vloeistof voldoet aan de betrekking:

$$-\tau = \eta dU/dr \quad (1)$$

waarin τ de schuifspanning, dU/dr de snelheidsgradiënt in de vloeistof en η de viscositeitscoëfficiënt voorstelt. Bij stroming door een capillair is U de snelheid van de vloeistof op een afstand r van de as van de capillair.

Wegens $\pi r^2 p - \tau 2 \pi r L = 0$, is nu de schuifspanning:

$$\tau = pr/2L \quad (2)$$

Hierin is p het drukverval in de capillair en L de lengte van de capillair. Maken we gebruik van de grensvoorwaarde $U_R = 0$, dan geeft combinatie van (1) en (2) na integratie de snelheidsverdeling in de vloeistof:

$$U = (p/4\eta L) (R^2 - r^2) \quad (3)$$

R is de straal van de capillair. Het volume Q dat per tijdseenheid door een doorsnede stroomt is:

$$Q = 2 \pi \int_0^R dr r U = \pi R^4 p / (8\eta L) \quad (4)$$

Dit is de vergelijking van Poiseuille.

Suspensies en oplossingen van kolloïden en ook macromoleculaire oplossingen vertonen stromingseigenschappen, welke afwijken van de door (1) uitgedrukte lineaire samenhang tussen schuifspanning en snelheidsgradiënt. We spreken daarom van „niet-Newtonse stroming“ of op voorstel van Ostwald 1) ook wel van „Structuurviscositeit“. Rond 1900 2) werden reeds de eerste onderzoeken over dit verschijnsel verricht. Bingham³⁾ (1919) trachtte het afwijkende gedrag te verklaren door aan de

vloeistof elastische eigenschappen toe te kennen; het moest mogelijk zijn een zekere schuifspanning op de vloeistof uit te oefenen, zonder dat deze stroming ten gevolge zou hebben: „Bingham body“.

Vergelijking (1) wordt nu:

$$\tau = \vartheta + \eta \, dU/dr \quad (1a)$$

ϑ is de grenswaarde van de schuifspanning waarbij nog stroming kan optreden: „Yield Value“. Voor een aantal anorganische solen kon het hydrodynamische gedrag volgens (1a) worden beschreven ⁴⁾, voor polymeeroplossingen echter niet.

Weissenberg ⁵⁾ beschouwde dU/dr als een onbekende functie van τ :

$$dU/dr = -q = -f(\tau) \quad (5)$$

η zal dus ook een functie van τ zijn.

Het per tijdseenheid doorgestroomde volume wordt:

$$Q = 2\pi \int_0^R dr \, Ur = \pi [Ur^2]_0^R - \pi \int_0^R dr \, r^2 \cdot \underline{dU/dr}$$

of, door toepassing van (2) en (5):

$$Q = (\pi R^3 / \tau_R^3) \int_0^{\tau_R} d\tau \, \tau^2 f(\tau) \quad (4a)$$

waarin $\tau_R = R\rho/2L$. Nu voeren we in $F(\tau_R)$ gedefinieerd door:

$$F(\tau_R) = (1/2\tau_R^3) \int_0^{\tau_R} d\tau \, \tau^2 f(\tau) \quad (6)$$

In deze vergelijking kunnen we $F = Q/2\pi R^3$ in principe experimenteel bepalen. Differentiatie van (6) naar τ_R geeft:

$$\frac{dF(\tau_R)}{d\tau_R} = \frac{f(\tau_R)}{2\tau_R} - \frac{3}{\tau_R} F(\tau_R)$$

of

$$f(\tau_R) = 6F(\tau_R) + 2\tau_R F'(\tau_R) \quad (7)$$

als rekenvoorschrift om $f(\tau_R)$ uit de kennis van $F(\tau_R)$ te

kunnen berekenen. Volgens verg. (6) moet het mogelijk zijn $Q/2\pi R^3$ uit te drukken als functie van $\tau_R = pR/2L$.

Rabinowitsch ⁶⁾ (1929) bepaalde de doorstromingsnelheid van een nitrocelluloseoplossing als functie van de druk en als functie van de lengte en de straal van de capillair. Hij toonde als eerste aan, dat de curven verkregen door uitzetten van Q/R^3 tegen $Rp/2L$ binnen de experimentele foutengrenzen samenvielen. Saal en Koens ⁷⁾ definieerden een schijnbare vloeibaarheid

$$\varphi_a = 8LQ/\pi R^4 p = 1/\eta^* \quad (8)$$

In het geval van Newtonse stroming is deze identiek met de ware vloeibaarheid. De vloeibaarheid is de reciproke van de viscositeitscoëfficiënt.

Substitutie van (4a) in (8) geeft:

$$\varphi_a = (4/\tau_R^4) \int_0^{\tau_R} d\tau \tau^2 f(\tau) \quad (9)$$

Ook voor deze aan (6) identieke vergelijking moet gelden dat φ_a tegen τ_R uitgezet voor verschillende viscosimeters één enkele curve zal geven. Op analoge wijze als boven valt af te leiden:

$$\frac{f(\tau_R)}{\tau_R} = \varphi_a \left(1 + \frac{1}{4} \frac{d \log \varphi_a}{d \log \tau_R} \right) \quad (10)$$

Bij niet-Newtonse viscositeit moet de verhouding tussen schuifspanning en snelheidsgradiënt, schijnbare viscositeit of ook wel kortweg viscositeit genaamd, dus als een of andere functie van de gradiënt beschouwd worden. Ter karakterisering van niet-Newtonse vloeistoffen hebben vele onderzoekers zich bezig gehouden met het bepalen van stromingscurven, welke het verband aangeven tussen gradiënt en schuifspanning. Een aantal vond een lineair verband tussen beide grootheden bij uitzetten in logaritmische schaal, anderen vonden een niet-logaritmische samenhang. In het eerste geval is de stromingsvergelijking voor te stellen door de machtsfunctie ^{1, 8-13)}.

$$f(\tau) = K\tau^N \quad (11)$$

N en K zijn afhankelijk van moleculair gewicht en concentratie. K neemt af en N neemt toe met toenemende concentratie; voor Newtonse stroming geldt: N = 1 en K = 1/η. De betrekking (11) geldt voor een groot concen-

tratiegebied; ook in verdunde oplossingen kan niet-Newtonsgedrag optreden. Het is echter niet waarschijnlijk dat de vergelijking voor het hele gebied van q geldt, met name worden de gegevens voor lage gradiënten minder nauwkeurig. Voor hoge q waarden kan temperatuurverhoging optreden en stelt turbulentie een grens aan het meetbereik. Onderzoekingen 11) aan waterige latexoplossingen toonden aan dat voor hogere concentraties verschillende exponentiële stromingsvergelijkingen gebruikt moeten worden bij hoge resp. lage schuifspanningen.

Experimenteel bepaalt men $F(\tau_R) = Q/2\pi R^3$ en zet daarna $\log F(\tau_R)$ uit tegen $\log \tau$; door grafische analyse vindt men hieruit de functie $F(\tau_R)$. Sommigen zetten het zogenaamde gereduceerde volume $4Q/\pi R^3$ uit tegen τ , anderen bepalen de helling van de grafiek $\log \varphi_a$ tegen $\log \tau_R$; voor Newtonse vloeistoffen is deze helling nul.

De niet-lineaire groep kan enerzijds worden voorgesteld door ^{6, 14-20};

$$f(\tau) = A\tau + B\tau^2 + C\tau^3 + \dots \quad (12)$$

anderzijds door ²¹⁻²⁴):

$$f(\tau) = \alpha\tau + \beta\tau^3 + \gamma\tau^5 + \dots \quad (13)$$

Ook hier is het duidelijk dat de formules slechts voor een beperkt q -gebied gelden en wel voor kleine waarden van q . Op theoretische gronden zal men de oneven functie (13) verwachten: bij omkering van de werkingsrichting van τ moet immers de gradiënt eveneens van teken veranderen. We moeten waarschijnlijk de tweede macht in (12) als „schijnbaar” beschouwen, d. w. z. de door (13) uitgedrukte kromming van de functie $\eta(q)$ uitgezet tegen q , treedt eerst op bij kleinere waarden van q dan door auteurs ¹⁴⁻²⁰) toegepast. De nauwkeurige extrapolatie naar $q=0$ is moeilijk, van het grootste belang is daarom goede metingen te verrichten bij lage gradiënten.

Philippoff ²⁵) verzamelde een aantal metingen aan uiteenlopende systemen en kwam tot de conclusie, dat het totale verloop van de q - τ kromme S-vormig moest zijn; ook anderen ^{1, 26}) pleitten voor deze vorm van de curve. De beschreven vergelijkingen moeten we als bepaalde gedeelten van de S-kromme beschouwen. η blijkt in vele gevallen redelijk goed te kunnen worden voorgesteld door een vergelijking van de vorm:

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) / (1 + \tau^2 \dot{\gamma}^2)$$

waarin η_0 , η_{∞} en γ constanten zijn.

De vraag of ook het grensviscositeitsgetal gradiënt afhankelijk is, is van belang omdat zij een uitspraak geeft over het al of niet star zijn van de moleculen. Volgens de theorie zal een volkomen flexibel molecuul zich in oplossing Newtons gedragen (zie par. 2). Verder moet de viscositeitsbijdrage van een niet volkomen flexibel molecuul een afhankelijkheid van het snelheidsverval geven, overeenkomend met de in (13) uitgedrukte samenhang tussen q en τ .

2. Theoretisch verband tussen het grensviscositeitsgetal en de snelheidsgradient

We beschouwen een molecuul bestaande uit een groot aantal atomen of atoomgroepen, welke als een keten verbonden zijn. In een oplosmiddel nemen deze moleculen de vorm aan van een statistisch kluwen. Voor het beschrijven van het gedrag van het molecuul in oplossing voeren we in de vector h , waarvan de grootte de afstand tussen het begin- en eindpunt van de keten aangeeft en de richting in een coördinatensysteem is vastgelegd. Vectoren zullen door cursieve letters worden aangeduid.

De waarde van de specifieke viscositeit van een oplossing van ketenmoleculen, waarin men een snelheidsgradiënt q onderhoudt, wordt door een aantal voor het molecuul karakteristieke grootheden bepaald, zoals de hydrodynamische lengte van het molecuul, de middelwaarde $\langle h^2 \rangle$ van het kwadraat van de afstand h , en de vormweerstand van de keten. De hydrodynamische lengte is voor een volledig doorspoeld kluwen praktisch gelijk aan de lengte van de gestrekt-gedachte keten. De vormweerstand bepaalt de grootte van de kracht K_1 , waarmee het molecuul zich verzet tegen een relatieve beweging van het eindpunt ten opzichte van het beginpunt in de richting van h . Dit wordt uitgedrukt door:

$$K_1 = - B dh/dt \quad (14)$$

B is de vormweerstandscoefficiënt, ook wel coëfficiënt van de „inwendige” viscositeit genaamd. De mechanische energie die in een stromende vloeistof per cm^3 en per seconde in warmte wordt omgezet is gelijk aan:

$E = \eta q^2$. Wanneer de vloeistof bestaat uit een verdunde oplossing van ketenmoleculen met een bepaalde vormweerstand, is deze warmteontwikkeling gelijk aan het aandeel van het oplosmiddel: $E_1 = \eta_0 q^2$ plus de bijdrage E_2 van de in 1 cm^3 opgeloste moleculen. In E_2 dient te worden opgenomen de arbeid die per tijdseenheid moet worden verricht tegen de kracht K_1 wanneer h met eindige snelheid toeneemt; Uit $E = E_1 + E_2$ leiden we af:

$$\eta_{sp} = E_2 / \eta_0 q^2$$

Voor de berekening van E_2 is de kennis noodzakelijk van de verdelingsfunctie $\Psi(x, y, z)$, die het aantal eindpunten dG bepaalt, welke zich bevinden in het volumeëlementje $d\tau = dx dy dz$, wanneer we de beginpunten in de oorsprong plaatsen. Het relatieve belang van de vormweerstand wordt gekarakteriseerd door de verhouding van de diffusieconstanten voor de radiale en tangentiële verplaatsing van de vrije einden ten opzichte van elkaar:

$$D_t = kT / \eta_0 W; D_r = kT / (\eta_0 W + B)$$

$\eta_0 W$ is de weerstand welke het toestandspunt ondervindt als het met snelheid 1 beweegt.

$$D_t / D_r = 1 + (B / \eta_0 W)$$

De beweging van de eindpunten in tangentiële richting wordt niet beïnvloed door de vormweerstand; zij komt tot stand door de component van de diffusie in die richting: $(j_D)_t = (-D_t \text{ grad } \Psi)_t$ en de tangentiële component van de stroming, veroorzaakt door de door de vloeistof uitgeoefende wrijvingskrachten: $(j_S)_t = \Psi v_t$; v_t stelt de snelheid van de punten voor, in tangentiële richting, wanneer alleen deze krachten uitgeoefend werden. Voor de tangentiële beweging geldt nu:

$$j_t = (j_D + j_S)_t$$

Bevinden de eindpunten zich op een afstand h van elkaar dan werkt er in de richting h een kracht: $K_2 = - (3 kT / h_0^2) h$ welke veroorzaakt wordt door de Brownse beweging van de keten zelf. h_0^2 is de middelwaarde van het kwadraat van de eindpuntsafstand, wanneer de vloeistof in rust is. Onder invloed van deze kracht, de vormingsweerstand en het stromende oplosmiddel komt de relatieve snelheid $(v_r - dh/dt)$ ten opzichte van de vloeistof tot stand. De totale radiale beweging wordt nu gegeven door:

$$j_r = (j_D + j_s)_r = -D_r(\text{grad } \Psi)_r + \Psi dh/dt$$

De betrekking: $dh/dt = v_r D_r/D_t - 3 D_r h/h_0^2$, wordt afgeleid uit de conditie dat versnellingen mogen worden verwaarloosd, zodat de algebraïsche som van alle op het eindpunt werkende krachten nul is. In de stationaire toestand moet gelden:

$$\text{div } j = 0$$

hetgeen de differentiaalvergelijking levert voor de verdelingsfunctie Ψ . Een oplossing hiervan kan slechts worden gegeven voor het geval waarin de gradiënt klein is of voor de beide grensgevallen $B=0$ of $B=\infty$, waarin de moleculen volkomen flexibel resp. volkomen star zijn.

Kuhn en Kuhn²⁷) beschouwden het twee-dimensionale geval van de beweging in een vlak X-Z, loodrecht op de rotatie as Y van de keten. De vloeistof stroomt in de Z richting; de snelheidsgradiënt ligt in de X richting: $v = q x$. Zij berekenden voor de bijdrage van de ketenmoleculen:

$$E_2 = (\eta_0 q^2 \lambda L/2) \int_{\vartheta=0}^{2\pi} \int_{h=0}^{\infty} dh d\vartheta \sigma h \left\{ (h^2/4) [1 - D_r/D_t] \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta + (1/64) \alpha^2 [(\partial \ln \sigma / h \partial \vartheta)^2 + (D_r/D_t) (\partial \ln \sigma / \partial h + 2h/h_0^2)^2] \right\} \quad (15)$$

λ stelt een numerieke factor voor; L is de hydrodynamische lengte; $\alpha = q/16D_t$; ϑ is de hoek tussen de vector h en de Z-as; $\sigma(h, \vartheta)$ stelt de verdelingsfunctie voor het tweedimensionale geval voor. Substitutie van de uitdrukkingen voor σ , berekend voor bovengenoemde gevallen, geeft na uitvoering der integratie en deling door $\eta_0 q^2$ de volgende resultaten:

a) Kleine waarden van q ; willekeurige waarde van de vormweerstand:

$$\eta_{sp} = \lambda L G h_0^2 / 32 \quad (16)$$

De specifieke viscositeit is volgens dit resultaat onafhankelijk van B , hetgeen verklaard wordt door het feit dat de verdelingsfunctie bij kleine waarden van q uit die voor $q = 0$ ontstaat, zonder dat de afzonderlijke moleculen hun h -waarde veranderen.

b) Verwaarloosbare vormweerstand: $D_t = D_r$; willekeurige waarde van q :

De specifieke viscositeit kan ook nu worden voorgesteld door vergelijking (16), waaruit volgt dat er voor een volkomen elastisch molecuul geen afhankelijkheid is van de snelheidsgradiënt.

c) Grote vormweerstand: $D_t \gg D_r$; niet te grote waarden van q . Nu geldt:

$$\eta_{sp} = (\lambda L G h_0^2 / 32) [1 - 2(\alpha h_0^2)^2 + (473/16)(\alpha h_0^2)^4 - \dots] \quad (17)$$

Daar α evenredig is met q , zien we dat voor een verdunde oplossing van dergelijke moleculen η_{sp} met toenemende waarden van q afneemt. Vergelijking (17) is in overeenstemming met het experimenteel gevonden verband (13). De vergelijking is afgeleid uit het hydrodynamische gedrag van het enkele molecuul. De oplossingen moeten dus, wil (17) gelden, zodanig verdund zijn, dat men de wisselwerking tussen de ketenmoleculen mag verwaarlozen. Het grensviscositeitsgetal is als volgt gedefinieerd:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / c$$

Uitzetten van $[\eta]$ tegen q voor een stof met bepaalde eindige vormweerstand zal dus een curve geven welke inligt tussen die van de beide grensgevallen $D_t = D_r$ en $D_t \gg D_r$. Voor ketenmoleculen met geringe polymerisatiegraad is de waarde van αh_0^2 klein, zelfs voor grote waarden van q . Slechts voor moleculen met een grotere polymerisatiegraad zal dus in verdunde oplossingen niet-Newtons gedrag kunnen worden aangetoond. Deze moleculen gedragen zich in oplossing als gedeeltelijk doorspoeld, zodat voor dit geval de wrijvingsfactor λ in (15), welke vergelijking slaat op een volledig doorspoeld klun, een andere waarde heeft. Bestudeert men het niet-Newtons gedrag van stoffen met verschillend moleculair gewicht, dan is het van belang dit effect enigszins te elimineren door de verhouding van $[\eta]_q$ en $[\eta]_{q=0}$ tegen q uit te zetten.

3. Bepaling van het grensviscositeitsgetal en de verhouding $[\eta]_q / [\eta]_{q=0}$

Het grensviscositeitsgetal hangt nauw samen met het moleculair gewicht van de opgeloste stof. Zelfs voor de gevallen waarvoor die samenhang onzeker is, wordt $[\eta]$ als karakteristiek voor een bepaald polymeer beschouwd. Gewoonlijk bepaalt men dit getal door extrapolatie naar $c = 0$ van de curve verkregen door uitzetten van $(t - t_0) / t_0 c$ tegen c . Oplossingen van hoogpolymeren gedragen zich vaak als niet-Newtonse vloeistoffen; de viscositeiten zijn dus nog afhankelijk van de gebruikte viscosimeter en de experimentele condities. De in een bepaalde viscosimeter onder gelijke omstandigheden, b.v. uitlopen onder atmosferische druk, voor een aantal fracties bepaalde waarden van $[\eta]$ hebben daarom meer relatieve dan absolute betekenis. Voor ongeladen polymeren is, wanneer de concentratie klein is, bovengenoemde curve meestal een rechte lijn. Boyer en Streeter (28), Umstätter (29), Takeda en Tsuruta (30) en ook wij zelf vonden echter aanzienlijke afwijkingen van de rechte voor concentraties kleiner dan 0.1%. Auteurs (28) schrijven de gevonden verhoging van η_{sp}/c toe aan ontwarring en expansie der moleculen beneden een kritische concentratie. Een andere mogelijkheid is, dat de viscositeit verlagende invloed van de schuifspanning wijzigingen ondergaat. Dit effect kunnen we elimineren door $(\eta_{sp}/c)_{q=0}$ tegen c uit te zetten. Hiervoor is het noodzakelijk de schijnbare relatieve viscositeit te bepalen als functie van de schuifspanning. Geven we het Newtonse oplosmiddel aan met de index n , de niet-Newtonse oplossing met nn , dan geldt voor de relatieve viscositeit bij constante schuifspanning τ_R :

$$(\eta_{rel})_{\tau_R} = (\eta_{nn}/\eta_n)_{\tau_R} = (q_n/q_{nn})_{\tau_R}$$

Voor het oplosmiddel geldt, door toepassing van (1) en (4):

$$(q_n)_{\tau_R} = (dU/dr)_{\tau_R} = 4Q/\pi R^3$$

Met behulp van (7) vinden we dan voor de relatieve viscositeit:

$$(\eta_{rel})_{\tau_R} = (4Q/\pi R^3) / [6F(\tau_R) + 2 \tau_R F'(\tau_R)]$$

hetgeen na eliminatie van de apparaatconstanten geeft:

$$(\eta_{rel})_{\tau_R} = (4t_{nn}/t_n) \left(3 + \frac{t_n}{t_{nn}} \frac{dt_{nn}}{dt_n} \right)^{-1} \quad (18)$$

Kennis van de waarden van de uitlooptijden bij dezelfde druk van oplosmiddel en oplossing is daarom noodzakelijk, waarbij rekening moet worden gehouden met eventuele correcties inhaerent aan de capillairviscosimetrie, zoals b.v. correctie voor kinetische energie en drainage (zie II).

Voor verschillende concentraties wordt $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$ tegen τ uitgezet en naar $\tau = 0$ geëxtrapoleerd. We zijn dan in staat voor een aantal τ waarden, waaronder $\tau = 0$, op de gewone wijze het grensviscositeitsgetal te bepalen en dus ook de uit theoretisch oogpunt belangrijke verhouding:

$$[\eta]_q / [\eta]_{q=0}$$

Adsorbtie van polymeer aan de capillairwand van de viscosimeter kan een toename in de gemeten η_{sp}/c geven van enkele procenten. Volgens Ohn ³¹⁾ is het mogelijk dat dit effect belangrijker wordt voor lage concentraties. Geven we de gemeten relatieve viscositeit aan met η'_{rel} en nemen we aan dat na de adsorbtie de straal van de capillair gelijk is aan $R - b$, dan geldt blijkbaar voor Newtonse stroming:

$$\eta_{rel} = \eta'_{rel} [(R-b)/R]^4 \approx \eta'_{rel} (1 - 4b/R) + \dots$$

of

$$\eta'_{sp}/c = \eta_{sp}/c + (\eta_{rel}/c) 4b/R \quad (19)$$

Bij een bepaalde concentratieverlaging kan de term $(\eta_{rel}/c) 4b/R$, mits we in dit concentratiegebied b nagenoeg als constant mogen beschouwen, mogelijk zelfs aanleiding geven tot een opgaande η'_{sp}/c versus c curve. Schrijven we vergelijking (19) in de vorm:

$$\eta'_{sp}/c = \eta_{sp}/c + 4b(\eta_{sp}/c + 1/c)/R$$

dan zien we een lineair verband tussen η'_{sp}/c en $1/R$. Meting van η'_{sp}/c in capillairen van verschillende diameter stelt ons dus in staat om η_{sp}/c voor $R = \infty$ en de grootte van b te bepalen.

Opgemerkt dient te worden dat het juiste antwoord op de vraag in hoeverre de adsorbtie in de capillair bovengenoemde curve beïnvloedt, slechts gegeven kan worden, indien men een nauwkeurige kennis heeft van de afhankelijkheid van de adsorbtie zowel van de schuifspanning aan de capillair-wand, als van de concentratie.

Hoofdstuk II

FOUTENBRONNEN IN DE CAPILLAIRVISCOSIMETRIE

Een aantal factoren kunnen er oorzaak van zijn, dat het product van drukverschil en uitlooptijd voor een Newtonse vloeistof in een capillairviscosimeter niet constant is. Op de eerste plaats zijn hiervoor natuurlijk fouten in het meten van deze grootheden zelf verantwoordelijk. Het verdient daarom aanbeveling deze zo gering mogelijk te maken. In het volgende zullen we nagaan, welke foutenbronnen tot een grens van 0.005% van belang zijn en welke maatregelen genomen moeten worden om de fouten binnen deze foutengrens te laten vallen. De nauwkeurigheid in de bepaling van de grootte van de druk en de bepaling van de eventuele verandering daarvan hangt af van de constructie van de te gebruiken manometer. De tijdfout van een goede stopwatch is kleiner dan 0.1%, de van de waarnemer afhankelijke physiologische tijdfout bedraagt ongeveer 0.1 sec. Deze zijn te groot. Met een speciale apparatuur waarvan eerstgenoemde fout verwaarloosbaar klein is, is het mogelijk de opnamefout terug te brengen tot maximaal 0.003 sec.

1. Discussie van de invloed van een aantal factoren op de druk en/of uitlooptijd

STOF:

Vooraf oplossingen van polymeren zijn moeilijk stofvrij te krijgen. De minimale grootte van genoemde foutengrens is dan ook voornamelijk door het stof vastgelegd.

DRUKVERANDERING:

Wanneer de vloeistof onder een extra drukverschil uitloopt, kan door de volumevergroting van de ruimte boven de vloeistof tijdens het uitlopen een drukverandering tot stand komen. Een manostaat welke de druk binnen 0.005% constant houdt is daarom noodzakelijk.

VERANDERING BAROMETERSTAND:

Deze geeft aanleiding tot een verandering van de schijnbare dichtheid der manometer-vloeistof. Volgens Kooi 32) is de verlenging in de uitlooptijd voor toluëen 0.00076% per 10 mm Hg drukverhoging.

TEMPERATUURVERANDERING:

De viscositeit en de dichtheid worden hierdoor beïnvloed; vooral de viscositeit is sterk temperatuurafhankelijk. Aangezien 32) $(1/\nu)d\nu/dT$ gelijk is aan - 1.089% per graad Celsius mag de temperatuurverandering maximaal 0.005°C bedragen. ν stelt de viscositeitdichtheidsverhouding voor.

VOLUMEFOUT:

Wanneer het volume van de viscosimeter 0.5 cm³ is, moet 2.5 x 10⁻² cm³ nog gemeten kunnen worden. Dit komt overeen met een lengte van ongeveer 0.003 cm, wanneer de insnoering een straal heeft van 5 x 10⁻² cm.

VULFOUT:

Deze wordt van belang bij viscosimeters van het Ostwaldtype, doordat het hydrostatisch hoofd er door beïnvloed wordt. Wanneer b.v. bij het pipetteren een fout gemaakt wordt van 0.05 cm³, zullen we als het hydrostatisch hoofd 15 cm is, het been waarin de vloeistof omhoog loopt een straal van zelfs 4.5 cm moeten geven om binnen de foutengrens te blijven.

STANDFOUT:

Een Ostwaldviscosimeter is gevoeliger voor afwijkingen uit de verticale stand dan een Ubbelohde. Het effect van een afwijking α is evenredig aan α^2 in een viscosimeter van het laatste type, maar bevat een term evenredig aan α in het geval van een Ostwald viscosimeter. Door de boven- en onderreservoirs van een Ostwald viscosimeter langs dezelfde verticale as te laten vallen kunnen we de fout in het gemiddelde hoofd weer verminderen.

KINETISCHE ENERGIE CORRECTIE:

De effectieve druk p , nodig om de wrijvingsweerstand in de vloeistof te overwinnen, is niet gelijk aan het werkelijk drukverschil, welke de vloeistof ondervindt. Een gedeelte hiervan wordt gebruikt om de vloeistof te versnellen en de hierbij verkregen kinetische energie gaat grotendeels verloren. Vergelijking (4) wordt wanneer we dit effect in rekening brengen: 17)

$$p_u + A = B/t + C/t^2 \quad (20)$$

Hierin is p_u het uitwendig drukverschil; A een constante gelijk aan het gemiddelde hydrostatisch hoofd sh_0 ($s =$ dichtheid); $B = 8\eta LV/\pi R^4$ en $C = ms V^2/\pi^2 R^4$ waarin $V = Qt$. De relatieve waarde van de correctie is: $ms V/8\pi\eta Lt$ en kan wanneer de constante m bekend is voor een bepaalde viscosimeter berekend worden. Zij is in het algemeen groot, b. v. voor de in ons onderzoek gebruikte viscosimeter no I (zie hoofdstuk II) ongeveer 0.2%, en moet dus in rekening gebracht worden.

VERANDERING VAN HYDROSTATISCH HOOFD TIJDENS DE METING:

Tijdens het uitstromen der vloeistof verandert het hydrostatisch hoofd voortdurend. We vragen ons af, wat het verschil is tussen de werkelijke uitlooptijd en de tijd die we vinden, wanneer we aan het hydrostatisch hoofd een constante waarde toekennen, gelijk aan de waarde van het hoofd als de helft van het totale volume is doorgestroomd. Bij de berekening nemen we aan dat:

- De viscositeit onafhankelijk is van de snelheidsgradiënt.
- De Hagenbach correctie voor kinetische energie kan worden verwaarloosd.
- Het reservoir cilindervormig is met verticale as en constante doorsnede, terwijl de vloeistof onder aan de capillair vrij uitstroomt.

Stel als gewoonlijk dat het totale volume V uitstroomt in de tijd t en verder dat v gelijk is aan het volume doorgestroomd na tijd ϑ . Wanneer het hydrostatisch hoofd na uitstroming van de helft van het totale volume voorgesteld wordt door sh_0 geldt blijkbaar voor de waarde $s h$ van het hoofd op het tijdstip ϑ :

$$s h = s h_0 + sV/2\pi r^2 - sv/\pi r^2$$

r is de straal van de doorsnede van het reservoir. Met $p_0 = p_u + s h_0 + s V/2\pi r^2$ vinden we voor de druk op tijd ϑ : $p = p_0 - (s/\pi r^2)v$; p_0 is de druk op het moment $\vartheta = 0$. Differentiëren naar ϑ geeft: $dv/d\vartheta = -(\pi r^2/s)dp/d\vartheta$, hetgeen na substitutie in vergelijking (4) geeft: $dp/d\vartheta = - (sV/\pi r^2 B)p$. Noemen we $p_1 = p_0 - sV/\pi r^2$ de druk ten tijde $\vartheta = t$ en korten we af $V/\pi r^2 = \Delta h$, dan vinden we na integratie voor de uitlooptijd t :

$$t = (B/s\Delta h) \ln(p_o/p_1)$$

Zou men de druk constant gesteld hebben, en wel $p_u + sh_o$, dan zou men de volgende relatieve fout gemaakt hebben:

$$\Delta t/t = (\Delta hs)(p_u + sh_o)^{-1} \ln(p_o/p_1) - 1$$

Zij wordt het grootst voor lage drukken en grote waarden van Δh ; voor $p_u = 0$ is zij onafhankelijk van s . Wanneer $\Delta h = 1$ cm en $h_o = 4$ cm, berekenen we bij deze waarde van p_u een $\Delta t/t$ van 0.528%, welke bij toepassing van een uitwendige druk van 16 gram/cm² als $s = 1$ wordt 0.0020%. Maken we gebruik van reeksontwikkeling dan vinden we $t(\Delta hs)^2/12 B$ als eerste correctie term op: $p_u + s h_o = B/t$. Houden we tevens rekening met de correctie voor kinetische energie dan kunnen we vergelijking (20) in eerste benadering als volgt schrijven:

$$p_u + A = B/t + C/t^2 + Dt \quad (21)$$

waarin $D = (\Delta hs)^2/12 B$. De invloed van beide correcties kunnen we grafisch nagaan. Stel hiertoe $t = t_o$ voor $p_u = 0$, $t + t_o = x$ en $p_u t^2/(t_o - t) = y$. Uit (21) valt af te leiden:

$$y = -Dx^2 + (C/t_o^2 + B/t_o + 2D t_o)x - (B + D t_o^2)$$

Deze parabool gaat voor $D = 0$, d. w. z. verwaarloosbare invloed van de verandering van het hydrostatisch hoofd over in een rechte lijn met $A = sh_o$ als helling, die een stuk B van de Y -as afsnijdt. Voor $D \neq 0$ zal de afwijking van de rechte gering zijn, als

$$2D x / (C/t_o^2 + B/t_o + 2D t_o) \ll 1$$

Om de grootte-orde van de deviatie te schatten kunnen we volstaan met de noemer te vervangen door sh_o . De maximale afwijking, welke optreedt bij $p_u = 0$, bedraagt dan $(1/3)(\Delta h/h_o)^2$. Kiezen we als zoëven $\Delta h = 1$ cm en $h_o = 4$ cm, dan wordt dit $\sim 2\%$, hetgeen dus goed waarneembaar is. Bij bovenstaande beschouwing is echter geen rekening gehouden met andere correcties. Vooral drainage kan nog een rol spelen. Zoals verderop zal worden aangetoond, is dit verschijnsel vooral van belang voor hogere drukken, dus kleine waarden van t .

Voor *niet-Newtonse vloeistoffen* zullen vergelijkingen (20) en (21) veranderingen ondergaan. Kiezen we voor de afhankelijkheid van de schuifspanning voor q de functie (12); dan kunnen we deze voor niet te hoge schuifspanningen in eerste benadering schrijven in de vorm:

$$q = (p r / 2L\eta)(1 + apr/2L)$$

waarin a een constante is.

Partiële integratie van de integraal in vergelijking (4) geeft:

$$dv/d\vartheta = \pi \int_0^R dr r^2 q$$

Na substitutie van q en uitvoering der integratie wordt dit:

$$dv/d\vartheta = (\pi R^4 / 8\eta L)p + (a\pi R^5 / 20\eta^2 L^2)p^2$$

of wanneer dit constant is, d. w. z. geen verandering van hydrostatisch hoofd tijdens de meting optreedt:

$$p = B/t - 128 \eta L V^2 a / 5\pi^2 R^7 t^2$$

De tweede term van het rechterlid dezer vergelijking komt dus voor rekening van het niet-Newton's gedrag. Nemen we aan dat de constante m niet door het niet-Newtonse karakter van de stroming beïnvloed wordt, dan wordt de nieuwe gedaante van vergelijking (20):

$$p_u + A = B/t + C/t^2 - 128 \eta L V^2 a / 5\pi^2 R^7 t^2 \quad (20a)$$

Teneinde de invloed na te gaan van de verandering van het hydrostatisch hoofd tijdens de meting, integreren we de betrekking: $- dp/d\vartheta = (s/\pi r^2)dv/d\vartheta$. Na toepassing van reeksontwikkeling vinden we dan:

$$t = B(s\Delta h)^{-1} \ln(p_0/p_1) - (R^3 s B^2 a / 20\eta^2 L^2 (s\Delta h)^2)(p_0 - p_1)$$

De aan (21) analoge vergelijking voor het niet-Newtonse geval wordt nu:

$$p_u + A = B/t + C/t^2 + Dt - 128 \eta L V^2 a / 5\Delta h \pi^3 R^9 t^2 \quad (21a)$$

Kiezen we:

$$q = (pr/2L) \{ 1 + b(pr/2L)^2 \}$$

overeenkomend met (13), voor de schuifspanningsafhankelijkheid van de gradiënt, dan valt volkomen analoog af te leiden:

$$t = B(s\Delta h)^{-1} \ln(p_0/p_1) - (a R^3 s B^2 / 20 \eta^2 L^2 t) (p_0^2 - p_1^2)$$

of

$$p_u + A = B/t + C/t^2 + Dt - 128as\eta LV^3 / 5\pi^3 R^9 t^3 \quad (21b)$$

INVLOED VAN WRIJVINGSWARMTE:

Wanneer hoge schuifspanningen toegepast worden, kan dit de viscositeit beïnvloeden, door temperatuurstijging tengevolge van de door de stroming ontwikkelde wrijvingswarmte. Eenvoudig valt af te leiden¹⁷⁾, dat in de tijd gedurende welke 1 cm³ vloeistof door de capillair stroomt $p/2$ erg wordt geproduceerd, hetgeen overeenkomt met een temperatuurstijging van 2×10^{-8} p graad Celsius. De druk mag dus niet hoger worden dan ongeveer 2×10^5 dynes/cm².

INVLOED OPPERVLAKTESPANNING:

Het effectieve hydrostatische hoofd h in een viscosimeter wordt gegeven door het geometrische hoofd minus de capillaire opstijging in het reservoir. Deze opstijging hangt af van de oppervlaktespanning en de dichtheid der gebruikte vloeistof, zowel als van de straal der doorsnede van het reservoir met het horizontale vlak. De vergelijking van Poiseuille (4) kan worden geschreven in de vorm:

$$t = (8\eta L / \pi R^4 s g) \int_0^V dv/h;$$

de waarde van de integraal wordt beïnvloed door de oppervlaktespanning, aangegeven met σ en de dichtheid, als gewoonlijk aangegeven met s . De grootte van deze invloed kunnen we berekenen, door voor een reservoir van bekende vorm en afmetingen $\int dv/h$ te schrijven als functie van deze grootheden. Hierdoor kunnen we, althans in principe, nagaan welke verandering de vroeger genoemde grootheid $A = sh_0$ ondergaat tengevolge van de oppervlakte-spanning.

Pals en Hermans 33) bepaalden de uitlooptijden van een aantal oplossingen met verschillende oppervlaktespanningen doch verwaarloosbare dichtheids- en viscositeitsverschillen. In een Ubbelohde viscosimeter bleek de uitlooptijd lineair toe te nemen met toenemende oppervlaktespanning; voor een Ostwaldviscosimeter bestond een dergelijk verband niet. Het is voor deze laatste viscosimeter dus onjuist om voor de berekening van het effectieve hydrostatische hoofd op de gewone wijze rekening te houden met de capillaire opstijging in het been waar de vloeistof zich omhoog beweegt, zoals Jones en Fornwalt 34) gedaan hebben. We zullen de berekening doorvoeren voor een Ubbelohde, zoals getekend in figuur (1), waarbij we aannemen dat onder aan de capillair waar de vloeistof in de lucht wegstroomt, geen capillaire effecten optreden. Als Y gelijk is aan de hoogte der vloeistof

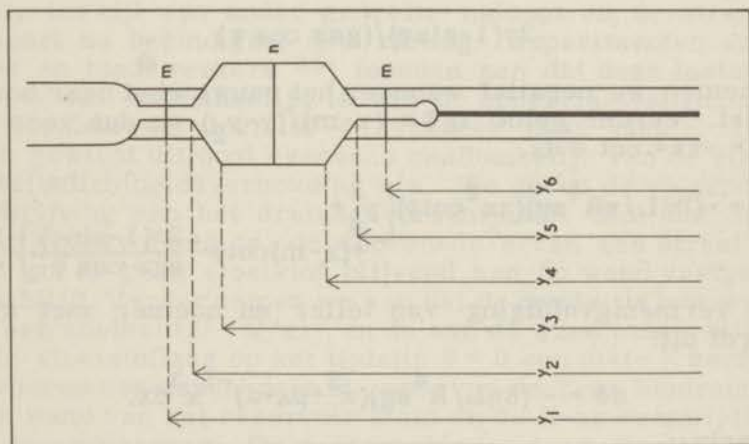


Fig. 1

stofkolom op tijd ϑ , geldt voor het hydrostatisch hoofd op dit moment : $h = Y - 2 \sigma / \text{gms}$, waarin m de plaatselijke straal voorstelt (zie fig. 1). Schrijven we $dv = -\pi m^2 dy$ dan vinden we na substitutie in bovenstaande betrekking voor t en uitvoering der integratie:

$$\vartheta_{1,2} = (m^2 8\eta L / R^4 \text{sg}) \ln (Y_1 - 2\sigma / \text{gms})(Y_2 - 2\sigma / \text{gms})^{-1}$$

waarin $\vartheta_{1,2}$ de tijd voorstelt, waarin de hoogte der vloeistofkolom afgenomen is van Y_1 tot Y_2 . Dezelfde betrekkingen gelden voor het cilindergedeelte en de onderste insnoering van het reservoir en wel resp.:

$$\vartheta_{3,4} = (n^2 8\eta L / R^4 \text{sg}) \ln (Y_3 - 2\sigma / \text{gms})(Y_4 - 2\sigma / \text{gms})^{-1}$$

$$\vartheta_{5,6} = (m^2 8\eta L / R^4 \text{sg}) \ln (Y_5 - 2\sigma / \text{gms})(Y_6 - 2\sigma / \text{gms})^{-1}$$

Als in het conische gedeelte de straal van de doorsnede met het horizontale vlak op een hoogte Y gelijk is aan x en de hoek tussen de verticaal en zijanten gelijk aan φ , wordt de capillaire opstijging daar gegeven door $34)$:

$$2\sigma(1 - \sin\varphi) / (\text{gsx} \cos\varphi)$$

φ nemen we negatief wanneer het nauwe eind naar boven wijst. Verder geldt: $\text{tg}\varphi = (x - m) / (y - y_2)$ en dus voor dv : $dv = -\pi x^2 \cot\varphi dx$.

$$d\vartheta = -(8\eta L / \pi R^4 \text{sg})(\pi x^2 \cot\varphi) \left[y_2 + \frac{2\sigma(1 - \sin\varphi)}{\text{sgx} \cos\varphi} \right]^{-1} dx$$

Na vermenigvuldiging van teller en noemer met $x \text{tg}\varphi$ wordt dit:

$$d\vartheta = - (8\eta L / R^4 \text{sg})(x^2 + \beta x + \alpha)^{-1} x^3 dx,$$

waarin

$$\beta = y_2 \text{tg}\varphi - m \text{ en } \alpha = -2\sigma \sin\varphi / \text{gs}(1 + \sin\varphi).$$

De tijd waarin het conische gedeelte doorlopen wordt is:

$$\vartheta_{2,3} = - (4\eta L / R^4 \text{sg}) \left[x^2 - 2\beta x + (\beta^2 - \alpha) \ln (x^2 + \beta x + \alpha) + q^{-\frac{1}{2}} (3\alpha - \beta^3) \ln \frac{2x + \beta - q^{\frac{1}{2}}}{2x + \beta + q^{\frac{1}{2}}} \right]_{x=m}^{x=n}$$

hierin is $q = \beta^2 - 4\alpha$. Voor $\vartheta_{4,5}$ geldt een analoge uitdrukking met dien verstande dat we β moeten vervangen door $\beta' = y_4 \operatorname{tg} \varphi$ en hoek φ een positief teken heeft. De totale uitlooptijd wordt gegeven door: $t = \sum \vartheta_i$. Berekenen we $(1/\operatorname{sg}) \int dv/h$ voor twee waarden van σ/s dan is de verhouding der uitkomsten gelijk aan: $A/A' = sh_0/(sh_0)'$. Een verandering in oppervlakte-spanning van 5 dyne/cm geeft in viscosimeter I (hoofdstuk III) een $\Delta t/t = \Delta f (dv h^{-1})/Vh_0^{-1}$ ter grootte orde van 0.1%. Een dergelijke oppervlaktetenspanningsverandering zal echter niet voorkomen, tenzij met waterige oplossingen gewerkt wordt.

DRAINAGE CORRECTIE:

De hoeveelheid vloeistof, die door de capillair stroomt van de tijd gedurende welke de meniscus zich verplaatst van de bovenste naar de onderste merkstreep op het reservoir is niet gelijk aan de inhoud van het reservoir. Een zekere hoeveelheid vloeistof blijft aan de wand gehecht, terwijl een ander gedeelte naloopt en de streep passeert na beëindiging der meting. Experimenten van Jones en medewerkers ³⁵⁾ toonden aan dat deze laatste hoeveelheid onafhankelijk is van de oppervlaktetenspanning der beschouwde vloeistof en wanneer deze onder zijn eigen gewicht uitloopt eveneens onafhankelijk van de viscositeitsdichtheidsverhouding η/s . We geven de volgende beschrijving van het drainageverschijnsel. Stel dat het vat cilindervormig is, de doorsnede ervan een straal r heeft en er geen vloeistof blijvend aan de wand vastgehecht blijft. Verder nemen we aan dat de meniscus beweegt met een snelheid $U = Q/\pi r^2$ en de aan de wand achterblijvende vloeistoflaag op het tijdstip $\vartheta = 0$ een dikte K heeft. We voeren een assenkruis in, waarvan de Y -as loodrecht op de wand van het reservoir staat en de X -as evenwijdig aan de z daarvan. De achtergebleven laag vloeit volgens: $\eta d^2 u/dy^2 = -gs$. Hierin stellen η en s als gewoonlijk de viscositeit en dichtheid voor en is g gelijk aan de versnelling der zwaartekracht. De dikte y_0 van de laag op een bepaalde plaats is zowel een functie van de tijd ϑ , als van de afstand x tot het beginpunt $x=0$. Met behulp van de grensvoorwaarden $U=0$ voor $y=0$ en $\partial u/\partial y=0$ voor $y=y_0$ vinden we als oplossing der differentiaalvergelijking: $U = (gs/2\eta)(2y_0 y - y^2)$. Per seconde stroomt door een doorsnede:

$$2\pi r \int_0^{y_0} u dy = (2\pi r g s / 3\eta) y_0^3,$$

dus geldt de continuïteitsvergelijking:

$$(2\pi r) \partial y_0 / \partial \vartheta = 2\pi r (g s / \eta) y_0^2 \cdot \partial y_0 / \partial x$$

of

$$\partial y_0 / \partial \vartheta = -(g s / \eta) y_0^2 \partial y_0 / \partial x,$$

waarvan de oplossing luidt:

$$y_0 = F [x - (g s / \eta) y_0^2 \vartheta]$$

voor $x=0$, $\vartheta=0$ gold $y_0=K$ en dus $F(0)=K$. Nemen we aan dat voor $x=U\vartheta$ steeds $y_0=K$ dan geldt tevens $F[\vartheta U - (g s / \eta) K^2 \vartheta] = K$ hetgeen slechts mogelijk is indien: $U - (g s / \eta) K^2 = 0$, dus $K = (\eta U / g s)^{\frac{1}{2}}$. Het volume dat op tijd ϑ is achtergebleven is gelijk aan:

$$\Delta V_{\vartheta} = 2\pi r \int_0^{U\vartheta} y_0 dx$$

of

$$(2\pi r)^{-1} d(\Delta V_{\vartheta}) / d\vartheta = UK - (g s / \eta) \int_0^{U\vartheta} y_0^2 (\partial y_0 / \partial x) dx$$

$$(2\pi r)^{-1} d(\Delta V_{\vartheta}) / d\vartheta = UK - (g s / 3\eta) K^3 + (g s / 3\eta) (y_0^3)_{x=0, \vartheta=0}$$

De laatste term verwaarlozend vinden we voor het achtergebleven volume aan het eind der meting:

$$\Delta V = 2\pi r t [UK - (g s / 3\eta) K^3] = (4/3) \pi r t U (\eta U / g s)^{\frac{1}{2}}$$

Voor een gegeven buis is tU een constante, zodat

$$\Delta V = \gamma (\eta U / g s)^{\frac{1}{2}}, \text{ waarin } \gamma = 4V / 3r \quad (22)$$

Uit dit resultaat blijkt nu, dat voor stroming onder invloed der zwaartekracht ΔV onafhankelijk is van η en s , welke uitspraak ondersteund wordt door de resultaten van Jones en medewerkers³⁵⁾. Loopt de vloeistof uit onder extra druk dan is U evenredig aan p/η en dus $\Delta V = k \cdot \sqrt{p/s}$, waarin $k = R^2 \gamma / r \sqrt{8 Lg}$. Als men de kinetische energiecorrectie mag verwaarlozen t.o.v. de drainage geldt dus:

$$[V - k(p/s)^{\frac{1}{2}}]/t = \pi R^4 p / 8\eta L,$$

of

$$pt + (8kL/\pi R^4)(\eta/s^{\frac{1}{2}})p^{\frac{1}{2}} = (8\eta LV/\pi R^4) \quad (23)$$

Wanneer men pt uitzet tegen $p^{\frac{1}{2}}$ moet een rechte lijn ontstaan, waarvan de helling evenredig is aan η/\sqrt{s} en die een stuk van de pt -as afsnijdt evenredig aan η . Onze experimenten (hoofdstuk III) bevestigen dit.

Fuoss en Cathers³⁶⁾ namen aan dat het achterblijvend volume evenredig is aan $V\eta/st$. Volgens deze hypothese behoudt vergelijking (20) na vervanging van V door $V - \Delta V$ in eerste benadering haar geldigheid wanneer we voor C substitueren: $C' = C - \alpha B\eta/s$; α evenredigheidsconstante. In tegenstelling hiermee bleek uit experimenten van Kooi³²⁾ ter bepaling van de kinetische energie correctie voor toluen in een zijner viscosimeters dat C' nog een functie van de druk was. Volgens resultaat (22) krijgt vergelijking (20) de gedaante:

$$p_u + A = B/t + C/t^2 - E/t^{3/2}$$

waarin $E = k(8\eta LV/\pi R^4 s^{1/3})^{3/2}$

Brengen we tevens de fout tengevolge van de verandering in hydrostatisch hoofd tijdens de meting in rekening dan krijgen we op grond van vergelijking (21) in eerste benadering:

$$p_u + A = B/t + C/t^2 + Dt - E/t^{3/2} \quad (24)$$

2. Bepaling van de correctie-constanten

De constanten in vergelijking (24) kan men statistisch bepalen met behulp van de methode der kleinste kwadrate³⁷⁾. Voor vijf constanten is dit nog al bewerkelijk, het zal in het algemeen echter weinig voorkomen, dat inderdaad elk der constanten C, D en E in een viscosimeter aanleiding geeft tot 'n correctieterm welke in rekening moet worden gebracht. Meestal zal men daarom kunnen volstaan met het toepassen der methode voor drie of vier constanten of gebruik kunnen maken van een van de reeds besproken grafische analyse methoden. Tussen de waarschijnlijkste waarden A_0, B_0, C_0, D_0 en E_0 van de onbekenden A, B, C, D en E en de waargenomen drukken

p_i (de index i loopt van 1 tot n) bestaan de foutenvergelijkingen:

$$a_i A_o + b_i B_o + c_i C_o + d_i D_o + e_i E_o - p_i = v_i \quad (25)$$

waarin

$$a_i = 1; b_i = 1/t_i; c_i = 1/t_i^2; d_i = t_i \text{ en } e_i = -1/t_i^{3/2}$$

Er moet gelden $[vv] = \sum_1^n v_i^2 = \text{minimaal}$, voorwaarden hiervoor zijn:

$$\frac{\partial [vv]}{\partial A} = 0, \quad \frac{\partial [vv]}{\partial B} = 0, \quad \frac{\partial [vv]}{\partial C} = 0, \quad \frac{\partial [vv]}{\partial D} = 0, \quad \text{en} \quad \frac{\partial [vv]}{\partial E} = 0$$

Uitvoering der differentiaties geeft na algebraïsche bewerkingen de Gauss normaalvergelijkingen,

$$[aa] A_o + [ab] B_o + [ac] C_o + [ad] D_o + [ae] E_o - [ap] = 0$$

$$(26)$$

$$[ae] A_o + [be] B_o + [ce] C_o + [de] D_o + [ee] E_o - [ep] = 0$$

$$\text{waarin } [ab] = \sum_1^n a_i b_i$$

en de vergelijking:

$$-[ap] A_o - [bp] B_o - [cp] C_o - [dp] D_o - [ep] E_o + [pp] = [vv] \quad (27)$$

De vijf lineaire vergelijkingen (26) lost men op met behulp van determinanten, waardoor men behalve de waarschijnlijkste waarden tevens hun gewichten verkrijgt. Ter controle kan men de aldus berekende waarden van A_o , B_o , C_o , D_o en E_o substitueren in de foutenvergelijkingen (25), hierdoor verkrijgt men dan een systeem van fouten v_i waarvan de kwadraatsom overeen moet stemmen met die berekend volgens (27). De gemiddelde fout wordt gegeven door: $\mu = \pm \sqrt{[vv]/n-5}$; $n-5$ is het verschil tussen het aantal waarnemingen en het aantal te bepalen constanten. Indien de gewichten der onbekenden A tot E de waarden v_1 tot v_5 hebben, zijn de gemiddelde fouten der onbekenden resp. $\mu_1 = \mu/\sqrt{v_1}$ tot $\mu_5 = \mu/\sqrt{v_5}$. Geeft men de determinant der coëfficiënten van de onbe-

kenden in de normaalvergelijkingen aan met D , de bij coëfficiënt $[aa]$ horende onderdeterminant met O_{aa} , die van $[ab]$ met $O_{ab} = O_{ba}$, dan verkrijgt men de waarschijnlijkste waarden van de constanten uit:

$$A_o = \{ O_{aa} [ap] - O_{ba} [bp] + O_{ca} [cp] - \\ - O_{da} [dp] + O_{ea} [ep] \} / D$$

$$B_o = \{ -O_{ab} [ap] + O_{bb} [bp] - O_{cb} [cp] + \\ + O_{db} [dp] - O_{eb} [ep] \} / D$$

enz.

De gewichten ϑ_1 , van A_o ; ϑ_2 van B_o enz. worden verkregen uit:

$$1/\vartheta_1 = O_{aa}/D; 1/\vartheta_2 = O_{bb}/D \text{ enz.}$$

Hoofdstuk III

METINGEN AAN POLYVINYLACETAAT IN TOLUEEN

1. Precisieapparatuur

In het voorgaande werd reeds een aantal malen gewezen op het belang van nauwkeurige viscositeitsmetingen bij kleine gradienten en lage concentraties. Om aan deze eis tegemoet te kunnen komen construeerde J. Kooi³²⁾ een precisieapparatuur. Hierbij werd gebruik gemaakt van een door Riley en Seymour³⁸⁾ voorgestelde methode. De in de viscosimeter bewegende vloeistof-menisclus wordt gefilmd, tegelijkertijd wordt hierbij een klok op de filmstrook afgebeeld. De afstand van de meniscus tot een merkstreep op de viscosimeter wordt onder het microscoop uitgemeten en grafisch tegen de tijd uitgezet, hieruit bepalen we het tijdstip van doorgang. Zowel begin- als eindpassage van de vloeistof worden gefilmd; de uitlooptijd van de viscosimeter is nu gelijk aan het verschil tussen beide doorgangstijden.

De klok wordt gevoed door een wisselstroom van een nauwkeurig constante frequentie van 1000 p/sec. Het tandwiel dat de klok aandrijft bevat 200 tanden, de as ervan maakt dus 10 omwentelingen per seconde. De klok bevat zes wijzers, de grootste wijzer bevindt zich direct op de as. Langs de omtrek van de wijzerplaat zijn honderd streepjes aangebracht, de afstand tussen twee streepjes wordt nu in 0.001 sec. afgelegd. De tandraden van de vijf kleine wijzers zijn zo gekozen, dat deze telkens een factor 10 langzamer draaien. Onze metingen werden met deze apparatuur uitgevoerd; een aantal verbeteringen en veranderingen bleken echter gedurende het gebruik noodzakelijk.

A. kwaliteit filmbeeld

De kwaliteit van het filmbeeld bepaalt de nauwkeurigheid van de meting van de uitlooptijden. Een zo gunstig mogelijke verdeling van de op de 16 mm filmstrook beschikbare ruimte voor klok en meniscus is van belang. Een gedeelte van de viscosimeter wordt daarom vergroot

afgebeeld door middel van een lens (brandpuntsafstand 13 cm, beeldafstand 135 cm, vergroting 11 x). De plaats van de klok wordt zo gekozen, dat bij afbeelding ervan met behulp van een spiegel beide beelden scherp in de camerazoecker verschijnen. De door ons gebruikte camera was een 16 mm Pathé camera, met Schneider Xenon lens 1:1.5; f 25 mm. De camera heeft een verstelbare vlinder en 6 snelheden, n.l. van 8 tot 80 beelden per sec. hetgeen o. a. een grote variatie in belichtingstijden toestaat tot ongeveer 1/400 sec. De reflexzoecker geeft de mogelijkheid, direct door de lens parallax-vrij scherp te stellen. Bij de beoordeling van een negatief onderscheiden we:

korrel, Hoe kleiner korrel, hoe egalere zwarting van een vlak en hoe scherper de grenslijn tussen twee vlakken met verschillende zwarting.

contrast, Een maat voor contrast is het gamma, d. i. de helling van het rechte deel der gradatiecurve, welke kromme het verband aangeeft tussen zwarting en lichtintensiteit. Hoe groter γ , des te beter een verschil in belichtingssterkte met een verschil in zwarting correspondeert.

scherpte, Hoe groter de scherpte, des te smaller de overgangsstrook tussen twee gebieden met verschillende zwarting. De scherpte is afhankelijk van korrel, contrast, belichtingstijd vergeleken met de snelheid van de bewegende vloeistof en optiek (scherp instellen, trilvrij en gunstig opstellen van de camera).

De voor de grootst mogelijke scherpte noodzakelijk kleinere korrel werd verkregen door over te gaan op de zeer fijn korrelige Ilford Pan F neg. 16 mm film. Een nadeel is de geringere gevoeligheid (8° Weston). Hieraan werd tegemoet gekomen door sterkere belichting. Als ontwikkelaar kozen we de zeer fijn korrel May en Baker Promicol ontwikkelaar, die in tegenstelling tot andere fijnkorrelontwikkelaars onderbelichting toestaat. Het effect van normale belichting kan dus bereikt worden door langer te ontwikkelen, zonder dat de korrelgrootte aanmerkelijk wordt beïnvloed.

De gebruikte fixeer was Amfix snelfixeer. De sterkere belichting, welke mede door het gebruik van olie in plaats van water als thermostaatvulling noodzakelijk was, werd verkregen met behulp van Philips Argaphoto spiegelreflexlampen (500 W.). Vanwege de grote warmteontwikkeling werden deze lampen niet meer in een

lichtbak gemonteerd. Om temperatuurschommelingen in de thermostaat te vermijden werden de lampen slechts tijdens het filmen van een doorgang aangezet; dit duurt nooit langer dan 4 seconden. Belichting door twee lampen gedurende 10 sec. gaf een temperatuurstijging ter plaatse van de viscosimeter van naar schatting 0.002°C , welke storing nog door de regelapparatuur kon worden opgevangen. Opgemerkt dient te worden, dat ook al zou in bepaalde gevallen een grotere temperatuurstijging optreden, deze slechts korte tijd aanwezig is en op de totale uitlooptijd een verwaarloosbare invloed heeft. De klok wordt apart verlicht; de normale uitslag (in candles/sq foot) van een Westonbelichtingsmeter gemeten bij de klok bedraagt 400, gemeten bij de loupe 175. De films worden uitgemeten onder het microscoop (Wild) met blauw licht en een vergroting van 90 x voor de meniscus en 27 x voor de klok. Bij de eerste vergroting ligt het oplossend vermogen nog ruimschoots binnen de in II, 1 genoemde afstand van 0.003 cm. Insnoeringen in het capillairbeen van de viscosimeter ter hoogte van de merkstrepen doen de meniscus sneller bewegen en geven een kleiner beeld, dat beter gemeten kan worden. De nauwkeurigheid van de meting der uitlooptijd is afhankelijk van de gebruikte viscosimeter en bedraagt gemiddeld 0.004 sec.

B. *Thermostaat*

Deze berust op een door Burwell, Peterson en Rathman³⁹⁾ beschreven methode van temperatuurcontrole met behulp van weerstanden met een negatieve temperatuurcoëfficiënt (thermistors). Aan een brug van Wheatstone bestaande uit twee stabiele en twee van de temperatuur afhankelijke weerstanden wordt een gestabiliseerde wisselspanning met een frequentie van 50 Hz toegevoerd. De uitgangsspanning van de brug, welke temperatuurafhankelijk is, wordt versterkt en gaat naar een balansphasedetector, die een, eveneens temperatuur afhankelijke, gelijkstroom levert. De gelijkstroom wordt gestuurd door de om het middenbeen van een transformator kern gewikkelde windingen. De windingen om de buitenste benen daarvan zijn als smoorspoel geschakeld in het circuit van de verwarmingselementen (magnetische versterker).

De niet van de temperatuur afhankelijke weerstanden bevinden zich ter afscherming in een bakje boven de thermostaat. Kooi³²⁾ ondervond moeilijkheden met de

bruginstelling, veroorzaakt door condensatie van vocht op de contactplaatsen van de brug. Verwarming met behulp van een weerstandselementje gaf geen bevredigende oplossing. Daarom werd er toe overgegaan het water in de thermostaat door olie te vervangen (Shell, Diala C). Olie geeft ook veel minder verontreinigingen dan water in de zinken bak, met de vele koperen onderdelen. Een ander voordeel was, dat de met glas bedekte N.T.C. weerstanden door niet geïsoleerde vervangen konden worden, waardoor de warmteuitwisseling met de omringende badvloeistof verbeterd werd en de gevoeligheid verhoogd. De grotere viscositeit en kleinere warmtegeleiding der olie, vergeleken met die van water, maakten een hogere roersnelheid en gunstiger opstelling van de verwarmingselementen noodzakelijk. De oorspronkelijke koperen verwarmingsplaten werden vervangen door een rechthoekig parallellepipedum van glas, waarover weerstandsdraad gewikkeld werd (140Ω). Boven de thermo-

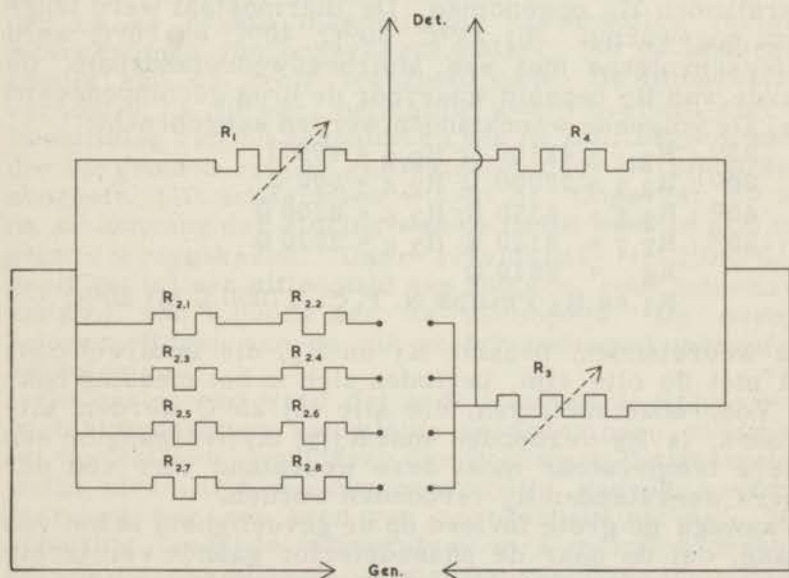


Fig. 2
Wheatstone-brug voor temperatuur-controle

staat werd een doorstroompompje gemonteerd, ten einde eventuele verontreinigingen uit de olie te kunnen verwijderen. Hiertoe staat de pomp in verbinding met een messingcilindertje gevuld met glaswol.

De thermostaat heeft een grote gevoeligheid, doch beperkt bereik. Bij grotere schommelingen van doorstromingsnelheid en/of temperatuur van het koelwater neemt de verwarmingsstroom snel een minimum- of maximumwaarde aan. Het is mogelijk dat de storing hierbij slechts gedeeltelijk wordt opgevangen, hetgeen bijregelen van de stroomsnelheid noodzakelijk maakt. Vandaar dat overgegaan werd tot „bufferen“ van het koelwater. Een overstort zorgt voor een constante stroomsnelheid; grote temperatuurschommelingen worden opgevangen door het water via metalen spiralen door twee hulpthermostaten te leiden. Deze thermostaten worden zo afgesteld, dat de temperatuur van het koelwater bijna gelijk is aan die van de thermostaat.

Om de thermostaat bij verschillende temperaturen te kunnen gebruiken, werden in de Wheatstone brug vier weerstanden R_2 opgenomen. De thermostaat werd langzaam opgewarmd. Bij 25°C , 30°C , 40°C en 50°C werd achtereenvolgens met een Muirheadweerstandsbank de waarde van R_2 bepaald waarvoor de brug gecompenseerd was. De volgende weerstanden werden aangebracht:

$$\begin{aligned} 25^{\circ} &: R_{2.1} = 42100 \Omega; R_{2.2} = 790 \Omega \\ 30^{\circ} &: R_{2.3} = 28000 \Omega; R_{2.4} = 900 \Omega \\ 40^{\circ} &: R_{2.5} = 6370 \Omega; R_{2.6} = 6300 \Omega \\ 50^{\circ} &: R_{2.7} = 3120 \Omega; R_{2.8} = 2820 \Omega \\ &R_4 = 8810 \Omega \end{aligned}$$

R_1 en R_3 Philips N. T. C. 17000Ω bij 20°C

Alle weerstanden, behalve R_1 en R_3 , die in direct contact met de olie zijn, bevinden zich in het messing bakje. Voor onze metingen, die alle bij 25°C werden uitgevoerd, is R_3 verbonden met $R_{2.2}$; bij overgang op een andere temperatuur moet deze weerstand met een der andere weerstanden R_2 verbonden worden.

Vanwege de grote invloed op de gevoeligheid is het van belang, dat de naar de phasedetector gaande versterkte uitgangsspanning der brug (versterkingsfactor 10^5) zo goed mogelijk ruis- en bromvrij is. De beste resultaten werden verkregen door: a) Condensator C_4 van 10 n F (zie fig. 2 proefschrift J. Kooi) te vervangen door een van $0.1 \mu \text{ F}$ en een condensator van 10 n F toe te voegen,

welke van de anode van B₂ naar aarde gaat; b) In de verbinding transformator- en brug-versterker geen afschroefbare contactpunten op te nemen en goed afgeschermd kabel te gebruiken; c) Behalve de afschermantel der generatordraad en de zich om de secundaire wikkeling der transformator bevindende koperfolie, welke samen door een draad aan de waterleiding geaard zijn, óók de transformator kern via deze verbinding te aarden.

In het aardpunt der waterleiding komen verder te samen een draad afkomstig van de steunbalk der thermostaat en de aardleiding van de versterker. Op de steunbalk bevinden zich de lagers van de roeders en het afschermbakje van de brug. De generator- en detectorleiding, elk bestaande uit twee getwiste draden, omgeven door afschermkous, komen geïsoleerd het afschermbakje binnen. Een der draden van de detectorleiding is samen met de afschermmantel aan de aardbus der versterker gelegd. Temperatuurfluctuaties worden op twee Beckmann thermometers met een loupe waargenomen. Een der thermometers is in 0.01°C verdeeld, de ander in 0.001°C. Wanneer de thermostaat in evenwicht is, worden op de eerste thermometer kortstondige variaties waargenomen van ongeveer 0.0001°C, op de andere als gevolg van de grote traagheid gene. De temperatuurverhoging na 10 sec. belichting kwam overeen met een koeluitslag van 60 schaaldelen van de milliampèremeter, die de grootte van de gelijkstroom door de smoorspoel aangeeft. (10 schaaldelen \approx 1 mA). Ongeveer 30 sec. na de aanvang der storing was de naald weer in zijn oude stand teruggekeerd. Daar $(1/v)dv/dT = -1.089\%/^{\circ}\text{C}$, geeft dit bij een uitlooptijd van 300 sec. voor toluen een verschil van 0.00033 sec. in uitlooptijd. De normale schommelingen van de mA meter bedragen ongeveer 20 schaaldelen.

Geconstateerd werd dat in de loop van de tijd de evenwichtstemperatuur aan kleine veranderingen onderhevig is, hoewel het verouderen der Beckmann thermometers, welke niet altijd een overeenkomstig gedrag vertonen, hier ook nog een bron van onzekerheid vormen. Naar schatting bleek de temperatuur in 2 maanden ongeveer 0.04°C gezakt te zijn. Temperatuurcontrole door middel van een weerstandsthermometer zou hier de beste oplossing zijn. In ons geval werd van deze temperatuurverandering weinig last ondervonden, omdat elke serie metingen binnen één week verricht werd; de geringe tempera-

tuurcorrecties, die nodig zijn om verschillende series resp. verschillende metingen in één serie onderling te vergelijken, konden gemakkelijk en zonder belangrijke fout worden aangebracht.

C. Manostaat

Bij een nauwkeurigheid in de tijdsmeting van ongeveer 0.005% zal, wanneer we hiervan ten volle profijt willen trekken, een extra druk op de vloeistof in de viscosimeter uitgeoefend van b.v. 10 cm water, een variatie van ten hoogste 0.005 mm mogen hebben. De hiervoor gebruikte apparatuur berust eveneens op het overstortprincipe. De manostaat bevindt zich geheel in een thermostaat, waarvan het water door de overstort gepompt wordt. Een weinig „wetting agent“ is aan dit water toegevoegd; de manostaat werkt slechts in één richting. Met behulp van een differentiaalmanometer werd vastgesteld, dat in het algemeen aan bovenstaande eis voldaan werd. Deze manometer bestaat uit twee wijde reservoirs met straal R verbonden door een nauwe buis (straal r); hierin bevindt zich een luchtbelletje. Een kleine drukverandering (Δp) geeft een verandering in de hoogte der vloeistofkolommen in deze vaten (Δh). Blijkbaar geldt: $\Delta p = 2 \Delta h$. Wanneer de door de luchtbel afgelegde weg L is, vinden we voor het door de reservoirs verplaatste volume: $\Delta h \pi R^2 = L \pi r^2$ en voor de gevoeligheid der manometer $L/\Delta p = R^2/2r^2$. De verhouding der stralen is in ons geval zo gekozen, dat de gevoeligheid ongeveer gelijk is aan 1000. Als manometervloeistof werd hier vanwege de traagheid de thermostaatolie gekozen.

De absolute grootte der druk wordt afgelezen op een manometer, zoals getekend in fig. 3. Hiermee zijn we in staat hoogteverschillen af te lezen tot op 0.01 mm. De benen der manometer bestaan uit twee microbureten welke een hoek met de verticaal maken. Om het bereik te vergroten bevinden zich in beide balken een aantal gleuven op een onderlinge afstand van 5 cm, waarin de bovenste buis geplaatst kan worden. Als vulling gebruiken we cyclohexaan.

Bij de ijking werden met een kathetometer de hoogteverschillen bepaald tussen een aantal overeenkomstige schaaldelen van de onderste en bovenste buret, voor verschillende standen van de laatste. Met een micrometer maten we de onderlinge afstand der schaaldelen voor elke buret, waarna voor iedere stand de hoogte boven het beginpunt van de onderste buret grafisch uitgezet werd

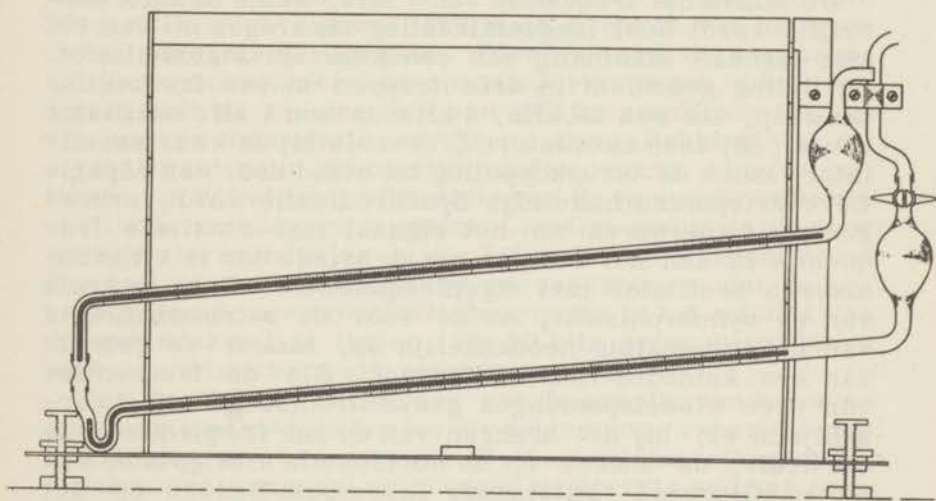


Fig. 3
Manometer

tegen de afstand tot dit punt. Het bepalen van het hoogteverschil der vloeistofmeniscus uit deze grafiek is aan fouten onderhevig, ook temperatuurschommelingen in de kamer kunnen aanleiding geven tot onzekerheid in het bepalen van de juiste plaats van de meniscus in de buret. Hoewel bij een goede functionering van de manostaat de druk binnen 0.01 mm constant kan worden gehouden, is het daardoor niet mogelijk deze nauwkeurigheid te berei-

ken in de aflezing van de druk. Aan dit bezwaar kan tegemoet worden gekomen, door de bij een bepaalde druk gemeten uitlooptijd van de oplossing, te vergelijken met de tegelijk bij die druk bepaalde uitlooptijd van een standaardvloeistof waarvoor we b. v. het oplosmiddel kunnen gebruiken (viscomanometer).

D. *Synchroon klok*

De constante frequentie van 1 kHz, welke de klok aandrijft, wordt door frequentiedeling verkregen uit een 100 kHz signaal, afkomstig van een kwartskristaloscillator. De deling geschiedt in drie trappen in een frequentie-deeltrap, die een 20 kHz, 4 kHz en een 1 kHz oscillator bevat. Bij deze oscillatoren, evenals bij de kwartsoscillator, komt de terugkoppeling tot stand door een capaciteitsieve driepuntsschakeling. Synchronisatie wordt verkregen door toevoeren van het signaal met constante frequentie nf aan het rooster van de triode der te synchroniseren oscillator met eigenfrequentie f . Ter controle van de synchronisatie, welke voor de betrouwbaarheid van de tijdsmeting noodzakelijk is, maken we gebruik van een kathodestraaloscillograaf. Als de frequenties van twee wisselspanningen gesynchroniseerd zijn, verschijnen er, bij het brengen van de ene frequentie op de verticale, de andere op de horizontale afbuigplaten van de oscillograaf, stilstaande Lissajous figuren op het scherm. Teneinde de 100 Kc, 20 Kc en 4 Kc wisselspanningen te kunnen aftakken, werden extra uitgangen aangebracht; de reeds aanwezige extra 1 Kc uitgang werd gewijzigd. Bij het afnemen van een dezer spanningen mag de meetapparatuur geen belasting geven op de te meten spanningsbron, zodat hierbij gebruik moest worden gemaakt van een versterker met grote ingangsimpedantie (kathodevolger). In de buffertrap voor de uitgangen van de 1 kHz oscillator werd de E F 22 (als triode) eveneens als anodebasis-versterker geschakeld. Getracht werd het gebied, waarin de wisselspanning met hogere frequentie de lagere bij variatie der frequentie nog kan synchroniseren, zo groot mogelijk te maken. Wanneer de amplitude van de synchroniserende spanning toeneemt, wordt dit gebied eerst groter, bereikt een maximum en neemt daarna weer af. Door capaciteitsverandering in de afstemkring met lagere frequentie kan de plaats van het synchronisatiegebied zo gekozen worden, dat zijn grenzen symmetrisch liggen ten opzichte van de frequentie van het synchroniserend signaal.

Eerst bepalen we hiertoe de frequentie van dit signaal vergeleken met de frequentie van een meetzender (R-C oscillator) als standaard: op een van de afbuigplaten van de oscillograaf brengen we het synchronisatiesignaal, afkomstig van de extra uitgang van de aan de afstemkring voorafgaande oscillatorkring; op de andere plaat het signaal van de meetzender. De frequentie van de zender, waarbij een stilstaand beeld optreedt, is de gezochte frequentie. Vervolgens worden de grenzen van het synchronisatiegebied nagegaan. Hierbij wordt de oorspronkelijke synchroniserende spanning vervangen door een signaal uit de meetzender van gelijke amplitude, waarvan we de frequentie variëren. Een aftakking van dit signaal gaat naar de oscillograaf en wordt daar vergeleken met het signaal afkomstig van de te synchroniseren oscillator met lagere frequentie. Indien nodig wordt door capaciteitsverandering in die kring de eigenfrequentie en dus het synchronisatiegebied zo verschoven, dat de zoeven bepaalde synchronisatiefrequentie in het midden van dit gebied komt te liggen. De 20 kHz kring bevat hiervoor een trimmercondensator.

Ter eventuele verbetering van de grootte van het synchronisatiegebied meten we dit gebied voor verschillende amplituden van het, van de R-C oscillator afkomstige, synchronisatiesignaal en brengen de sterkte van het oorspronkelijke signaal in overeenstemming met de gunstigste amplitude.

Het vervangingssignaal voor de 100 kHz van de kwartsoscillator werd aan de ingang van de deeltrap via 20 pF ingevoerd, die voor de 20 kHz kring aan g_1 van het hexode deel der eerste E. C. H. 21 via 10.000 pF, terwijl we tenslotte het 4 kHz signaal van de meetzender invoerden aan g_1 van de triode der tweede E. C. H. 21. Door spanningsdeling werd aan g_1 van de hexode der eerste E. C. H. 21 de gunstigste signaalsterkte verkregen, terwijl de sterkteregeling van het 4 kHz signaal gezocht werd in variatie van de capaciteit tussen de anode van de triode en g_1 van de hexode der tweede E. C. H. 21. Weerstand $R = 290 \text{ k}\Omega$ is in de plaats gekomen voor een oorspronkelijk daar ter plaatse gemonteerde potentiometer.

Door verticaal de 100 kHz en horizontaal de 1 kHz op het scherm van de oscillograaf te zetten, kan de synchronisatie tijdens de meting voortdurend in het oog worden gehouden. De frequentie van 100 kHz wordt zodanig ingesteld, dat de zwevingsfrequentie in het afstemoog van

een ontvanger afgestemd op 200 kHz (B. B. C.) zo laag mogelijk geworden is. De 1 kHz wisselspanning gaat van de deeltrap naar een versterker, alwaar de voor het betrouwbaar doorlopen van de klok benodigde energie verkregen wordt.

E. Viscosimeters

De metingen werden uitgevoerd in 2 viscosimeters van het Ubbelohdetype. Deze worden in het vervolg aangeduid met no. I en II. Viscosimeter II heeft een van normaal afwijkende vorm. Voor een bepaald deel van het onderzoek bleek het namelijk noodzakelijk de uitlooptijd van dezelfde stof te bepalen in capillairen van verschillende diameter. Door nu op de viscosimeter twee capillairen te bevestigen kon tijdsbesparing worden verkregen. Verder heeft viscosimeter II een klein hydrostatisch hoofd (± 4 cm). De in II, 1 besproken fout veroorzaakt door de verandering van het hydrostatisch hoofd tijdens het uitlopen, welke nu relatief groot zou kunnen worden, werd zo goed mogelijk geëlimineerd door de uitstroomreservoirs hellend op te stellen. Het volume van de reservoirs en de lengten van de capillairen werden experimenteel bepaald, de stralen voor viscosimeter II berekend met behulp van vergelijking 4.

Nummer viscosimeter	Nummer capillair	Volume reservoir (cm ³)	Lengte capillair (cm)	Straal capillair (cm)
I		2.607	16.20	
II	I	0.2642	19.15	0.01537
II	II	0.1913	107.1	0.02678

Een nadeel van de hellende volumina is, dat de drainage groter wordt en de viscosimeter een grotere gevoeligheid krijgt voor afwijkingen uit de verticale stand, een gevoeligheid welke vergelijkbaar is met die van de Ostwaldviscosimeter. Handhaven we de bovengrens der nauwkeurigheid op 0.005%, dan mag de afwijking van de verticale positie maximaal 2.5×10^{-4} graad bedragen. Wanneer de viscosimeter in het statief geklemd blijft, is de toegestane variatie van de as daarvan dus ongeveer 3×10^{-3} graad. Om aan deze eis tegemoet te komen, wordt de dwarsbalk waarin het statief geschroefd is, met stelpennen aan de thermostaatwand bevestigd. De viscosimeter zelf wordt door veertjes in een aantal messingblokjes gedrukt, die op het statief zijn gemon-

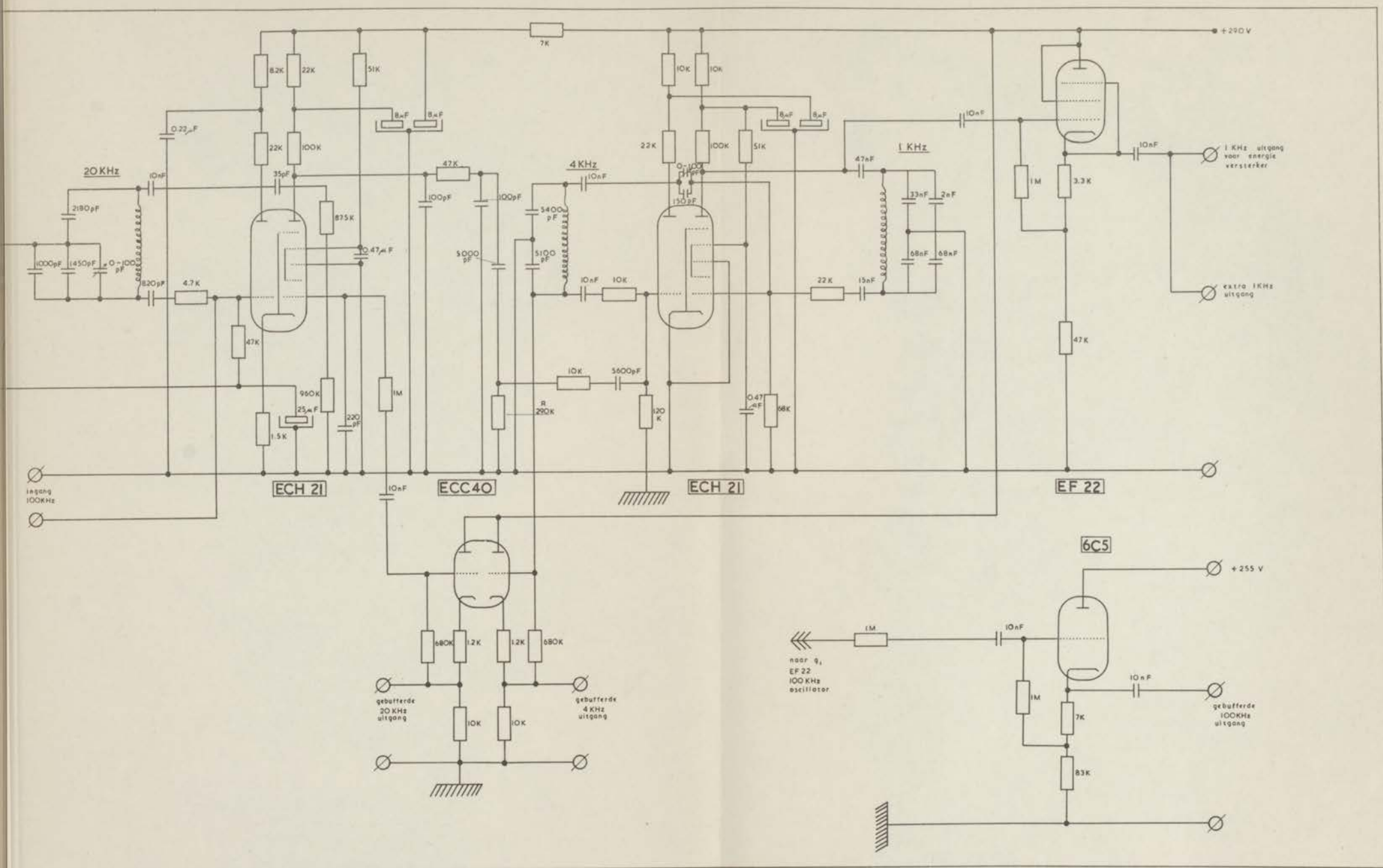
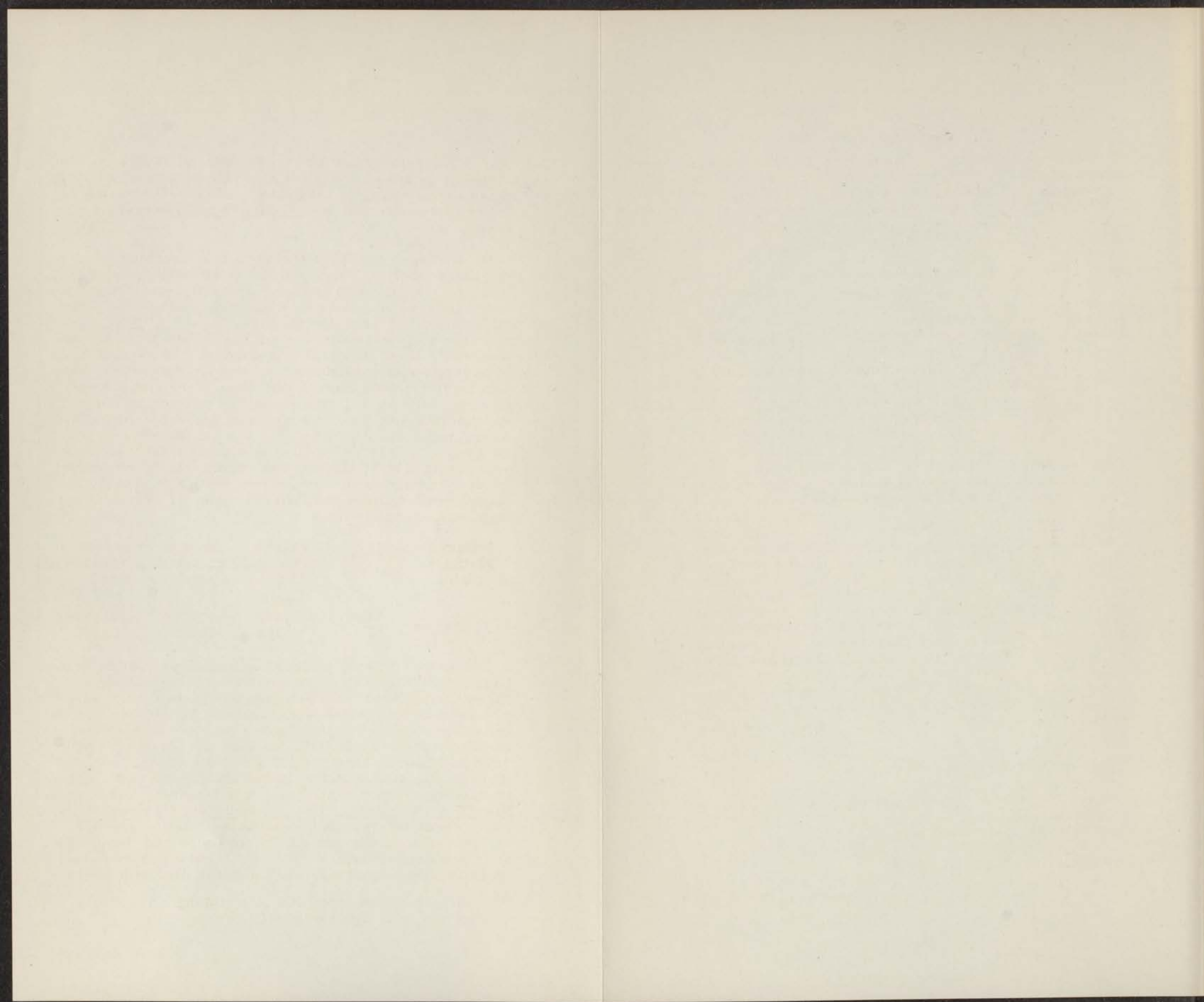


Fig. 4

a
frequentiedeeltrap

b
gebufferde extra 100 kHz uitgang
van de kwartsoscillator



teerd. Beide capillairbenen zijn door middel van een staafverbinding aan elkaar gelast, een der benen is in het messingblokje vastgekit met araldiet. Een systeem van driewegkranen is door middel van slijpstukjes op de benen van de viscosimeter aangesloten. Elke kraan geeft de mogelijkheid verbinding tot stand te brengen tussen:

- a) De persleiding, welke via een wasflesje voorzien van oplosmiddel naar de manostaat gaat of naar de persballon.
- b) De benen der viscosimeter.
- c) De buitenlucht, ook hier via een met oplosmiddeldamp verzadigde ruimte.

Het schoonmaken der viscosimeter dient zorgvuldig te geschieden. Vóór gebruik laten we haar eerst enige tijd met chroomzuur gevuld staan, waarna achtereenvolgens met gedestilleerd water, stofvrije aceton en aether verschillende malen gespoeld wordt en drooggezogen. Bij overgang op een andere vulling hoeft de viscosimeter niet uit de thermostaat genomen te worden. Met een speciale pipet, voorzien van een slijpstuk welke op het vulbeen van de viscosimeter past, kunnen we de vloeistof namelijk afzuigen. Van iedere oplossing worden eerst een aantal stopwatch metingen gedaan, tot een constante waarde van de uitlooptijd bereikt is. Meestal neemt in het begin de uitlooptijd toe, hetgeen wijst op een mogelijke adsorptie van polymeer aan de capillairwand. Daarna wordt de „spoeloplossing” vervangen door de eigenlijke, waarbij er wederom zorg voor gedragen wordt, dat de eventuele verdamping tot een minimum beperkt blijft, door tijdens het afzuigen de viscosimeter in verbinding te brengen met een met oplosmiddel verzadigde ruimte. Na iedere meting maken we de viscosimeter weer schoon en droog, door met stofvrij oplosmiddel en stofvrije aceton en aether te spoelen, waarna een andere concentratie gemeten kan worden.

2. Oplossingen

De metingen werden gedaan aan de volgende fracties Poly Vinyl Acetaat.

I: $M_n = 650.000$, osmotisch bepaald.

$M_w = 740.000$, uit lichtverstrooiing bepaald.

Deeltjes straal ongeveer 450 \AA .

Deze gegevens werden ons verstrekt door Dr. L. K. H. van Beek.

II: $M_{\eta} = 880.000$, viscosimetrisch bepaald (fractie IV, vermeld op p. 58 in de dissertatie van H. J. L. Schuurmans).

Als oplosmiddel gebruikten we toluen p.a. (Merck, Darmstad). Het is voor de reproduceerbaarheid van de metingen noodzakelijk, dat de te gebruiken vloeistoffen zo goed mogelijk stofvrij zijn. De pipetten en kolfjes werden uitgestoomd in een apparaat, analoog aan dat, welk door Thurmond ontwikkeld werd ten behoeve van de turbidimetrie. De benodigde toluen werd voor gebruik steeds driemaal door een glasfilter Pyrex no. 5 geperst.

De stockoplossingen bereidden we als volgt. Ongeveer 0.6 gram P. V. A. werd onder schudden opgelost in $\pm 100 \text{ cm}^3$ toluen. Deze oplossing werd driemaal geperst door een filter P2. Na nog enige tijd schudden (in totaal 6 uur), werd verder aangevuld met toluen tot de concentratie ongeveer 0.4 gram per 100 cm^3 bedroeg. De gewichtskoncentratie van de „stockoplossing“ werd bepaald door $\pm 5 \text{ cm}^3$ oplossing af te wegen en bij 80°C te laten staan tot een constant gewicht bereikt werd.

Opmerking: Na het maken van de voorraadoplossing van fractie I bleek de totale hoeveelheid toluen onvoldoende te zijn voor het maken van alle verdunningen, zodat deze oplossing in vacuum bijna droog werd gedampt en opnieuw gemaakt met een ander monster.

Om eventuele tijdeffecten te elimineren werden ook alle verdunningen steeds ten minste 6 uur geschud. Bij het maken hiervan werd bij een gewogen hoeveelheid oplossing, een hoeveelheid oplosmiddel gevoegd en vervolgens weer gewogen. Voor het dichtheidsincrement werd gevonden: $\delta\rho/\delta c = (2.491 \pm 0.001) \times 10^{-3}$, c is uitgedrukt in gewichtsprocenten. De dichtheid van toluen bij 25°C in lucht van 760 mm Hg en 50% relatieve vochtigheid bleek 0.85896 g/cm^3 te zijn. Met behulp van deze concentratieafhankelijkheid van de dichtheid werden alle concentraties berekend in gram per 100 cm^3 oplossing. Alle concentraties van fractie II werden in een kolfje gemaakt, waarin eenzelfde verdunning, welke niet gemeten werd, reeds enige tijd gestaan had. Concentratieverandering door absorbtie van polymeer aan de glaswand treedt daardoor naar alle waarschijnlijkheid niet op.

Concentratieverandering door adsorbtie:

De grootte-orde van de concentratieverandering als gevolg van adsorbtie van polymeer aan de wanden van het glaswerk waarmee de oplossingen in aanraking komen, werd nagegaan door van fractie II een adsorbtieisotherm te bepalen. Als adsorbens gebruikten we glasparels, de

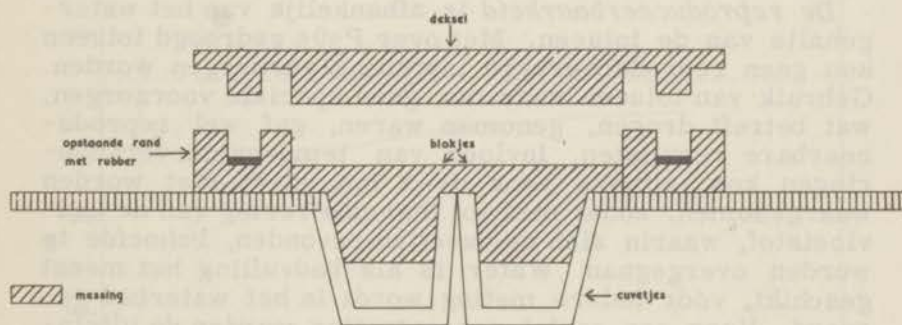


Fig. 5
Cuvet + houder voor interferometer

concentratieveranderingen werden gemeten in een Zeiss-interferometer. Voor organische oplosmiddelen is dit instrument niet zonder meer bruikbaar. Onderzocht werd daarom welke voorzieningen en verbeteringen noodzakelijk waren, zowel ter verbetering van de instelbaarheid, als van de reproduceerbaarheid bij meting van toluen of toluenoplossingen.

De instelbaarheid bleek afhankelijk te zijn van de verdamping van de toluen en van de mate van „schoon” zijn van de cuvetwanden. Hoe geringere verdamping, des te betere instelbaarheid. De dekglasjes, welke dienden voor afsluiting van de cuvetten, werden vervangen door een messingdeksel. Dit deksel past nauwkeurig in een op de cuvethouder aangebrachte gleuf, in deze gleuf bevindt zich een rubberlaag (zie figuur 5). Rubber is handiger in gebruik dan kwik, beide afsluitingen gaven dezelfde resultaten. Alle openingen tussen cuvet en houder werden zo goed mogelijk dichtgekit met araldiet. Twee messingblokjes, die tot vlak boven de vloeistof komen, elimineren de verdamping praktisch volkomen.

De reproduceerbaarheid is afhankelijk van het watergehalte van de toluen. Met over P_{205} gedroogd toluen kon geen reproduceerbare instelling verkregen worden. Gebruik van toluen waarvoor geen speciale voorzorgen, wat betreft drogen, genomen waren, gaf wel reproduceerbare resultaten. Invloed van temperatuurveranderingen kon, althans voor de 2 cm cuvet niet worden waargenomen, zodat niet tot thermostering van de badvloeistof, waarin zich de cuvetten bevonden, behoefde te worden overgegaan. Water is als badvulling het meest geschikt, vóór iedere meting wordt in het waterbad geroerd. Voor een aantal concentraties werden de uitslagen in schaaldelen van de interferometer gemeten, waarna een ijklijn werd opgesteld. De vergelijking van deze lijn, berekend met behulp van de methode van de kleinste kwadraten luidt als volgt:

$$y = 41.8 + 361.89 x$$

Hierin stelt y de totale uitslag in schaaldelen voor bij een gemiddelde nulstand (d.i. uitslag voor zuiver toluen) van 41.8; x is de concentratie van het polymeer in gewichtsprocenten. De vergelijking geldt tot ten minste $x = 0.6$. De middelbare fout in y bedraagt ± 1.46 . De oplossingen werden gemaakt door bij een gewogen hoeveelheid P.V.A. een gewogen hoeveelheid toluen p.a.

te voegen. Ook deze oplossingen werden ongeveer 6 uur geschud, de toluen was niet stofvrij gemaakt. Het schoonmaken van de cuvetten en blokjes geschiedde door met een Pasteurpipetje droog te zuigen. Bevatte een cuvet polymeeroplossing dan werd deze na leegzuigen, met een steeds voor dergelijke oplossingen gebruikte pipet, een aantal malen met toluen gevuld en leeggezogen. Na deze behandeling werden beide cuvetten nog 2 x gespoeld en leeggezogen. De voor de adsorbtieproeven gebruikte kolfjes en kogels werden schoongemaakt met chroomzuur. Grafiek no 6 geeft het verband

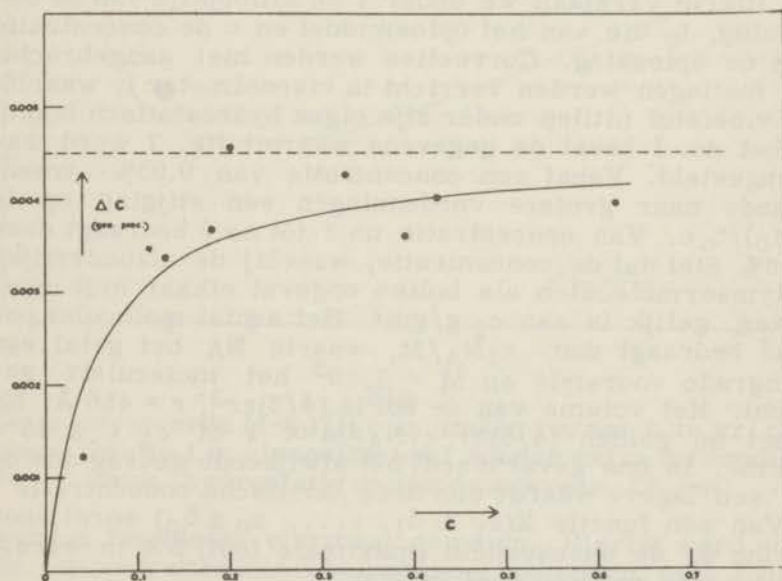


Fig. 6

Adsorbtieisotherm, polyvinylacetaat aan glas in toluen
 Δc : concentratieverandering per 400 cm² glasoppervlak
in gr/100 gr oplossing
 c : concentratie in gr/100 gr oplossing

weer tussen de concentratie in gewichtsprocenten en de concentratieverandering per 400 cm^2 glasoppervlak ten gevolge van de adsorbtie. De getrokken kromme is berekend uit:

$$a/a_s = \alpha c / (1 + \alpha c)$$

d. i. de adsorbtieisotherm van Langmuir; c stelt de concentratie in gewichtsprocenten voor; a is de concentratieverandering in gewichtsprocenten ten gevolge van de adsorbtie; $a_s = 0.0045\%$ is de verzadigingswaarde van de concentratieverandering; $\alpha = 20$ stelt een constante voor.

3. Experimentele resultaten en discussie

Metingen aan fractie I

Fig. no 7 geeft het verband weer tussen $(t-t_0)/t_0 c$ en c . Hierin verstaan we onder t de uitlooptijd van de oplossing, t_0 die van het oplosmiddel en c de concentratie van de oplossing. Correcties werden niet aangebracht. De metingen werden verricht in viscosimeter I, waarbij de vloeistof uitliep onder zijn eigen hydrostatisch hoofd. Tabel no. I bevat de gegevens waaruit fig. 7 werd samengesteld. Vanaf een concentratie van 0.05% treedt gaande naar grotere verdunningen een stijging op in $(t-t_0)/t_0 c$. Van concentratie no 3 tot no 6 bedraagt deze $\sim 26\%$. Stel dat de concentratie, waarbij de afzonderlijke polymeermoleculen als bollen opgevat elkaar niet meer raken, gelijk is aan $c_1 \text{ g/cm}^3$. Het aantal moleculen per cm^3 bedraagt dan: $c_1 N_A / M$, waarin N_A het getal van Avogrado voorstelt en $M = 7 \cdot 10^5$ het moleculair gewicht. Het volume van de bol is $(4/3)\pi r^3$; $r = 450 \text{ \AA}$. Er moet nu gelden $(4/3)\pi r^3 c_1 N_A / M < 1$ of $c_1 < 3 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. In ons geval treedt het afwijkende gedrag dus op bij een lagere waarde dan deze „kritische concentratie“.

Van een functie $X(x_1 \pm \delta_1, \dots, x_n \pm \delta_n)$ wordt voor kleine δ_k de onzekerheid (maximale fout) ΔX in eerste benadering gegeven door de som:

$$\Delta X = \sum_{k=1}^n \frac{\partial X}{\partial x_k} \delta_k$$

δ_k stelt de onzekerheid in de waarde van de grootheid x_k voor. De in de tabel genoemde onzekerheden $\Delta [(t-t_0)/t_0 c]$ werden op deze wijze berekend. Alle uitlooptijden

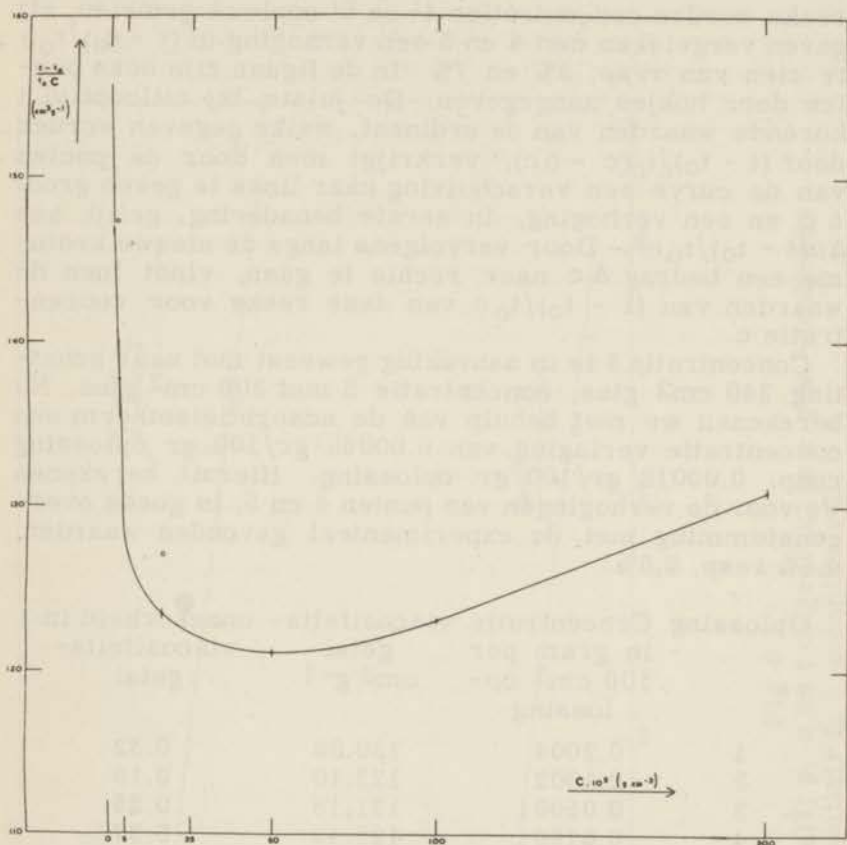


Fig. 7

Ongecorrigeerde $(t-t_0)/t_0 c$ in cm^3/g versus c in gr/cm^3 voor fractie I in viscosimeter I zonder extra uitwendige druk, hydrostatisch hoofd ongeveer 17 cm

werden tenminste viermaal gemeten. Hierbij werd voor de concentraties slechts rekening gehouden met fouten als gevolg van onnauwkeurigheden in de wegingen, niet die welke veroorzaakt werden door adsorbtie van polymeer aan het glaswerk. De invloed van dit effect werd als volgt nagegaan. De verdunningen werden nogmaals gemaakt, nu echter niet in schone kolfjes, doch in die welke voor de eerste serie gebruikt waren, waarin dus reeds een adsorbtie laag aanwezig was. Van de nieuwe

reeks werden concentraties 4' en 5' opnieuw gemeten, zij gaven vergeleken met 4 en 5 een verhoging in $(t - t_0)/t_0 c$ te zien van resp. 3% en 7%. In de figuur zijn deze punten door hokjes aangegeven. De juiste bij uitlooptijd t horende waarden van de ordinaat, welke gegeven worden door $(t - t_0)/t_0(c - \Delta c)$, verkrijgt men door de punten van de curve een verschuiving naar links te geven groot Δc en een verhoging, in eerste benadering, gelijk aan $\Delta c(t - t_0)/t_0 c^2$. Door vervolgens langs de nieuwe kromme een bedrag Δc naar rechts te gaan, vindt men de waarden van $(t - t_0)/t_0 c$ van deze reeks voor concentratie c .

Concentratie 4 is in aanraking geweest met naar schatting 240 cm² glas, concentratie 5 met 300 cm² glas. Nu berekenen we met behulp van de adsorptieisotherm een concentratie verlaging van 0.00068 gr/100 gr oplossing resp. 0.00018 gr/100 gr oplossing. Hieruit berekenen we voor de verhogingen van punten 4 en 5, in goede overeenstemming met de experimenteel gevonden waarden: 4.1% resp. 6.5%.

Oplossing	Concentratie in gram per 100 cm ³ oplossing	viscositeitsgetal cm ³ g ⁻¹	onzekerheid in viscositeitsgetal
1	0.2004	130.88	0.32
2	0.1002	123.10	0.16
3	0.05001	121.16	0.25
4	0.01661	123.49	0.37
4'	0.01668	127.06	
5	0.002751	137.7	0.24
5'	0.002766	147.3	
6	0.004569	155.7	1.76

Tabel I

Metingen aan Fractie II

Deze werden uitgevoerd in viscosimeter II voor verschillende uitwendige drukken, zodat allereerst de invloed van de drainage op de uitlooptijd werd nagegaan. In het volgende geven we de voor kinetische energie en verandering van het hydrostatisch hoofd gecorrigeerde uitwendige en totale drukken aan met p_u resp. p , de voor drainage gecorrigeerde tijden met t , terwijl de gemeten grootheden voorzien worden van accentteken. Volgens de

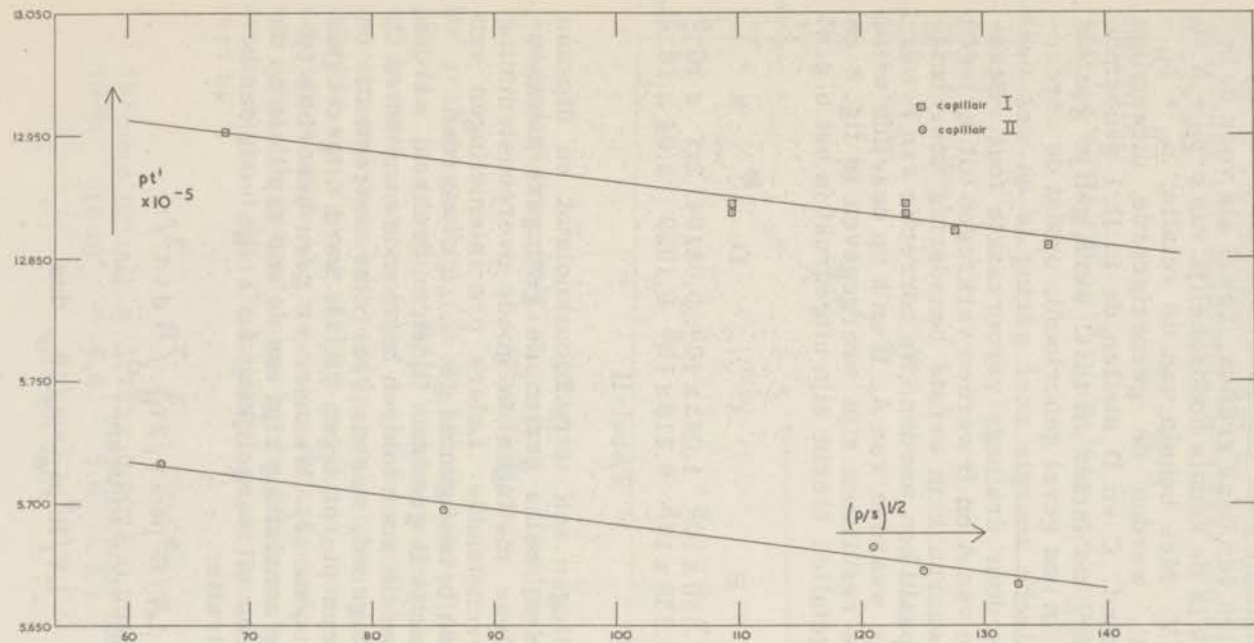


Fig. 8
 $pt' \times 10^{-5}$ versus $(p/s)^{1/2}$; p, s en t uitgedrukt in c. g. s. -eenheden
 □ capillaire I; o capillaire II

in II.1 voorgestelde theorie zal wanneer de invloed van andere correcties verwaarloosbaar is, pt' uitgezet tegen $(p/s)^{\frac{1}{2}}$ een rechte geven met helling $8\eta Lk/\pi R^4$. Hierin stelt k een constante voor onafhankelijk van η en S . Voor het samenstellen van deze grafiek, zowel als voor de berekening van k is de kennis noodzakelijk van $p=p_u + A$ en $8\eta L/\pi R^4 = B/V$. Met behulp van de relatie: $p_u = p'_u - C(t')^{-2} - Dt'$, werden de gecorrigeerde uitwendige drukken berekend. C en D stellen de in II.1 genoemde constanten voor, de factor m in C werd gelijk gesteld aan 1. Dit is in ons geval geoorloofd, omdat de correctie voor kinetische energie zeer gering is en wel veel kleiner dan de door drainage veroorzaakte fout. Benaaderde waarden van A en B werden verkregen uit p_u tegen $1/t'$ curven, waarna k in eerste benadering voor beide capillairen bepaald kon worden. Na correctie van t' werden verbeterde waarden van A , B en k op dezelfde wijze verkregen. De resultaten zijn weergegeven in fig. 8 en tabel II. De getallen hierin zijn uitgedrukt in het c. g. s. stelsel.

	A	B	C	D	k
cap I	4034	1.330×10^6	1.093×10^5	0,08104	2.7×10^{-5}
cap II	3436	5.838×10^5	6.216×10^3	0,1929	2.04×10^{-5}

Tabel II

Stopwatch metingen aan tetrachloorkoolstof en dioxaan gaven k waarden, welke gezien de geringere nauwkeurigheid van deze metingen in goede overeenstemming waren met bovenstaande. Latere precisieingen van H. W. Zweegman bevestigden de gemiddelde k -waarden.

Alle aan fractie II gemeten tijden en drukken, werden met behulp van de voor toluen berekende constanten C , D en k gecorrigeerd, waarna voor elke concentratie en beide capillairen pt_0/pt tegen $pR/2L$ werd uitgezet (zie figuur 9 voor conc. 2). Wanneer er geen adsorptie optreedt moet er aansluiting zijn van de ene capillair op de andere. Immers uit vergelijking 4a volgt voor een bepaalde concentratie:

$$LV/R^4 pt = \pi/2\tau_R^4 \int_0^{\tau_R} d\tau \tau^3/\eta$$

anderzijds geldt voor toluen:

$$LV/R^4 pt_0 = \pi/8\eta_0, \text{ dus}$$

$$(pt)_0/pt = (4\eta_0/\tau_R^4) \int_0^{\tau} R d\tau(\tau^3/\eta) = H(pR/2L)$$

pt_0/pt is dus een functie van $pR/2L$, onafhankelijk van de gebruikte viscosimeter. Als nu echter in de oplossing, tengevolge van adsorbtie, de straal van de capillair gelijk is aan:

$$R' = R - b$$

dan wordt:

$$pt_0/pt = [R'/(R'+b)]^4 H(pR'/2L) = (1-4b/R')H(pR'/2L)$$

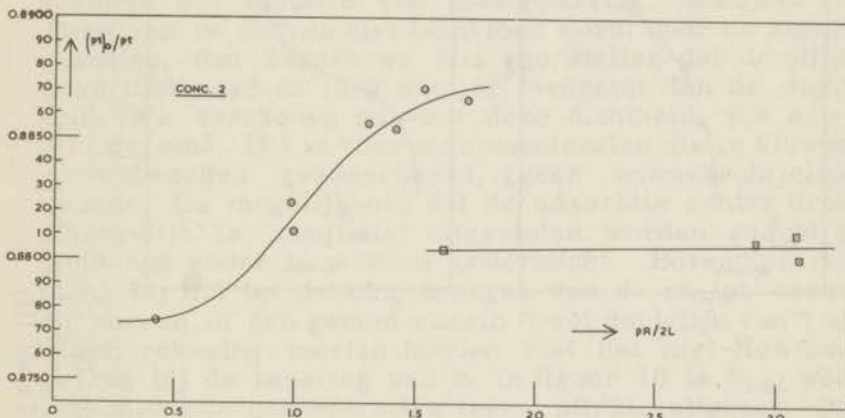


Fig. 9
 pt_0/pt versus $pR/2L$ in c. g. s.-eenheden voor conc. 2
(Tabel III)

De grafiek geeft pt_0/pt als functie van $pR/2L$ en niet van $pR'/2L$. Daar echter R/R' slechts weinig van 1 verschilt en de twee curven voor de beide capillairen aan elkaar moeten worden aangepast in een gebied waar de afhankelijkheid van τ_R nog slechts gering is, kon een vrij nauwkeurige waarde van b worden verkregen door pt_0/pt voor een bepaalde waarde van τ_R (wij kiezen $\tau_R = 2$) uit te zetten tegen $1/R$. De helling van de verkregen lijn levert b :

	1	2	3	4
10^3conc. (g/ml)	1.7823	0.9023	0.2586	0.1124
$10^5 b \text{ (cm)}$	6.6	5.6	5.1	4.7

Tabel III

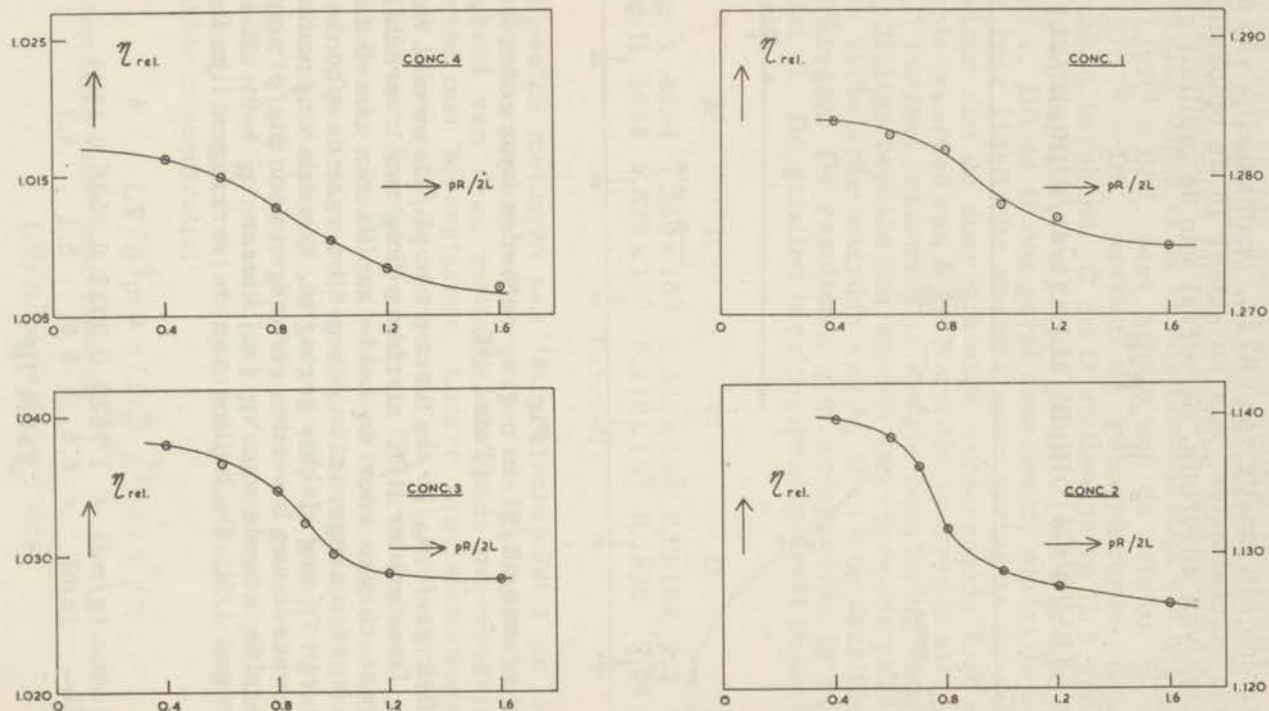


Fig. 10
 η_{rel} tegen $pR/2L$ in c.g.s.-eenheden voor conc. 1, 2, 3
 en 4 (Tabel III)

Bij de berekening, die zoals gezegd alleen juist is voor die τ waarden waarvoor de oplossing Newtons is, werd slechts gebruik gemaakt van de gegevens verkregen met behulp van twee capillairen. Nader onderzoek, te verrichten met meerdere capillairen en in τ gebieden welke elkaar goed overlappen is noodzakelijk. Uit onze gegevens blijkt dat b vergeleken met de adsorbtieisotherm voor $\tau = 0$ (fig. 6) sneller naar de verzadigingswaarde convergeert. Zonder meer mogen we beide isothermen echter niet vergelijken. De ene curve beschrijft de dikte van de adsorbtie laag, de andere de geadsorbeerde hoeveelheid per eenheid van glasoppervlak. Wanneer de vorm van de curven niet beïnvloed wordt door de schuifspanning, dan kunnen we ons voorstellen dat de effectieve dikte van de laag sneller toeneemt dan de dichtheid. We berekenen nu voor deze dichtheid: $\rho = a/b \cong 0.17 \text{ gr/cm}^3$. Dit is voor macromoleculen die in kluwen vorm worden geadsorbeerd, geen onwaarschijnlijke waarde. De mogelijkheid dat de adsorbtie echter drukafhankelijk is, mag niet uitgesloten worden geacht en dient nog nader te worden onderzocht. Bovendien zou men, bij het tot dekking brengen van de p_{t_0}/p_t versus τ_R curven in een gebied waarin η wél duidelijk van τ afhangt, rekening moeten houden met het niet-Newtonse gedrag bij de bepaling van b . In figuur 10 is η_{rel} voor verschillende concentraties tegen $pR/2L$ uitgezet. Ook in de meest verdunde oplossing treedt nog niet-Newtonse gedrag op, hetgeen een aanwijzing is, dat het grensviscositeitsgetal eveneens gradient afhankelijk is. De relatieve viscositeit berekenen we voor de verschillende τ waarden uit:

$$\frac{1}{\eta_{rel}} = \frac{(pt)_0}{pt} + \frac{\tau_R}{4} \frac{d}{d\tau_R} \left[\frac{(pt)_0}{pt} \right] \quad (28)$$

welke betrekking kan worden afgeleid uit vergelijking (18), wanneer men bedenkt dat p_{t_0} niet van τ_R afhangt en τ_R evenredig is aan p . Nu schrijven we (28) in de vorm:

$$\frac{\eta_{rel}^{-1}}{c} \cong \frac{t-t_0}{t_0 c} + \frac{\tau_R}{4c} \frac{d}{d\tau_R} \left[\frac{t}{t_0} \right],$$

of

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{t-t_0}{t_0 c} + \frac{\tau_R}{4} \frac{d}{d\tau_R} \left(\frac{t-t_0}{t_0 c} \right) \right]$$

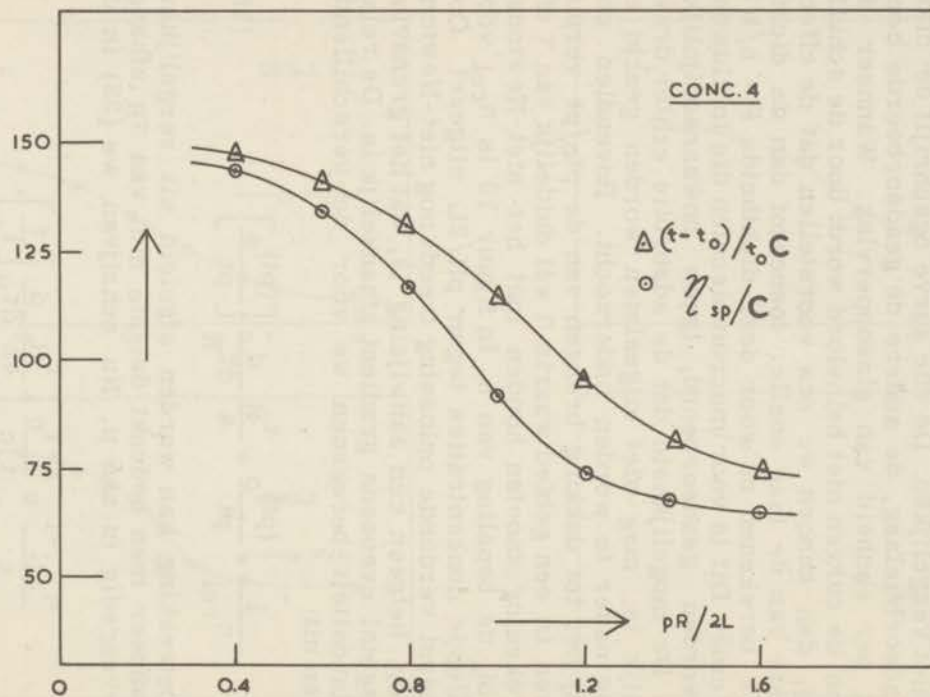


Fig. 11
 η_{sp}/c naast $(t-t_0)/t_0 c$ versus $pR/2L$; c , p , R en uitgedrukt in c. g. s. -eenheden

Dit resultaat is vergelijking (12) van Akkerman, Pals en Hermans (A. H. P.) in een andere vorm ⁴⁰⁾. In figuur 11 is η_{sp}/c naast $(t-t_0)/t_0 c$ tegen $pR/2L$ uitgezet voor concentratie 4. Het verschil tussen de beide krommen wordt gegeven door:

$$\frac{\tau_R}{4c} \frac{d}{d\tau_R} \left[\frac{t}{t_0} \right]$$

Golub ⁴¹⁾ berekende de schuifspanningsafhankelijkheid van het grensviscositeitsgetal volgens de conventionele en de A. H. P. methode. Hij vond voor een aantal polyisoprenen verschillen van slechts enkele procenten; in ons geval (conc: 0,01%) heeft het verschil soms zelfs een grootte van ongeveer 20%. Uit figuur 10 blijkt verder een ombuigen naar horizontaal verloop voor lage τ -waarden. Dit kunnen we beschrijven door een relatie van de vorm:

$$1/\eta_{rel} = 1/\eta_{rel}^0 + a_1 \tau^2 + \dots$$

Hierin stelt η_{rel}^0 de relatieve viscositeit voor schuifspanning nul voor. Deze vergelijking is dus in overeenstemming met de eis, dat bij omkering van het teken van τ , het teken van η_{rel} onveranderd blijft. De invloed van de schuifspanning op de $(t-t_0)/t_0 c$ versus c grafiek blijkt uit figuur 12, waar deze curve zowel als die van η_{sp}/c , beiden voor $\tau_R \approx 0.4$ getekend zijn. Het verschil tussen de curven zal het grootst zijn voor die τ -waarden waarvoor $d(\eta_{rel})/d\tau$ een maximale waarde bereikt. Ook hebben de curven voor die waarden een sterk afwijkende vorm en buigen veel meer naar omlaag. De Huggins constante k berekend uit de vergelijking:

$$\eta_{sp} = [\eta] c + k [\eta]^2 c^2 + \dots$$

bedraagt 0.65 voor de curve in fig. 12. Voor ketenmoleculen in een goed oplosmiddel is dit geen onwaarschijnlijke waarde. Wagner ⁴²⁾ vond voor het systeem polyvinylacetaat-aceton een waarde 0.38 in een concentratiegebied van 0.25 gr/100 cm³ tot ongeveer 1 gr/100 cm³. Om de invloed van de adsorbtie op de η_{sp}/c versus c curve nauwkeurig aan te geven zijn de gegevens te onvolledig. Daarom werd hier ervan afgezien.

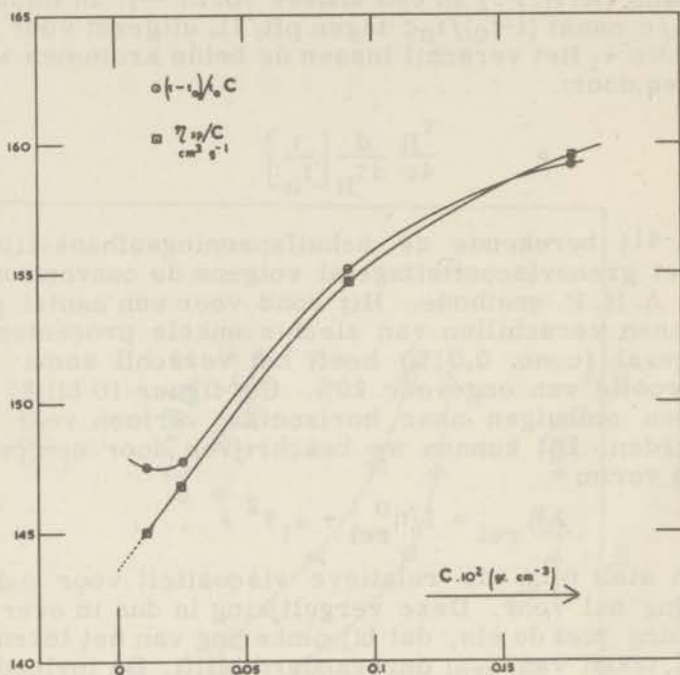


Fig. 12
 η_{sp}/c naast $(t-t_0)/t_0 c$ in cm^2/g versus $10^2 c$ (c in g/cm^3)

Conclusies

1. In verdunde oplossing treedt een anomaal gedrag van de η_{sp}/c versus c curve op. Dit anomale gedrag moet veel meer toegeschreven worden aan schuifspanningseffecten dan aan een ontarring en expansie der polymeermoleculen beneden een concentratie waarbij deze los van elkaar komen, zoals Streeter en Boyer veronderstelden. Van een scherp gedefinieerde kritische concentratie is geen sprake. De juiste waarde van $[\eta]_{q=0}$ verkrijgt men slechts indien voor iedere concentratie $(\eta_{sp}/c)_{R=\infty}^{q=0}$ tegen c wordt uitgezet. De invloed van concentratieverandering door adsorbtie van polymeer aan het glaswerk kan eenvoudig worden geëlimineerd. Ver-

nauwing van de capillair door adsorbtie veroorzaakt een verhoging van η_{sp}/c . Eventuele invloed hiervan op de vorm van de curve η_{sp}/c versus c dient nog nader te worden onderzocht.

2. De schijnbare viscositeit is een even functie van de schuifspanning:

$$\eta^* = \eta - a_1 \tau^2 - a_2 \tau^4 - \dots$$

De kromming van de η^* tegen τ grafiek blijft beperkt tot kleine τ -waarden.

3. Ook in zeer verdunde oplossing treedt niet-Newtons gedrag op. Voor een conc. van 0.01% neemt $(\eta_{sp})_{\tau} / (\eta_{sp})_{\tau=0}$ af van 1 voor $\tau=0$ tot ongeveer 0.4 voor $\tau=6 \text{ dyn./cm}^2$. In een recent artikel berekende Čopič⁴²⁾ dat de waarde van het grensviscositeitsgetal in de limiet voor $q = \infty$, zelfs af kan nemen tot 25% van de waarde voor gradient nul.

4. De fout die gemaakt wordt door uitzetten van $\lim_{c=0} (t-t_0)/t_0 c$ in plaats van $\lim_{c=0} (\eta_{sp}/c)$ tegen τ is soms vrij groot.

5. De hoeveelheid vloeistof die achterblijft in de tijd waarin deze vloeistof door een cilindervormig reservoir stroomt, wordt gegeven door:

$$\Delta v = 4v/3r (\eta U/gs)^{\frac{1}{2}}$$

Hierin stelt v het volume van het reservoir voor, r de straal van de doorsnede, U de snelheid van de vloeistof, η en s resp. de viscositeit en de dichtheid van de vloeistof en g de versnelling van de zwaartekracht.

SUMMARY

The limiting viscosity number is defined as:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$$

where η is the viscosity of the solution, η_0 that of the solvent and c the concentration of the solute. Many authors have compared the experimental values of $[\eta]$ for suspensions of molecules of known dimensions (spheres or ellipsoids) with those calculated by means of a hydrodynamic theory, others have done experiments on solutions of macromolecules to establish the relation between the molecular weight and the limiting viscosity number. The determination of $[\eta]$ is also important in connection with the problem of non-Newtonian flow, that is, the decrease of the apparent viscosity with increasing shear rate (q). If the limiting viscosity number is independent of the shear, the non-Newtonian behaviour is not a property of the single molecule but results from interactions. Further, the nature of the function $\eta(q)$ has yet to be established, several workers found an odd function which on physical grounds is not admissible.

For an accurate determination of $[\eta]$ it is necessary to carry out measurements at high dilutions. Uncharged polymers usually give a straight line when η_{sp}/c is plotted against c . According to Boyer and Streeter, Umstätter and also Takeda and Tsuruta, however, very significant deviations from the straight line are observed at concentrations below 0.001 g/cm^3 .

It was the aim of the present work to carry out accurate measurements in the dilute region and to investigate the dependence of the limiting viscosity number on the rate of shear.

The first chapter, section 1, describes how the viscosity-shear dependence can be expressed in measurable quantities, and some experimental results obtained from the literature are given. In section 2 the molecular aspects of the non-Newtonian flow are discussed, while the last section contains a description of the determination of the limiting viscosity number.

Several sources of error in capillary viscometry are discussed in chapter II. A new theory is given for the liquid adhering to the wall of the reservoir during the flow. It is predicted that the volume of this liquid is proportional to the square root of the pressure head of the liquid divided by its density. Experiments which confirm this theory are carried out (III, 3). Other experiments done independently by Jones et al. can also be understood from this theory.

In chapter III, 1 a number of refinements are described in the precision viscometry apparatus built by Kooi. These include a new bridge for the temperature control and a monitor apparatus to follow the synchronisation during a measurement between the 100 kc signal of a quartz cristal oscillator and the 1 kc alternating current driving the clock.

From the experiments described in section 3 on polyvinylacetate in toluene, it can be concluded that in dilute solution there is an anomalous behaviour of the $(t-t_0)t_0 c$ versus c curve, t being the time of efflux. It is shown that this is due to the influence of the shearing stress. Moreover, narrowing of the capillary by adsorption of polymer increases t and may also have an influence on the shape of the curve.

The apparent viscosity is found to be an even function of the shear stress. The non-Newtonian behaviour of η_{sp}/c is quite pronounced even in very dilute solutions: $(\eta_{sp})_{\tau}/(\eta_{sp})_{\tau=0}$ decreases from 1 for $\tau = 0$ to 0.4 for $\tau = 6$ dyne/cm².

Finally, the error made by plotting $(t-t_0)/t_0 c$ instead of η_{sp}/c against c or τ is often considerable.

LITERATUUR

1. W. Ostwald, *Kolloid- Z.* 36, 99 (1925)
2. H. Garret, *Philos. Mag. J. Sci.* 6, 374 (1903)
A. Du Pré Denning, *Diss. Heidelberg* (1903)
3. E. C. Bingham, *Proc. Am. Soc. testing materials* 19,
641 (1919)
4. A. Szegvari, *Z. Physik. Chem. (A)* 108, 175 (1924)
5. R. Herzog en K. Weissenberg, *Kolloid- Z* 46, 277
(1928)
6. B. Rabinowitsch, *Z. Physik. chem.* 145, 1 (1929)
7. R. N. Saal en P. Koens, *J. Inst. Petrol. Techn.* 19, 176
(1933)
8. F. D. Farrow en G. M. Lawe, *J. Text. Inst. T* 414, 14
(1923)
F. D. Farrow, G. M. Lawe en S. M. Neale, *J. Text,
Inst. T* 157, 15 (1924)
9. M. Mooney, *J. Rheol.* 2, 210 (1931)
10. J. G. Kriebel en J. C. Whitwell, *Textile Research
J* 19, 253 (1949)
11. I. M. Krieger en S. M. Maron, *J. Colloid Sci.* 6, 528
(1951)
12. E. Wada, *J. Scient. Res. Inst.* 47, 1320, 149 (1953)
13. I. M. Krieger en S. H. Maron, *J. Applied Phys.* 25, 72
(1954)
14. J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* 64, 1330 (1942)
15. L. R. G. Treloar en D. W. Saunders, *Trans. Inst. Rubber
Ind.* 24, 92 (1948)
16. H. T. Hall en R. M. Fuoss, *Science (Lancaster)* 112,
424 (1950)
17. G. de Wind, *Diss. Groningen* (1951)
18. F. G. Fox, J. C. Fox en P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*
73, 1902 (1951)
19. U. P. Strauss en R. M. Fuoss, *J. Polymer Sci.* 8, 593
(1952)
20. P. Alexander, *J. Polymer Sci.* 8, 446 (1952)
P. Alexander en M. Fox, *Nature* 169, 572 (1952)
21. J. H. Dalton en N. J. Johnston, *J. Applied Phys.* 4, 225
(1933)
22. B. Rabinowitsch, *Z. Physik. Chem.* 166, 257 (1933)
23. J. H. Greenblatt en D. Fenson, *Ind. Eng. Chem.* 39,
1037 (1947)

24. F. W. Schremp, J. D. Ferry en W. W. Evans, *J. Applied Phys.* 22, 711 (1951)
25. W. Philippoff, *Kolloid-Z* 71, 1 (1935)
26. M. Reiner en R. Schönfeld-Reiner, *Kolloid-Z* 65, 44 (1933)
27. W. Kuhn en H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* 28, 1533 (1945)
28. D. J. Streeter en R. F. Boyer, *J. Polymer Sci.* 14, 5 (1954)
29. H. Umstätter, *Makromol. Chem.* 12, 2, 94 (1954)
30. O. E. Ohrn, *J. Polymer Sci.* 17, 137, (1955)
32. J. Kooi, *Diss. Groningen* (1952)
33. D. T. F. Pals en J. J. Hermans, *Rec. trav. chim.* 71, 433 (1952)
34. G. Jones en H. J. Fornwalt, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 1683 (1938)
35. G. Jones en E. Ferrel, *J. Chem. Soc.* 325, (1939)
36. R. M. Fuoss en G. I. Cathers, *J. Polymer Sci.* 4, 97 (1949)
37. *Handbuch der Physik*, Berlin, 3, 516 (1928)
38. J. R. Riley en G. W. Seymour; *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*; 18, 387 (1946)
39. R. L. Burwell, Jr., A. H. Peterson en G. B. Rathmann, *Rev. Sci. Instruments* 19, 608 (1948)
40. F. Akkerman, D. R. F. Pals en J. J. Hermans, *Rec. trav. chim.* 71, 56 (1952)
41. M. A. Golub, *J. Polymer Sci.* 18, 156 (1955)
42. R. H. Wagner, *J. Polymer Sci.* 2, 21 (1947)
43. M. Čopič, *J. Chim. phys.* 53, 440 (1956)

STELLINGEN

- I. De door Jones en Fornwalt toegepaste methode om de in een Ostwald-viscosimeter bepaalde relatieve viscositeit te corrigeren voor oppervlaktespanningseffecten is onjuist.
G. Jones en H. J. Fornwalt *J. Am. Chem. Soc.* 60, 1683 (1938)
- II. De verbinding, die door Kharasch e. a. geïsoleerd werd uit het reactieproduct verkregen door behandeling van een mengsel van cis- en trans-1,3-dihydroxy-cyclohexaan met HBr, is niet het cis-1,3- maar het trans-1,4-dibroom-cyclohexaan.
N. S. Kharasch; J. S. Sallo en W. Nudenberg;
J. Org. Chem. 21, 129 (1956)
W. Kwestroo, F. A. Meijer en E. Havinga;
Rec. trav. chim. 73, 717 (1954)
- III. De aanname van Fuoss en Gathers over het volume dat, bij stroming van een vloeistof door een viscosimeter, achterblijft aan de wand van het reservoir is onjuist.
R. M. Fuoss en G. I. Gathers; *J. Polymer Sci.* 4, 97 (1949)
Dit proefschrift pag. 29
- IV. De verklaring, die Kasha geeft van de gele kleur van een mengsel van α -chloornaphtaleen en aethyljodide is aanvechtbaar.
M. Kasha; *J. Chem. Physics* 20, 71 (1952)

- V. De magnetische eigenschappen van $\text{Mn Co}_2 \text{O}_4$ kunnen het best verklaard worden door aan te nemen dat de structuur van deze verbinding of $\text{Mn}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Co}^{\text{III}}]\text{O}_4$ of $\text{Co}^{2+}[\text{Mn}^{3+}\text{Co}^{\text{III}}]\text{O}_4$ is.
F. K. Lotgering; proefschrift Utrecht (1956) p. 78
- VI. De aanname van Blupesh over het bestaan van BeCl_5^{3-} en BeCl_6^{4-} ionen in waterig milieu is aan bedenking onderhevig.
Blupesh, C. Purkayasta; J. Indian Chem. Soc. 25, 81 (1948)
- VII. Het is noodzakelijk om bij de nauwkeurige bepaling van de warmtecapaciteit van een calorimetervat, de temperatuur zowel in het vat als aan de buitenwand ervan te meten.
- VIII. Het onderscheid, dat in de organische chemische vakliteratuur wordt gemaakt tussen conformatie en configuratie is niet zinvol.
- IX. De aanduiding „alkalivrij“ op de verpakking van synthetische wasmiddelen is misleidend.
- X. Het is te betreuren, dat in de „Geneesmiddelencommissie“ genoemd in art.27 van het ontwerp „Wet op de Geneesmiddelenvoorziening“ een belangrijke plaats is toegekend aan personen, welke zuiver economische belangen vertegenwoordigen.

