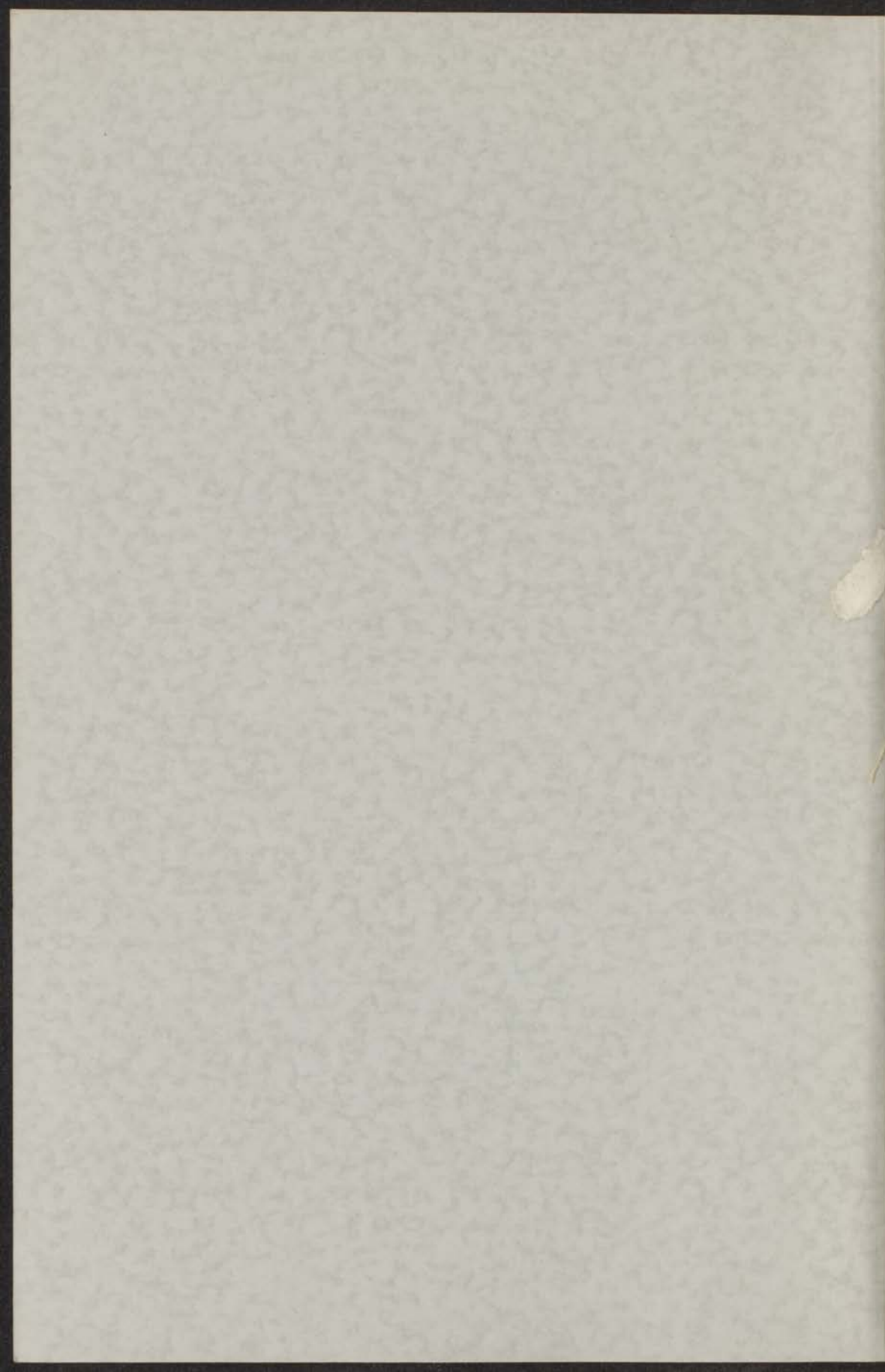


14 Z

28

PRECISIE-VISCOSIMETRIE  
VAN OPLOSSINGEN VAN  
POLYISOBUTYLEEN IN TOLUEEN

H. W. ZWEEGMAN



PRECISIE-VISCOSIMETRIE  
VAN OPLOSSINGEN VAN  
POLYISOBUTYLEEN IN TOLUEEN

POLYISOBUTYLEEN IN TOLUEEN

PROEFSCHRIFT

TER VERVOLGING VAN DE CURSUS VAN  
DOCTOR IN DE WET EN NATUURKUNDE  
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN OP  
GEDRAG VAN DE RECTOR MAGISTRUS  
D. W. DE JONCKHEERE, HOOFDWAARDER DER  
FACULTEIT DER ONDELRISDINGEN, TER  
AANVAARDING VAN DE FACULTEIT DER  
WET EN NATUURKUNDE, OP WEDERDAG  
OP WOENSDAG 14 APRIL 1926 TE 16 O'UREN.

1926

HENDRIK WILLEM ZWIETOMAN

DOCTOR IN WETENSCAPEN IN 1926

THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
PRESS

PRECISIE-VISCOSIMETRIE  
VAN OPLOSSINGEN VAN  
POLYISOBUTYLEEN IN TOLUEEN

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. S. E. DE JONGH, HOOGLERAAR IN DE  
FACULTEIT DER GENEESKUNDE, TEGEN DE  
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER  
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN  
OP WOENSDAG 16 APRIL 1958 TE 16 UUR

DOOR

HENDRIK WILLEM ZWEEGMAN

GEBOREN TE 'S-GRAVENHAGE IN 1931

UITGEVERIJ EXCELSIOR - ORANJEPLEIN 96 - 'S-GRAVENHAGE

POLYISOBUTYLEEN IN TOLUEEN  
VAN OPLOSSINGEN VAN  
PRECISIE-VISCOSIMETRIE

PROEFSCHRIFT

TER VERKRING VAN DE GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS EN NATUURKUNDE  
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LINDEN OP  
DEZELF VAN DE RECTOR MAGNIFICUS  
**Promotor: Prof. Dr. A. J. Staverman**  
FACULTEIT DER CHEMISCHER WETENSCHAPPEN  
VAN DE FACULTEIT DER  
WIS EN NATUURKUNDE TE VERDENEN  
OP WEDNESDAG 18 APRIL 1958 TE LINDEN

DEUR

HENDRIK WILLEM ZWEEGMAN

ORDEHOUDER VAN DE FACULTEIT DER

## INHOUD

|  |    |
|--|----|
| Hoofdstuk I - Inleiding  | 6  |
| 1. Algemeen  | 7  |
| 2. Verreende normale bij lage $\eta$                                       | 10 |
| 3. Reikwijd van de schuifspanning op de viscositeit                        | 13 |
| 4. Doel van het onderzoek  | 20 |
| Hoofdstuk II - Apparatuur en Methodiek                                     | 23 |
| 1. Algemeen  | 23 |
| 2. Viscosimeter  | 24 |
| Hoofdstuk III - Correcties bij capillair viscositeitsmeten                 | 28 |
| 1. Kinetische energie  | 28 |
| 2. Verandering van het hydrostatisch hoofd tijdens de meting               | 31 |
| 3. Drainage  | 34 |
| Hoofdstuk IV - Meetresultaten en Discussie                                 | 42 |
| 1. Het gebruikte polymeer  | 42 |
| 2. Bepaling van het hydrostatisch hoofd                                    | 43 |
| 3. Het maken van de oplossingen  | 45 |
| 4. Werkwijze   | 46 |
| 5. Het aanbrengen van correcties op de gemeten druksen en tijdsintervallen | 51 |
| 6. Viscositeiten van de oplossingen  | 57 |
| 7. Discussie van de meetresultaten   | 60 |
| Summary  | 61 |
| Literatuur   | 62 |

*Aan mijn Ouders  
Aan mijn Vrouw*

President (Prof.) Dr. W. J. G. van der Meer

Jan van der Meer  
Jan van der Meer



## INHOUD

|   |    |
|---|----|
| Hoofdstuk I - Inleiding   | 9  |
| 1. Algemeen   | 9  |
| 2. Vermeende anomalie bij lage $c$                                      | 10 |
| 3. Invloed van de schuifspanning op de viscositeit                      | 17 |
| 4. Doel van het onderzoek   | 20 |
| Hoofdstuk II - Apparatuur en Methodiek                                  | 22 |
| 1. Algemeen   | 22 |
| 2. Viscosimeter   | 25 |
| Hoofdstuk III - Correcties bij capillair viscosimetrie                  | 29 |
| 1. Kinetische energie   | 29 |
| 2. Verandering van het hydrostatisch hoofd tijdens de meting            | 31 |
| 3. Drainage   | 34 |
| Hoofdstuk IV - Meetresultaten en Discussie                              | 42 |
| 1. Het gebruikte polymeer   | 42 |
| 2. Bepaling van het hydrostatisch hoofd                                 | 46 |
| 3. Het maken van de oplossingen   | 48 |
| 4. Werkwijze  | 50 |
| 5. Het aanbrengen van correcties op de gemeten drukken en uitlooptijden | 51 |
| 6. Viscositeiten van de oplossingen                                     | 57 |
| 7. Discussie van de meetresultaten                                      | 60 |
| Summary   | 64 |
| Literatuur  | 68 |

INHOUD

|    |  |
|----|--|
| v  | Hoofdstuk I - Inleiding                                  |
| 1  | 1. Algemeen  |
| 10 | 2. Verantwoordingsaanpak bij deze studie                 |
| 11 | 3. Inhoud van de beschrijving en de afsluiting           |
| 20 | 4. Doel van het onderzoek                                |
| 21 | Hoofdstuk II - Apparatuur en Materialen                  |
| 22 | 1. Algemeen  |
| 23 | 2. Vloeistofmeter  |
| 29 | Hoofdstuk III - Correcties bij capillair vloeistofniveau |
| 30 | 1. Kinetische energie                                    |
| 31 | 2. Verandering van het hydrostatisch hoofd tijdens de    |
| 32 | meting   |
| 34 | 3. Discussie   |
| 42 | Hoofdstuk IV - Meetresultaten en Discussie               |
| 43 | 1. Het bekende polymer                                   |
| 44 | 2. Berekening van het hydrostatisch hoofd                |
| 45 | 3. Het maten van de opusculen                            |
| 50 | 4. Resultaten  |
| 51 | 5. Het samenhang van correcties op de capillaire drukken |
| 52 | en discussie   |
| 53 | 6. Vloeistofniveau van de opusculen                      |
| 55 | 7. Discussie van de meetresultaten                       |
| 58 | Summary  |
| 58 | Literatuur   |

Het in dit proefschrift beschreven onderzoek werd uitgevoerd als onderdeel van het programma van de Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (F.O.M.), met financiële steun van de Nederlandse Organisatie voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek (Z.W.O.).

## Hoofdstuk I

## INLEIDING

## 1. Algemeen

Een vaak gebruikte methode van onderzoek voor polymeren, is de viscositeitsmeting. De resultaten van viscositeitsmetingen zijn echter niet altijd gemakkelijk te interpreteren. Het verband dat door de verschillende theorieën tussen  $[\eta]$  (intrinsieke viscositeit, grensviscositeitsgetal) en  $M$  (Moleculair gewicht) wordt gelegd kan niet in het algemeen worden toegepast. Deze beperking wordt veroorzaakt door het feit, dat de theorieën van een vóóraf vastgesteld model uitgaan en van bepaalde benaderingen gebruik moeten maken.

De uitvoering van viscositeitsmetingen, welke gewoonlijk plaats vindt in een concentratiegebied van 1 tot 0,1% (i. e. 1 tot 0,1 gram polymeer per 100 ml oplossing), en waarvoor meestal een Ostwald- of een Ubbelohde viscosimeter gebruikt wordt, is zeer eenvoudig. De te gebruiken grootheden worden als volgt gedefinieerd:

$$\eta_r = \eta/\eta_0 \quad \text{en} \quad \eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0,$$

waarbij de viscositeit van de oplossing als  $\eta$ , de viscositeit van het oplosmiddel als  $\eta_0$ , de relatieve viscositeit als  $\eta_r$  en de specifieke viscositeit als  $\eta_{sp}$  aangeduid worden. De grootte  $\eta_{sp}/c$ , waarbij  $c$  de concentratie van het polymeer in de oplossing is, noemt men het viscositeitsgetal van de betreffende oplossing. Uitgezet tegen  $c$  levert deze grootte in het genoemde concentratiegebied van 1 tot 0,1% meestal een rechte op, die naar  $c=0$  geëxtrapoleerd de intrinsieke viscositeit of het grensviscositeitsgetal  $[\eta]$  geeft:

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

Het viscositeitsgetal geeft ons de viscositeitsbijdrage van het polymeer per gram opgeloste stof. Door de extrapolatie naar  $c=0$ , die de wisselwerking tussen de macromoleculen onderling elimineert, krijgen we de viscositeitsbijdrage per gram geïsoleerde macromoleculen. Indien gebruik wordt gemaakt van het C. G. S. stelsel, worden de viscositeitsgetallen en dus ook het grensviscositeitsgetal uitgedrukt in ml/g.

In plaats van de grootheid  $\eta_{sp}/c$  wordt ook gebruik gemaakt van de grootheid  $(1/c)\ln \eta_r$ , die, tegen  $c$  uitgezet, eveneens na extrapolatie naar  $c=0$  het grensviscositeitsgetal oplevert. Uit niet-gepubliceerde resultaten van de B. F. Goodrich Company blijkt, dat deze methode soms geschikter is om geringe anomalieën in het verloop van de viscositeit met de concentratie aan het licht te brengen, dan het uitzetten van  $\eta_{sp}/c$  tegen  $c$ .

## 2. Vermeende anomalie bij lage $c$

Normaliter wordt voor ongeladen polymeermoleculen in oplossing een rechte lijn gevonden, wanneer  $\eta_{sp}/c$  tegen  $c$  wordt uitgezet. Dit geldt bij benadering voor het reeds eerder genoemde concentratiegebied. Daalt de polymeerconcentratie in de oplossing beneden 0,1%, dan treedt vaak een afwijking van het lineaire verband tussen  $\eta_{sp}/c$  en  $c$  op. Het aantal auteurs dat in de laatste jaren dergelijke anomalieën bij lage concentratie gevonden heeft is groot, terwijl er een grote schakering in de gevonden effecten bestaat.

Voorop gesteld dient te worden, dat voor het verrichten van viscositeitsmetingen bij lage concentraties een veel hogere meetnauwkeurigheid vereist wordt dan voor het meten in het concentratiegebied van 1 tot 0,1%. Wil men, dat het werken met grote meetnauwkeurigheid nog zinvol blijft, dan dient men er voor te zorgen dat alle factoren die de betrouwbaarheid van het eindresultaat kunnen beïnvloeden, in rekening gebracht worden. Ter illustratie van de moeilijkheden die bij de interpretatie van de gevonden anomalieën kunnen optreden, laten we hier enkele voorbeelden volgen. (N.b. Waar verder in deze paragraaf het woord „curve" gebruikt wordt, bedoelen we de  $\eta_{sp}/c$  vs  $c$  curve).

Streeter en Boyer [1954], vonden voor oplossingen van polystyreen in benzeen, toluen en methylaethylketon, dat de curve bij  $c = 0,1\%$  een minimum heeft. Bij nog lagere concentraties zet de stijging zich voort. Als mogelijke verklaring voor het optreden van een minimum in de  $\eta_{sp}/c$  curve, nemen de auteurs aan, dat dit effect te wijten is aan een kritische concentratie van de polymeermoleculen in oplossing. Bij concentraties die beneden deze kritische concentratie liggen, zouden de moleculen zich gaan „ontwarren", en zo een groter volume gaan innemen, waardoor een stijging van de curve veroorzaakt zou worden. Deze interpretatie kan als achterhaald beschouwd worden door de verklaring die Öhrn [1955] van dit effect geeft.

Metingen van Streeter en Boyer bij nog extremere verdunningen toonden aan, dat de curve, na een maximum bereikt te hebben, weer naar beneden omhoog. De oplossing die de

auteurs ter verklaring van dit effect suggereren, nl. concentratieverlaging door adsorptie van polymeer uit de oplossing aan de wanden van de viscosimeter, is zeer aannemelijk. Concentratieverandering door adsorptie, vooral in het gebied van extreme verdunningen, kan een belangrijke invloed uitoefenen op het verloop van de curve. Dit blijkt duidelijk uit de publicatie van Tuijnman en Hermans [1957], waar dit effect gedemonstreerd werd aan de hand van twee series metingen met oplossingen van polyvinylacetaat in toluen. De oplossingen voor de eerste serie metingen werden in droge maatkolpjes gemaakt. Voor de tweede serie metingen werden de oplossingen in maatkolpjes gemaakt, waarin reeds geruime tijd oplossingen geschud waren met dezelfde polymeerconcentratie als van de te meten oplossingen. De concentraties van de oplossingen waren zowel voor de eerste als voor de tweede serie metingen lager dan 0.025%. De waarden van de viscositeitsgetallen van de oplossingen uit de eerste serie lagen 3 tot 7% lager dan de overeenkomstige waarden uit de tweede serie.

Öhrn (loc.cit.) voerde evenals Streeter en Boyer een serie metingen uit met verdunde oplossingen van polystyreen in toluen, en vond een lineair verband tussen  $\eta_{sp}/c$  en  $c$ , mits gecorrigeerd werd voor adsorptie van het polymeer aan de capillairwanden, waardoor de effectieve diameter van de capillairen afneemt. Noemt men de uit de metingen afgeleide schijnbare relatieve viscositeit  $\eta_r^*$ , de straal van het capillair  $r$  en de dikte van het geadsorbeerde polymeerlaagje  $a$ , dan valt met behulp van de Wet van Poiseuille (dus voor Newtonse vloeistoffen) de volgende evenredigheid af te leiden:

$$\eta_r = \eta_r^* \left(\frac{r-a}{r}\right)^4 = \eta_r^* \left(1 - \frac{4a}{r}\right) + \dots$$

waaruit volgt

$$\frac{\eta_{sp}^*}{c} = \frac{\eta_{sp}}{c} + \frac{4a}{r} \frac{\eta_r}{c} \quad (1)$$

of

$$\frac{\eta_{sp}^*}{c} = \frac{\eta_{sp}}{c} \left(1 + \frac{4a}{r}\right) + \frac{4a}{rc} \quad (1a)$$

Uit bovenstaande formule (1a) blijkt, dat de tweede term van het rechterlid bij het bereiken van zeer lage concentraties een belangrijke rol kan gaan spelen. Door capillairen van verschillende diameter te gebruiken, lukte het Öhrn zijn resultaten naar  $R = \infty$  te extrapoleren, en zo de waarde van de ware  $\eta_{sp}/c$  te vinden. Het naar boven ombuigen van de curve verdwijnt dan, en men vindt een lineair verband tussen  $\eta_{sp}/c$  en  $c$ .

Takedo en Endo [1956] vonden voor oplossingen van polyvinylchloride in cyclohexanon eveneens een stijging in de curve bij lage  $c$ . Zij corrigeerden hun gegevens, zoals aangegeven door Öhrn, waarna de genoemde anomalie verdween. Takedo en Endo geven als mogelijke verklaring voor de anomalieën, die Batzer [1954] bij polyvinylchloride vond, een verschil in adsorptie van vertakte en niet-vertakte polymeren op glas.

Batzer verrichtte n.l. viscositeitsmetingen aan vertakte en niet (of minder) vertakte fracties van polyvinylchloride en aan enige polyester. Voor de vertakte fracties vond Batzer bij lage  $c$  een af dalen van de curve via een minimum en een maximum, terwijl de niet-vertakte fracties deze anomalie niet vertoonden en een rechte gaven. Batzer's resultaten worden tegengesproken door de metingen van Menčik en Lániková [1954], die zowel voor vertakt als voor onvertakt polyvinylchloride in cyclohexanon rechte lijnen vonden. De bewijskracht van de metingen, waarmee bovengenoemde auteurs de door Batzer gevonden anomalieën bestrijden, neemt echter af als men weet dat Menčik en Lániková al hun oplossingen, d.w.z. óók de meest verdunde, voor de meting door dichtgepakte glaswol persten. Het is zeer goed mogelijk dat bij de filtratie, door selectieve adsorptie van het polymeer op de glaswol (c.f. Fendler en Stuart [1956]), de samenstelling van de fracties gewijzigd wordt, hetgeen interpretatie van de gevonden curven bemoeilijkt.

Volgens de beschouwingen die Patat en Elias [1954] aan Batzer's metingen wijdden, zouden de maxima en minima in de door hem gevonden curven binnen de foutengrens van zijn experimenten liggen, en behoeven dus niet reëel te zijn.

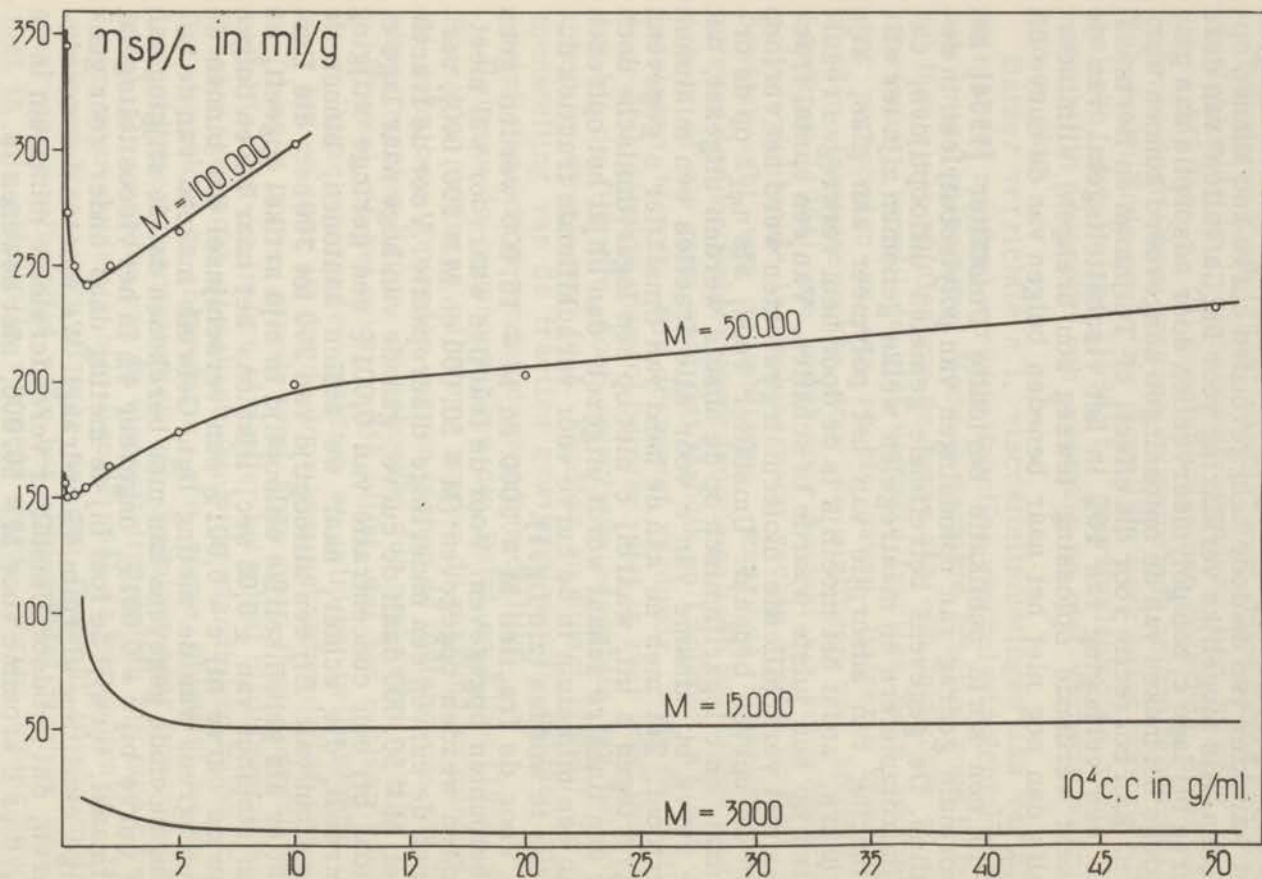
Hoewel uit het voorgaande blijkt, dat het bestaan van de door Batzer gevonden maxima en minima twijfelachtig is, ziet het er naar uit dat de door hem gevonden daling van zijn  $\eta_{sp}/c$  vs  $c$  curve gaande van hoge naar lage concentraties reëel is. Dit is in het bijzonder het geval bij de vertakte polyester (gemaakt uit sebacinezuur, hexaandiol en hexaantriol) die, opgelost in chloroform, een curve oplevert welke bij lage polymeerconcentraties een ombuigen naar beneden vertoont. De waarden van de viscositeitsgetallen bij lage  $c$  verlopen zeer duidelijk niet lineair met de concentratie. Deze metingen verrichtte Batzer in een Ostwald viscosimeter, waarvan de uitlooptijd voor het oplosmiddel jammer genoeg niet in zijn publikatie vermeld werd. Gezien echter de uitlooptijden, die hij voor andere experimenten wél opgaf, lijkt een uitlooptijd van 100 sec. voor het oplosmiddel aannemelijk. Een korte berekening aan de hand van de door hem gepubliceerde waarden van de gebruikte concentraties en de gevonden viscositeitsgetallen laat zien, dat zelfs bij een fout van  $\pm 0,3$  sec in de meting van de uitlooptijd voor de meest

verdunde polymeeroplossing, geen werkelijke verandering in het karakter van de door hem gevonden curve zou kunnen optreden. Als mogelijke verklaring voor het „afvallen" van deze curve bij lage  $c$ , zou polymeerverlies door adsorptie aan glas tijdens het maken van de oplossingen aangevoerd kunnen worden. Een correctie voor dit effect, cf Tuijnman en Hermans, die een verhoging van 10% in het viscositeitsgetal van de meest verdunde oplossing teweeg zou brengen, elimineert zelfs dan nog niet het naar beneden buigen van de curve bij lage  $c$ .

In een korte publikatie berichtte Umstätter [1954] het anormale gedrag van oplossingen van polyisobutyleen in decaline. De gegevens betreffende gemeten uitlooptijden, capillairdiameters en maatregelen welke genomen zijn ter eliminering van adsorptie van het polymeer aan glas, zijn schaars, zodat het moeilijk is de door hem verkregen resultaten op hun juiste waarde te schatten. Van een aantal fracties met verschillende moleculairgewichten werd het verloop van de curven bepaald. Umstätter vond, als  $\eta_{sp}/c$  op de ordinaat, en  $c$  logaritmisch op de abscis werden uitgezet, dat de curve bij afname van  $c$  voor alle fracties een minimum vertoont. Zet men nu aan de hand van Umstätter's gegevens  $\eta_{sp}/c$  tegen  $c$  uit, waarbij  $c$  niet op een logaritmische doch op een lineaire schaal wordt uitgezet, dan blijkt het optreden van een minimum in de curve voor verschillende fracties dubieus te worden (zie fig. 1).

Voor de fracties  $M \cong 3000$  en  $M \cong 15.000$  werden geen meetpunten opgegeven. Voor de fracties waarvoor wél meetpunten werden opgegeven ( $M \cong 50.000$  en  $M \cong 100.000$ ), vertonen de curven een onderlinge discrepantie. Voor de fractie met  $M \cong 50.000$  daalt de curve, gaande van hoge naar lage  $c$ , totdat bij een concentratie van 0,001% een geringe stijging optreedt, die echter, naar we zullen aantonen, binnen de meetfout valt. Bij een uitlooptijd van 200 tot 300 sec, die Umstätter als gebruikelijke uitlooptijd in zijn artikel opgeeft, en een stopfout van  $\pm 0,03$  sec, lijkt ons het naar boven buigen van de curve bij  $c = 0,001\%$  een verschijnsel dat binnen de foutengrens van de meting ligt. Gebruik makend van de bovengenoemde gegevens kan men berekenen dat de stijging van de curve bij  $c = 0,001\%$ , ongeveer 4% in het viscositeitsgetal uitmaakt, terwijl de fout bij de meting daar onder zeer gunstige condities al ruim 6% bedraagt. We moeten dus concluderen, dat het door Umstätter veronderstelde minimum in de  $\eta_{sp}/c$  vs  $c$  kromme voor  $M \cong 50.000$ , niet bewezen is.

De curve voor de fractie met  $M \cong 100.000$  ziet er op het eerste gezicht echter anders uit, en geeft juist een onmiskenbaar minimum bij lage  $c$  te zien. Dit in tegenstelling tot de curve voor de fractie met  $M \cong 50.000$ . Het zou van belang zijn de viscositeitsgetallen voor hogere polymeerconcentra-



Figuur 1. Viscositeitsmetingen van Umstätter; verschillende fracties van polyisobutyleen in dekaline.



ties van deze fractie ( $M \cong 100.000$ ) te weten. Gezien het verloop van de curve voor de fractie met  $M \cong 50.000$ , lijkt het niet onmogelijk, dat ook de gegevens voor de fractie met  $M \cong 10.000$  gaande naar lage  $c$  een buigpunt bij  $c = 0,1\%$  te zien zouden geven, waarna dus de curve naar beneden buigt om tenslotte bij extreme verdunningen weer naar boven te gaan.

Een geval waar het optreden van anomalieën in de curve een gecompliceerd karakter draagt door het optreden van tijdeffecten, werd gepubliceerd door Kapadia [1954]. Er werden sol- en gelfracties van rubber en gechloroëerde rubber met verschillend chloorgehalte gemeten. De viscositeitsgetallen, van de oplossingen die 24 uur in diffuus licht gestaan hadden, vertoonden grote afwijkingen met die van de oplossingen welke direct na de bereiding gemeten werden.

Proeven van Fendler, Rohleder en Stuart [1956] over de adsorptie van polystyreen uit oplossingen in toluen en dekalin aan glas, toonden aan, dat de dikte van de geadsorbeerde polymeerfilm afhankelijk is van het gebruikte oplosmiddel. Bij gebruik van een goed oplosmiddel werd voor polystyreen een dunne adsorptiefilm geconstateerd, die bij spoelen met het oplosmiddel weer van het glasoppervlak te verwijderen was, terwijl bij gebruik van een minder goed oplosmiddel een dikkere adsorptiefilm ontstond (de auteurs nemen hier een polymeer-polymeer interactie aan), die minder goed of in het geheel niet door spoelen met het betreffende oplosmiddel te verwijderen was. Behalve het bovengenoemde effect van de aard van het oplosmiddel op het verwijderen van de adsorptiefilm, noemden Fendler et al. als factoren die hierbij verder van invloed kunnen zijn: de aard van het polymeer, de temperatuur, de capillair diameter (schuifspanning), en de manier waarop de viscosimeter gespoeld wordt. De gevonden waarden van de dikte van het geadsorbeerde polymeerlaagje komen goed overeen met de resultaten van Öhrn en Streeter en Boyer (loc. cit.). Er dient echter opgemerkt te worden, dat verschillende auteurs geen anomalieën bij lage  $c$  gevonden hebben.

Rothman, Simha en Weissberg [1950], vonden voor polystyreen ( $M \cong 500.000$ ) opgelost in toluen, een rechte lijn voor  $\eta_{sp}/c$  vs  $c$ . Hun laagste polymeerconcentratie was  $0,017$  g/100 ml. Precisiemetingen van Kooy en Hermans [1955] leverden eveneens een lineair verband voor oplossingen van polystyreen ( $M \cong 600.000$ ) in toluen. De laagste, gemeten concentratie bedroeg  $0,003$  g/100 ml. De resultaten van bovengenoemde auteurs geven een verschil te zien met de door Öhrn gevonden curve.

Rothman et al. vermeldden geen gegevens over de capillairdiameters in de door hen gebruikte viscosimeters, zodat er geen uitspraak kan worden gedaan over eventueel optredende adsorptie-effecten.

De door Kooy en Hermans gebruikte Ubbelohde viscosimeter had een capillairdiameter van 0,3 mm. De door Öhrn vermelde gegevens betreffende verhoging van de schijnbare specifieke viscositeit, maken het waarschijnlijk, dat dit effect ook zal optreden bij een capillairdiameter van 0,3 mm (althans, voor oplossingen van polystyreen met  $M \sim 500.000$ , in toluen). Aangenomen dat bij Kooy en Hermans inderdaad polymeeradsorptie in het capillair optrad, zou de gevonden waarde van  $[\eta]$  te hoog zijn. Deze conclusie sluit het lineaire karakter van de gevonden curve echter niet uit.

Uit de gegevens van Öhrn kan men zien, dat het afwijken van de rechte lijn bij een capillair diameter van 0,2 mm duidelijk waarneembaar is, terwijl bij een capillair diameter van 0,5 mm geen afwijking van de rechte meer is te constateren.

Tenslotte blijkt uit de metingen van Takeda en Endo (loc. cit.), dat het afwijken van de rechte bij lage polymeerconcentraties, voor verschillende fracties van één polymeer zeer verschillend kan zijn.

We zien dus dat het optreden van anomalieën in de curve bij lage  $c$  zeer afhankelijk kan zijn van de gebruikte viscosimeter en van de werkwijze.

Verder kunnen Streeter en Boyer [1951], Cutler en Kimball [1951], Moore en Russell [1952], en Giesekus [1954] nog genoemd worden, die allen een naar beneden ombuigen van de curve met afnemende  $c$  constateerden. Hoewel dit effect waarschijnlijk vaak aan concentratieverlaging door adsorptie van het polymeer toegeschreven moet worden, wijzen de gegevens niet altijd in die richting. In dit verband noemen wij een publikatie van Öhrn [1954], waar voor polystyreen in toluen bij concentratieverlaging een naar beneden buigen van de curve bij  $c = 0,01$  g/100 ml gevonden werd. De invloed van de adsorptie bij deze experimenten werd gecontroleerd, door de concentratie van de oplossing na de viscositeitsmeting turbidimetrisch te vergelijken met die van de oorspronkelijke oplossing. Uit de resultaten bleek duidelijk dat het dalen van de curve niet alleen door de concentratie-verlaging als gevolg van polymeeradsorptie verklaard kan worden.

Aan de hand van een aantal publikaties betreffende het naar boven ombuigen van de curve bij lage  $c$ , veronderstellen Kawai en Saito [1957], evenals vóór hen Streeter en Boyer (loc. cit.), het bestaan van een kritische concentratie. Hoewel zij Öhrn's interpretatie van de gevonden anomalieën onderschrijven, achten Kawai et al. dit niet de enig mogelijke verklaring voor het minimum in de curve. Met behulp van een door Krigbaum opgestelde formule, die het verband aangeeft tussen de afmeting van het polymeermolecule en  $c$ , trachtten zij het anormale gedrag te voorspellen. Bij lage concentraties geven de berekende  $\eta_{sp}/c$  vs  $c$  curves een mi-

nimum te zien. De vorm van dit minimum is afhankelijk van de keuze van het oplosmiddel voor het beschouwde polymeer. Wordt een slecht oplosmiddel gekozen, dat blijkt het minimum te verdwijnen en het verband tussen  $\eta_{sp}/c$  en  $c$  wordt ook bij lage concentraties weergegeven door een rechte.

Het naar beneden buigen van de curve bij verlaging van de concentratie, zoals dit door een aantal onderzoekers gevonden werd, kan volgens bovenstaande theorie dus niet verklaard worden, zelfs niet indien men de invloed van een slecht oplosmiddel op het beschouwde polymeer in rekening brengt.

### 3. Invloed van de schuifspanning op de viscositeit

Bij de behandeling van de anomalieën in de vorige paragraaf werd aangenomen, dat de oplossingen voor de gebruikte schuifspanningsgebieden een Newton's karakter hadden, d.w.z. de stroming voldoet aan de relatie

$$\tau = \eta \cdot q \quad (2)$$

waarbij  $\tau$  de schuifspanning,  $\eta$  de viscositeitscoëfficiënt en  $q$  de negatieve waarde van de snelheidsgradiënt in de vloeistof voorstelt. In dit geval is  $\eta$  onafhankelijk van  $q$ . Voor Newtonse vloeistoffen kan  $[\eta]$  bepaald worden door extrapolatie van  $(t-t_0)/t_0c$  vs  $c$  naar  $c=0$  ( $t$  is de uitlooptijd). Is echter het gedrag van de oplossing in het schuifspanningsgebied waarin we werken niet Newtons, dan levert bovengenoemde extrapolatiemethode een waarde van  $[\eta]$  die onjuist is. Dit blijkt o.a. uit de metingen van Tuijnman [1956], waar voor polyvinylacetaat in toluëen een naar boven omhoog buigende  $(t-t_0)/t_0c$  vs  $c$  curve bij lage  $c$  gevonden werd. Zet men nu  $\eta_{sp}/c$  tegen  $c$  uit dan verdwijnt deze anomalie, omdat het niet-Newtonse karakter van de vloeistofstroming nu in rekening wordt gebracht, en wordt bij lage  $c$  een rechte gevonden.

Hoewel Golub [1955] voor zijn metingen aan oplossingen van polyisopreen in benzeen over een uitgebreid schuifspanningsgebied aantoonde, dat het weinig uitmaakt of in het onderhavige geval  $(t-t_0)/t_0c$ , dan wel  $\eta_{sp}/c$  gebruikt wordt, dient men er dus toch rekening mee te houden dat het schuifspanningseffect van invloed kan zijn.

Bij niet-Newtonse stroming wordt  $\eta$  een functie van  $q$ . Dit niet-Newtonse gedrag kan ontstaan door de wisselwerking tussen de polymeermoleculen onderling, doch wij zullen ons in deze bespreking beperken tot zodanig verdunde oplossingen, dat het niet-Newtonse gedrag niet het gevolg kan zijn van bovengenoemde interacties. Voor het bepalen van de invloed, die het niet-Newtonse gedrag van het polymeer op

$\eta_{sp}/c$  heeft, moet men de samenhang tussen  $[\eta]$  en  $q$  weten. Gaat men van de overweging uit dat de schuifspanning  $\tau = \eta q$  van teken moet veranderen als  $q$  van teken verandert, dan volgt hieruit dat  $\eta$  een even functie van  $q$  moet zijn.

Teneinde een kort overzicht van de bestaande theorieën over deze  $\eta - q$  afhankelijkheid te geven, zullen we slechts een aantal van de publikaties op dit gebied vermelden.

Voor starre halter- en staafjesmodellen gaven Kirkwood en Plock [1956] een afleiding, waarvan het resultaat slechts even machten van  $q$  bevat:

$$(\eta)_q = (\eta)_0 [1 - aq^2 + bq^4 \dots] \quad (3)$$

waarbij  $(\eta)_q$  de viscositeit van de oplossing bij gradiënt  $q$ , en  $(\eta)_0$  die bij gradiënt 0 voorstelt.

Voor kluwenmodellen bestaan er verschillende theorieën, die niet allemaal even machten van  $q$  voorspellen. Ook de experimentele gegevens duiden vaak op een lineair verband bij lage  $q$  waarden.

Golub [1956] kon voor zijn metingen aan polyisopreen in benzeen bij kleine  $q$  zijn resultaten het best beschrijven met de formule:

$$(\eta)_q = (\eta)_0 [1 - aq] \quad (4)$$

Hierbij ligt de waarde van  $q$  tussen 100 en 600  $\text{sec}^{-1}$ . Voor hogere gradiënten ( $q$  tot 3 à 4000  $\text{sec}^{-1}$ ) waren de resultaten in overeenstemming met

$$(\eta)_q = (\eta)_0 [1 - aq + bq^2] \quad (5)$$

Bovenstaande gegevens sluiten echter de mogelijkheid nog niet uit, dat bij een gradiënt lager dan 100  $\text{sec}^{-1}$  een horizontaal verloop van de curve gevonden wordt, waardoor de betrekking ook bij lage  $q$  met een  $q^2$  term te beschrijven zou zijn (vgl. Eisenberg [1957]).

Golub constateerde dat zijn resultaten gedeeltelijk in overeenstemming zijn met een theorie van Bueche [1954], die een  $q^{\frac{1}{2}}$  term voorspelt.

$$(\eta)_q = (\eta)_0 [1 - (aq)^{\frac{1}{2}}] \quad (6)$$

Voor  $q = 0$  geeft de formule van Bueche een oneindige helling als men  $\eta$  tegen  $q$  uitzet, terwijl voor (4) de helling bij lage gradiënt constant is. Ook bij hogere gradiënten wijken Golub's experimentele gegevens af van de door Bueche gegeven curve.

Het naar boven opwerpen van de curve bij lage  $q$  werd niet alleen door Golub, doch ook door Patat en Hartmann [1956], en Claesson en Lohmander [1956] gevonden. Een dergelijk

gedrag bij lage  $q$ -waarden kan misschien toegeschreven worden aan het optreden van een zwichtspanning als de vloeistof in het tweede been van de Ostwald viscosimeter stijgt. Het optreden van dergelijke zwichtspanningen in een Ostwald viscosimeter werd aangetoond door Pals en Hermans [1952]. Zowel Golub als Claesson en Lohmander gebruikten een viscosimeter van het Ostwald type voor hun metingen.

Bueche (loc. cit.) gaat bij zijn beschouwingen uit van een poreus bolvormig kluwen. Het molecule wordt in een aantal submoleculen onderverdeeld, die door middel van ideale veren, die aan de wet van Hooke voldoen, aan elkaar bevestigd zijn. (Rouse-Bueche model). Voor het vrij doorspoelde model komen theorie en experimenten niet goed met elkaar overeen. Voert men een afschermfactor in, waardoor het model slechts gedeeltelijk doorspoeld wordt, dan komt Bueche's theorie beter overeen met de door Sharman, Sones en Cragg [1953] gevonden resultaten voor polystyreen in cyclohexaan.

Zimm [1956] gebruikte Bueche's model, waarbij hij de hydrodynamische interactie van de submoleculen zoals die in de theorie van Kirkwood en Riseman [1948] wordt gegeven, invoerde. Het probleem werd exact opgelost en geeft een waarde voor  $[\eta]$  die onafhankelijk van de gradiënt is.

Het ontbreken van een  $q$ -afhankelijkheid in de formule moet geweten worden aan het verwaarlozen van de inwendige viscositeit van het molecule bij de afleiding van Zimm.

Het begrip vormweerstand of inwendige viscositeit werd ingevoerd door Kuhn en Kuhn [1945] bij hun vrij doorspoeld kluwenmodel, dat uit statistische ketenelementen opgebouwd is. Deze vormweerstand ontstaat, doordat de auteurs sterische belemmering in hun model veronderstellen, zodat geen volkomen vrije draaibaarheid om de C-C bindingen meer bestaat. De inwendige viscositeit wordt gekarakteriseerd door de verhouding van de diffusiecoëfficiënten  $D_r$  resp.  $D_t$  voor de radiale en de tangentiële verplaatsing van de vrije uiteinden.

Heeft het molecule een verwaarloosbare vormweerstand, hetgeen neerkomt op  $D_t = D_r$ , dan blijkt  $\eta$  onafhankelijk van  $q$  te zijn (Elastisch molecule). Bij grote vormweerstand, waarbij  $D_t \gg D_r$ , geldt vergelijking (3). De voorwaarde  $D_t \gg D_r$  geeft aan, dat het molecule in de richting van de vector  $h$  die de vrije uiteinden van het molecule verbindt, moeilijk te vervormen is.

Het Rouse-Bueche model werd door Yoh Han Pao [1956] als uitgangspunt gebruikt voor een berekening waarbij onderscheid gemaakt werd tussen de gedeformeerde en de natuurlijke toestand van het molecule.

De door Peterlin en Čopić [1956], geuite veronderstelling dat Bueche geen afhankelijkheid van de gradiënt voor  $[\eta]$  zou

vinden, indien onderscheid tussen natuurlijke en gedefor-meerde toestand van het molecule ingevoerd zou worden, werd door Pao bevestigd voor het geval dat de relaxatietijden van het molecule nagenoeg allemaal gelijk zijn.

Na invoeren van hydrodynamische interactie zoals die door Zimm (loc. cit.) gegeven is, vond Pao een  $[\eta]$  -  $q$  afhankelijkheid waarin slechts even machten van  $q$  voorkomen. Zijn theoretische curve stemt overeen met de resultaten van Sharman et al.

Čopič [1956, 1957] voerde een aantal metingen uit aan verschillende fracties van polystyreen in benzeen en methyl-aethylketon. De resultaten konden beschreven worden door de formule (3).

Uit metingen van de stromingsdubbelbreking voor de ge-bruikte polystyreenfracties bleek dat het molecule volkomen flexibel was. Het is dus niet mogelijk dit gedrag toe te schrij-ven aan de vormweerstand van de polymeermoleculen. Gaat men nu uit van een volkomen flexibel molecule, en maakt men hierbij onderscheid tussen de hydrodynamische interactie van de segmenten in de richting van de vector  $h$  en  $\perp h$ , dan blijkt zoals Čopič berekende, de volgende formule te ontstaan:

$$(\eta)_q = (\eta)_0 [1 - aq^2 + bq^4 \dots] \quad (7)$$

De oorzaak van dit effect kan teruggevoerd worden tot een verschil van de wrijvingscoëfficiënt voor de rotatie en de de-formatie. De theoretische curve die door (7) wordt gegeven is in overeenstemming met de experimentele gegevens van Wada [1954].

#### 4. Doel van het onderzoek

Uit het in § 2 gegeven overzicht zou men kunnen afleiden dat verklaringen van de gevonden anomalieën, zoals die door Streeter en Boyer werden gegeven, min of meer als achter-haald beschouwd moeten worden. Toch blijft het van belang een zorgvuldig onderzoek bij lage polymeerconcentraties te doen, om zich van het juiste verloop van de curve te verge-wissen.

Bovendien verdient het effect van de polymeeradsorptie in het capillair, zoals Öhrn dat vond, nog verdere bestude-ring. Tuijnman vond dit adsorptie-effect bij zijn metingen bevestigd, maar beschikte over te weinig gegevens om het effect verder te onderzoeken.

Zoals Fendler et al. reeds betoogden, bestaat de moge-lijkheid, dat de adsorptie in het capillair schuifspannings-afhankelijk is. Daar de schuifspanningsgebieden van de door Tuijnman gebruikte viscosimeter elkaar niet voldoende over-

lapt en, kon deze schuifspanningsafhankelijkheid niet goed bestudeerd worden. Voor ons onderzoek werd een viscosimeter gebruikt waarbij dit bezwaar opgeheven is.

Verder blijft het ten allen tijde van belang om te weten of  $\eta_{sp}$  resp  $[\eta]$  schuifspanningsafhankelijk zijn.

Het door ons onderzochte polyisobutyleen werd ons ter beschikking gesteld door het Research Center van de Goodrich Company te Brecksville, Ohio, USA. Het moleculairgewicht van dit polymeer is hoog en in 't algemeen heeft men gevonden, dat niet-Newtonse effecten duidelijker worden met stijgend moleculegewicht. Dit geldt meestal ook voor de adsorptie van het polymeer aan de capillairwand.

Door Fox, Fox and Flory [1951] werd polyisobutyleen (afkorting p. i. b.) in verschillende oplosmiddelen zoals toluen, benzeen, cyclohexaan, tetra en di-isobutyleen onderzocht en er werd een duidelijke schuifspanningsafhankelijkheid van  $\eta_{sp}$  gevonden. De experimentele resultaten van de fractie met  $M = 1,5 \times 10^6$  konden beschreven worden door:

$$(\ln \eta_{sp})_q = (\ln \eta_{sp})_0 - (\Phi/100)_q, \quad (8)$$

waarin  $\Phi = 100 d(\ln \eta_{sp})/dq$ . In deze formule komen geen even machten van  $q$  voor. Teneinde na te gaan of het horizontale stuk van de  $\eta_{sp}$  vs  $q$  curve, dat door Fox c. s. niet is gevonden, bij lage  $q$  aanwezig zou kunnen zijn, werkten wij in een veel lager schuifspanningsgebied.

## Hoofdstuk II

## APPARATUUR EN METHODIEK

## 1. Algemeen

Zoals reeds in Hoofdstuk I, 4 uiteengezet werd, heeft dit onderzoek als doel het gedrag van zeer verdunde polymeer-oplossingen bij lage waarden van de gradiënt te bestuderen. Dit houdt in, dat zeer geringe verschillen in uitlooptijd van de vloeistoffen in de capillairviscosimeter nog bepaald moeten kunnen worden. Hiertoe werd gebruik gemaakt van een precisieapparatuur. De metingen werden als volgt uitgevoerd. Met behulp van een filmcamera werd tegelijkertijd een serie opnamen gemaakt van de vloeistofmeniscus in de viscosimeter die de merkstreep nadert en van een synchroonklok. Uit deze opnamen kan het tijdstip waarop de meniscus de merkstreep passeert met grote nauwkeurigheid bepaald worden. Voor elke meting werden twee series opnamen gemaakt, de eerste als de vloeistofmeniscus de bovenste merkstreep op het reservoir van de viscosimeter passeerde en de tweede als de meniscus de onderste merkstreep passeerde. Uitmeten van de films onder het microscoop leverde een aantal waarden voor de afstand van de meniscus tot de merkstreep met de daarbij behorende waarden van de tijd. De aflezing van de synchroonklok kon op deze manier tot op 1 milliseconde nauwkeurig uitgevoerd worden. De afstand van de meniscus tot een merkstreep werd nu tegen de tijd uitgezet. Door extrapolatie bepaalden we tenslotte het tijdstip waarop de meniscus de merkstreep passeerde. Het verschil tussen de zo bepaalde doorgangstijden bij de bovenste en onderste merkstreep gaf de gezochte uitlooptijd van de vloeistof. Hoewel dus de synchroonklok op 1 milliseconde nauwkeurig afgelezen kon worden, zijn er verschillende factoren die de reproduceerbaarheid van de meting sterk kunnen beïnvloeden. Zo kan de aanwezigheid van stofdeeltjes in de vloeistof aanleiding geven tot verschillen van 30 milliseconde of meer in de gemeten uitlooptijden. Ook is de snelheid waarmee de vloeistofmeniscus de merkstreep passeert bepalend voor de nauwkeurigheid waarmee de eerdergenoemde extrapolatie uitgevoerd kan worden.

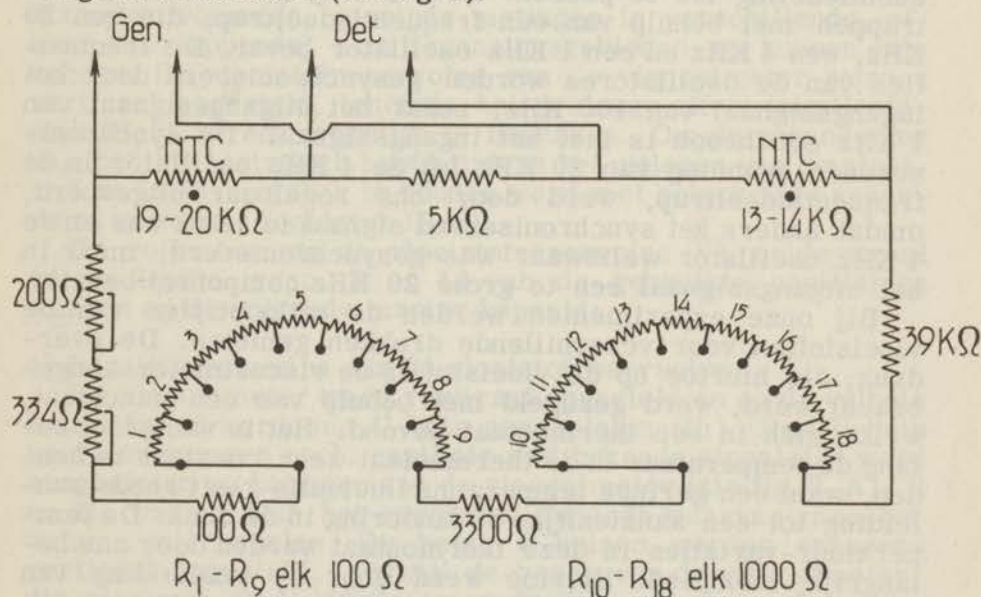
Een dergelijke methode voor het uitvoeren van zeer nauwkeurige viscositeitsmetingen werd ontwikkeld door S. Claesson



en O.E. Öhrn aan de Universiteit te Uppsala (Zweden). Bij deze methode wordt slechts een enkele opname van de meniscus gemaakt wanneer deze zich dicht bij de merkstreep bevindt. De in Hoofdstuk I,2 vermelde metingen van Öhrn [1954] werden op deze wijze uitgevoerd.

Voor een uitgebreide beschrijving van de door ons gebruikte apparatuur en van de diverse verbeteringen die hierin gedurende de laatste jaren zijn aangebracht, verwijzen wij naar de publicaties van Kooy [1952] en Tuijnman [1956]. Wij zullen hier slechts in het kort het principe van de gebruikte apparatuur aangeven, terwijl verder een aantal door ons aangebrachte verbeteringen besproken zal worden.

Onze viscosimeter (zie § 2 van dit Hoofdstuk) bevond zich gedurende de metingen in een oliethermostaat, waarvan de temperatuur tijdens de metingen maximaal  $0,002^{\circ}\text{C}$  varieerde. De temperatuurcontrole van de thermostaat geschiedde met behulp van weerstanden met een negatieve temperatuurcoëfficiënt (NTC weerstanden) die zich in de thermostaatvloeistof bevonden en opgenomen waren in een brugschakeling volgens Wheatstone (zie fig. 1).



Figuur 1. Brugschakeling thermostaat

Zodoende werd een temperatuur-afhankelijke uitgangsspanning van de brug verkregen. Met behulp van deze temperatuurafhankelijke spanning werd de stroomsterkte door het verwarmingselement, dat in direct contact met de thermostaatvloeistof staat, geregeld. De koeling van de oliethermo-

staat geschiedde met gethermostreerd water, dat met constante snelheid door de koelleiding gepompt werd.

De door ons gebruikte NTC-weerstanden hadden de eigenschap, na enige tijd te „verlopen“, dat wil zeggen, de waarde van de weerstand bij een bepaalde temperatuur blijft niet constant maar verandert na enige tijd. Het gevolg hiervan was dat de evenwichtstemperatuur van onze thermostaat van tijd tot tijd veranderde. Teneinde dit te voorkomen, werden enige regelweerstanden in onze brugschakeling opgenomen (zie fig. 1). Was de brug nu bij de gewenste temperatuur niet in evenwicht, dan kon deze met behulp van de regelweerstanden gecompenseerd worden. Voor de fijnregeling werden twee draadgewonden weerstanden (Helipot) van 334 en 200  $\Omega$  gebruikt (fig. 1). Zodoende konden alle metingen bij eenzelfde evenwichtstemperatuur van de thermostaat uitgevoerd worden.

De tijdmeting geschiedde met behulp van een synchroonklok, die met een wisselspanning van zeer stabiele frequentie (1 KHz) gevoed werd. Deze spanning werd verkregen door op het 100 KHz signaal van een kwartskristal-oscillator frequentiedeling toe te passen. Deze deling geschiedde in drie trappen met behulp van een frequentiedeeltrap, die een 20 KHz, een 4 KHz en een 1 KHz oscillator bevat. De frequenties van de oscillatoren worden gesynchroniseerd door het ingangssignaal van 100 KHz, zodat het uitgangssignaal van 1 KHz synchroon is met het ingangssignaal. De synchroniserende spanning van 20 KHz bij de 4 KHz oscillator in de frequentiedeeltrap, werd door ons regelbaar uitgevoerd, omdat anders het synchroniserend signaal te sterk was en de 4 KHz oscillator weliswaar was gesynchroniseerd, maar in het uitgangssignaal een te grote 20 KHz component bevatte.

Bij onze experimenten werden de uitlooptijden van de vloeistoffen voor verschillende drukken gemeten. De overdruk, die hiertoe op de vloeistof in de viscosimeter aangebracht werd, werd geregeld met behulp van een manostaat, welke zich in een thermostaat bevond. Het is van groot belang de temperatuur in de thermostaat zeer constant te houden, want een geringe temperatuurfluctuatie geeft reeds aanleiding tot een aanzienlijke verandering in de druk. De temperatuur-variatiën in deze thermostaat werden door ons belangrijk verkleind. Hiertoe werd door de koelleiding van bovengenoemde thermostaat gethermostreerd water gepompt, waarvan de temperatuur slechts enige  $^{\circ}\text{C}$  beneden die van het water in de thermostaat lag. Een gedeelte van de verwarmingselementen zorgden voor continue verwarming van de thermostaat, terwijl een element met een klein vermogen (100 Watt) met behulp van een kwikrelais aan- en uitgeschakeld werd. Bij een verwarmingselement met gering vermogen is de energiedissipatie klein, zodat, wanneer dit element

door het relais uitgeschakeld wordt, de temperatuur van het water slechts weinig boven de evenwichtstemperatuur uitkomt. Zodoende konden de fluctuaties van de temperatuur om de evenwichtswaarde tot  $0,006^{\circ}\text{C}$  beperkt worden.

De waarde van de overdruk werd op een manometer afgelezen, waarbij hoogteverschillen van 0,01 mm nog bepaald konden worden. Hoewel nu door de hierboven genoemde verbetering in de apparatuur de fluctuaties van de druk tijdens een meting zeer gering waren, zijn we er, gezien de experimentele resultaten (zie Hoofdstuk IV, 6), blijkbaar nog niet volledig in geslaagd om de druk werkelijk met de verwachte nauwkeurigheid te regelen.

## 2. Viscosimeter

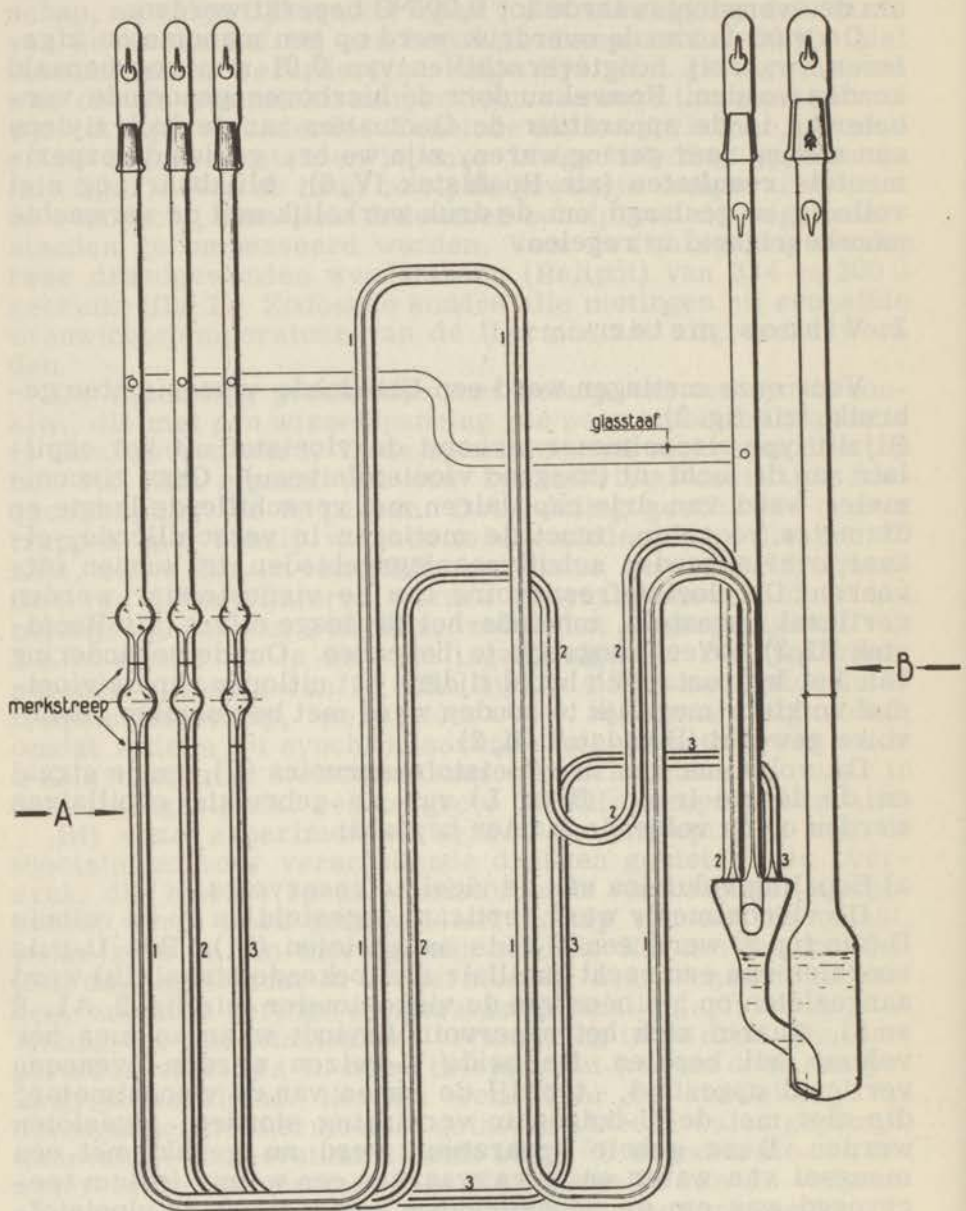
Voor onze metingen werd een Ubbelohde viscosimeter gebruikt (zie fig. 2).

Bij dit type viscosimeter stroomt de vloeistof uit het capillair aan de lucht uit (hangend vloeistofniveau). Onze viscosimeter werd van drie capillairen met verschillende lengte en diameter voorzien, teneinde metingen in verschillende, elkaar overlappende, schuifspanningsgebieden te kunnen uitvoeren. De vloeistofreservoirs van de viscosimeter werden verticaal opgesteld, teneinde het drainage effect (zie Hoofdstuk III, 3) zoveel mogelijk te beperken. Om de verandering van het hydrostatisch hoofd tijdens het uitlopen van de vloeistof zo klein mogelijk te houden werd met bolvormige reservoirs gewerkt (Hoofdstuk III, 2).

De volumina van de vloeistofreservoirs (V), en de straal en de lengte (resp. R en L) van de gebruikte capillairen werden op de volgende manier bepaald:

### a) Bepaling volumina van de vloeistofreservoirs.

De viscosimeter werd verticaal opgesteld en op de vulbuis B (zie fig. 2) werd een U-buis aangesloten ( $U_1$ ). Een U-buis voorzien van een recht capillair met bekende straal ( $U_2$ ) werd aangesloten op het been van de viscosimeter (zie fig. 2, A1, 2 en 3), waarin zich het reservoir bevindt waarvan men het volume wil bepalen. De beide U-buizen werden eveneens verticaal opgesteld, terwijl de benen van de viscosimeter, die niet met de U-buizen in verbinding stonden, afgesloten werden. Deze gehele apparatuur werd nu gevuld met een mengsel van water en tetra waaraan een weinig jodium toegevoegd was om de scheidingslijn tussen de beide vloeistoffasenduidelijk zichtbaar te maken. Door nu de beide U-buizen in verticale zin te verplaatsen, werd de scheidingslijn van het water-tetra-mengsel eerst bij de onderste merkstreep (zie fig. 2) van het te bepalen volume geplaatst, en de stand



Figuur 2. Ubbelohde viscosimeter met verticale reservoirs, en drie capillairen

van de vloeistofmeniscus in het capillair van  $U_2$  met een kathetometer bepaald. De scheidingslijn van de beide vloeistoffasen werd nu bij de bovenste merkstreep geplaatst door  $U_1$  iets naar boven te bewegen. Hierna werd wederom de stand van de vloeistofmeniscus in het capillair van  $U_2$  met de kathetometer bepaald. Uit het hoogteverschil tussen de twee meniscusstanden in het capillair van  $U_2$  en de straal van dit capillair kan men nu het volume van het vloeistofreservoir berekenen.

De metingen werden voor elk reservoir minstens driemaal herhaald. De variatie van de kamertemperatuur bleek tijdens elke meting kleiner dan  $0,1^\circ\text{C}$  te zijn, zodat de volumeveranderingen ten gevolge hiervan klein waren en binnen de door de nauwkeurigheid van de meting bepaalde foutengrenzen lagen. De gevonden waarden voor de volumina behorend bij de reservoirs van capillair 1, 2 en 3 worden in Tabel 1 onder 1, 2 en 3 gegeven. Uit deze volumina werd de straal van de bolvormige reservoirs ( $r$ ) berekend. Deze waarden worden eveneens in tabel 1 vermeld.

#### b) Bepaling van R en L

Het volume van de capillairen 1, 2 en 3 in onze viscosimeter werd op de bovengenoemde wijze bepaald. Vervolgens werd de viscosimeter met een 1N KCl oplossing gevuld, en de weerstand van de hoeveelheid vloeistof in de capillairen voor een wisselspanning met frequentie 1500 Hz bepaald. Hierbij werd de viscosimeter in een thermostaat geplaatst, terwijl de platinadraden, die als elektroden gebruikt werden, zo dicht mogelijk bij de uiteinden van de capillairen in de oplossing geplaatst werden. De fout, welke in de weerstandsmeting gemaakt werd ten gevolge van het feit dat de elektroden zich niet precies bij de uiteinden van de capillairen bevonden, is te verwaarlozen, daar de diameter van de reservoirs aan de uiteinden van de capillairen vele malen groter zijn dan die van de capillairen zelf.

Uit het bepaalde volume van de capillairen:  $\pi R^2 L$ , en de gemeten weerstand van de hoeveelheid 1N KCl-oplossing waarmee de capillairen gevuld waren:  $L\rho/\pi R^2$  ( $\rho$  is de specifieke weerstand van de 1N KCl-oplossing), werden de waarden van R en L voor de verschillende capillairen berekend. De op deze wijze bepaalde waarden van R en L worden in Tabel 1 gegeven.

Tabel 1

Waarden van R, L en r in cm; V in cm<sup>3</sup>

|   | 1      | 2      | 3      |
|---|--------|--------|--------|
| R | 0,0318 | 0,0219 | 0,0188 |
| L | 110,5  | 68,0   | 45,0   |
| V | 0,417  | 0,300  | 0,184  |
| r | 0,46   | 0,42   | 0,35   |

## Hoofdstuk III

## CORRECTIES BIJ CAPILLAIRVISCOSIMETRIE

## 1. Kinetische energie

De uitlooptijden welke men met behulp van een capillair viscosimeter bepaalt zijn niet zonder meer bruikbaar. Factoren zoals verandering van de temperatuur in de thermostaat waar de viscosimeter zich in bevindt en verandering van de barometerstand, beïnvloeden de uitlooptijd van de vloeistof. Teneinde de uitlooptijden onderling vergelijkbaar te maken, werden ze allen herleid op één temperatuur en één barometerstand (zie Hoofdstuk IV, 5). Behalve de uitlooptijd moet ook de druk waaronder de vloeistof in de viscosimeter uitloopt voor verschillende factoren gecorrigeerd worden.

Het aantal aan te brengen correcties hangt af van de nauwkeurigheid van de metingen, het gebruikte type viscosimeter en de aard van de gemeten vloeistoffen. Zo blijkt uit een publicatie van Drucker [1956], dat het effect van de oppervlaktespanning bij verdunde waterige oplossingen in een Ostwald viscosimeter de druk waaronder de vloeistof uitloopt in hoge mate kan beïnvloeden, zodat een correctie in dit geval noodzakelijk is. Wordt niet met waterige oplossingen gewerkt, dan blijkt (cf. Tuijnman) dat dit effect voor een verticale Ubbelohde viscosimeter verwaarloosbaar klein is.

Wij zullen ons hier echter beperken tot de correcties die bij onze metingen toegepast moeten worden; voor een algemeen overzicht verwijzen we naar de publicaties van De Wind [1951] en Tuijnman, loc. cit.

Bij stroming van Newtonse vloeistof in een capillair viscosimeter geldt de wet van Poiseuille:

$$p^* = \frac{8\eta LV}{\pi R^4 t} \quad (1)$$

Hierin zijn  $t$ ,  $\eta$  en  $V$  resp. de uitlooptijd, de viscositeit en het volume van de vloeistof, terwijl  $R$  en  $L$  de straal en de lengte van het capillair voorstellen. Het effectieve drukverschil waaronder de vloeistof door het capillair stroomt wordt aangegeven door  $p^*$ . Vergelijking (1) gaat slechts op bij laminaire stroming als de druk uitsluitend wordt gebruikt om wrijvingskrachten te compenseren. Bij een capillairviscosimeter wordt echter een deel van het drukverval gebruikt om

de vloeistof te versnellen. Dit vereist een hoeveelheid kinetische energie die bij het uitstromen uit het capillair als gevolg van wervelvorming gedissipeerd wordt. De totale druk  $p$  moet dus verminderd worden met een correctieterm om de effectieve druk ( $p^*$ ), waaronder de vloeistof door het capillair uitstroomt, te krijgen.

Deze correctie wordt aangebracht door  $p^*$  in (1) te vervangen door

$$p - msv^2. \quad (2)$$

Hierin is  $p$  de totale druk,  $s$  de dichtheid en  $v$  de gemiddelde snelheid van de vloeistof in het capillair, terwijl  $m$  een constante factor is. Stellen we nu  $v = V/(\pi R^2 t)$ , dan kunnen we (1) in de volgende vorm schrijven

$$p - \frac{msV^2}{\pi^2 R^4 t^2} = \frac{8\eta LV}{\pi R^4 t} \quad (3)$$

Noemen we  $B = \frac{8\eta LV}{\pi R^4}$  en  $C = \frac{msV^2}{\pi^2 R^4}$  dan wordt (3)

$$p = B/t + C/t^2 \quad (4)$$

Hierin is dus  $C/t^2$  de Hagenbach correctie-term. De waarde van de constante  $m$  is van de grootte-orde 1. Bij onze berekeningen hebben we steeds als waarde voor  $m$  : 1,00 aangenomen. Met behulp van de in Hoofdstuk IV gegeven waarden voor  $s$  en de in Hoofdstuk II vermelde waarden van  $R$  en  $V$ , kunnen we nu de waarden van  $C$  voor de vloeistoffen in de verschillende capillairen berekenen. Deze  $C$ -waarden worden in Tabel III, Hoofdstuk IV gegeven. De correctieterm  $C/t^2$  blijkt nooit groter te zijn dan 0,07% en is meestal veel kleiner. Daarom is het niet zo belangrijk dat de waarde van  $m$  niet precies bekend is, temeer daar we met zeer verdunde oplossingen werkten, zodat de correctieterm nagenoeg dezelfde waarde voor het oplosmiddel als voor de oplossing heeft. Dit geldt zeker voor vier van de zes oplossingen. Voor hoge drukken is deze correctie het grootst. De waarden van deze correcties in procenten van de totale druk voor het oplosmiddel en de zes oplossingen in de verschillende capillairen, worden in Tabel I gegeven. Deze correcties werden berekend voor de hoogste door ons gebruikte druk. Uit deze gegevens blijkt dat de fout in  $\eta_r$  ten gevolge van de aangebrachte correctie zeer gering zal zijn.



Tabel I  
C/t<sup>2</sup> in % van de totale druk

|       | opl.<br>1 | opl.<br>2 | opl.<br>3 | opl.<br>4 | opl.<br>5 | opl.<br>6 | tolueen |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|
| cap 1 | 0,02      | 0,05      | 0,07      | 0,07      | 0,07      | 0,07      | 0,07    |
| cap 2 | 0,02      | 0,03      | 0,04      | 0,04      | 0,04      | 0,04      | 0,04    |
| cap 3 | 0,02      | 0,04      | 0,05      | 0,05      | 0,05      | 0,05      | 0,05    |

## 2. Verandering van het hydrostatisch hoofd tijdens de meting

De totale druk  $p$  die de vloeistof tijdens het uitlopen in de viscosimeter ondervindt, is samengesteld uit twee delen:

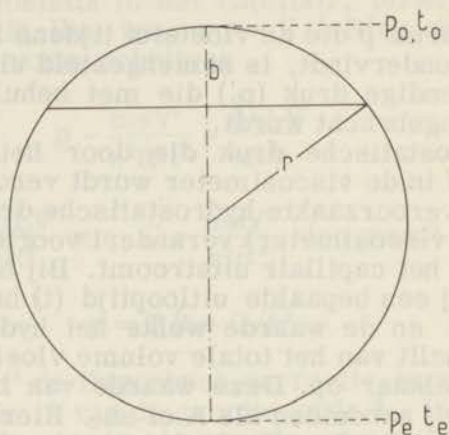
- 1) De uitwendige druk ( $p_u$ ) die met behulp van een manostaat aangebracht wordt.
- 2) De hydrostatische druk die door het gewicht van de vloeistof in de viscosimeter wordt veroorzaakt.

De door 2) veroorzaakte hydrostatische druk (hydrostatisch hoofd van de viscosimeter) verandert voortdurend terwijl de vloeistof door het capillair uitstroomt. Bij het berekenen van de druk die bij een bepaalde uitlooptijd ( $t$ ) hoort, telt men de waarde van  $p$  en de waarde welke het hydrostatisch hoofd heeft, als de helft van het totale volume vloeistof ( $V/2$ ) uitgelopen is, bij elkaar op. Deze waarde van het hydrostatisch hoofd zullen wij aanduiden als  $A$  of  $sh_0$ . Hierbij is  $s$  de dichtheid van de vloeistof en  $h_0$  de lengte van de vloeistofkolom die zich in de viscosimeter bevindt als de helft van het volume uitgelopen is. Het is duidelijk dat de berekende druk  $p = p_u + A$ , nog afgezien van de correctie voor kinetische energie, niet in overeenstemming is met de werkelijke waarde van de druk. Deze is immers de som van de uitwendige druk ( $p_u$ ) en de gemiddelde waarde van het hydrostatische hoofd gedurende de meting. De correctie welke tengevolge van de verandering van het hydrostatisch hoofd tijdens de meting op de totale druk ( $p_u + A$ ) aangebracht moet worden, werd door De Wind voor een cilindervormig reservoir berekend. Het blijkt dat de totale druk verminderd moet worden met de term  $D \times t$ . De constante  $D = (\Delta h \cdot s)^2 / 12B$ ; hierin is  $\Delta h$  het hoogteverschil tussen de bovenste en onderste merkstreep op het cilindervormige reservoir, terwijl  $B$  reeds in § 1 gedefinieerd is. Houden we nu rekening met de kinetische energie correctie, en de correctie voor de verandering van het hydrostatisch hoofd, dan gaat (4) er voor het bovengenoemde geval als volgt uitzien:

$$p_u + A = B/t + C/t^2 + Dt. \quad (5)$$

Daar de reservoirs van onze viscosimeter bolvormig zijn, was het nodig de correctiefactor voor dit geval af te leiden. Bij deze afleiding wordt aangenomen dat de Hagenbach-correctie voor kinetische energie te verwaarlozen is, de vloeistof een Newtonse stroming vertoont, en het reservoir een zuivere bolvorm heeft.

Noemen we weer de waarde van het hydrostatisch hoofd, als de helft van het vloeistofvolume uitgelopen is,  $sh_0$ , en de waarde van de uitwendige druk  $p_u$ , dan kan voor de waarde van de totale druk op het tijdstip  $t_0$  opgeschreven worden:  $p_0 = p_u + sh_0 + sr$ . Voor de druk op het tijdstip  $t_e$  geldt  $p_e = p_u + sh_0 - sr$  (zie fig. 1). De druk op een willekeurig tijdstip  $t$



Figuur 1

wordt gegeven door:  $p = p_0 - sb$ . De hoeveelheid vloeistof die per tijdseenheid door de doorsnede van het capillair stroomt moet gelijk zijn aan de hoeveelheid vloeistof die per tijdseenheid door een gegeven doorsnede van de bol stroomt. Met behulp van de wet van Poiseuille vinden we hiervoor:

$$\pi [r^2 - (r-b)^2] db/dt = V \cdot p/B \quad (6)$$

of

$$b(2r-b)db/(p_0-sb) = V dt/\pi B$$

Integratie van deze differentiaalvergelijking tussen de grenzen 0 en  $2r$  geeft, als men  $V$  door  $(4/3)\pi r^3$  vervangt:

$$t = (3/4)(B/rs) [(p_0 p_e / r^2 s^2) \ln p_e / p_0 + (p_e + p_0) / rs] \quad (7)$$

Stellen we nu  $p_u + sh_0 = \omega$  dan wordt:  $p_e = \omega - sr$ ,  $p_0 = \omega + sr$ ;  $p_e + p_0 = 2\omega$ ;  $p_e \cdot p_0 = \omega^2 - s^2 r^2$ . Stel verder  $sr/\omega = \epsilon$  en  $(3/4)B = K$  dan wordt (7):

$$t = (K/rs)[\{(1/\varepsilon^2)-1\}\{\ln(1-\varepsilon)/(1+\varepsilon)\} + 2/\varepsilon] \quad (8)$$

Na reeksontwikkeling van de logarithmische term in (8) krijgen we:

$$t = 2K/rs [(2/3)\varepsilon + (2/15)\varepsilon^3 + \dots] \quad (9)$$

Vervangen we K en  $\varepsilon$  in (9) door de eerder gegeven waarden dan vinden we de volgende uitdrukking voor t:

$$t = B[1/(p_u+sh_o) + (1/5)(rs)^2/(p_u+sh_o)^3 + \dots]$$

Deze vergelijking kan nu in de volgende vorm geschreven worden:

$$p_u+sh_o = B/t + B(rs)^2/5t(p_u+sh_o)^2 + \dots$$

De eerste correctieterm tengevolge van de verandering van het hydrostatisch hoofd is dus:

$$B(rs)^2/5t(p_u+sh_o)^2 = (rs)^2t/5B.$$

Houden we nu ook weer rekening met de Hagenbach correctie dan kunnen we (4) in eerste benadering als volgt schrijven:

$$p_u + A = B/t + C/t^2 + Dt \quad (10)$$

$$D = (rs)^2/5B.$$

Met behulp van de in Hoofdstuk II bepaalde waarden van r en de in Hoofdstuk IV vermelde waarden van s kunnen we de waarden van D voor de vloeistoffen in de verschillende reservoirs nu berekenen. De correctieterm Dt heeft bij de lage drukken een grotere waarde dan bij de hoge drukken. Deze waarden blijken zowel voor het oplosmiddel als voor de oplossingen nagenoeg gelijk te zijn. Wij laten hier in Tabel II voor toluen deze waarden van Dt volgen, uitgedrukt in procenten van de totale druk. Er worden telkens twee waarden opgegeven, corresponderend met de laagste en de hoogste druk.

Tabel II  
Dt in procenten van de totale druk  
voor de verschillende reservoirs

| Tolueen                                 | res. 1 | res. 2 | res. 3 |
|---|--------|--------|--------|
| $p \sim 4400$<br>dyne/cm <sup>2</sup>   | 0,16   | 0,12   | 0,09   |
| $p \sim 20.000$<br>dyne/cm <sup>2</sup> | 0,01   | 0,01   | 0,01   |

### 3. Drainage

Tijdens het uitlopen van de vloeistof door het capillair van de viscosimeter, blijft een gedeelte van de vloeistof op de wand van het reservoir bij de dalende meniscus in het reservoir ten achter, zodat het vloeistofvolume, waarvan de uitlooptijd gemeten wordt, kleiner is dan het door de afmetingen van het reservoir bepaalde volume. Dit verschijnsel, namelijk het achterblijven van vloeistof op de wand en het nalopen hiervan, wordt drainage genoemd. Tuijnman berekende dit effect voor een cilindervormig reservoir en vond dat voor vloeistof die onder eigen gewicht in de viscosimeter uitloopt, de hoeveelheid nalopende vloeistof onafhankelijk van de viscositeits-dichtheidsverhouding  $\eta/s$  (kinematische viscositeit) is. Dit is in overeenstemming met de experimentele resultaten van Jones en Ferrell [1939]. Later bleek dat dergelijke berekeningen reeds werden uitgevoerd voor drainage langs een vlakke plaat door Jeffreys [1930] en Bikerman [1956]. Hun theorieën zijn in overeenstemming met die van Tuijnman, en uit de experimentele gegevens van Bikerman blijkt, dat, wanneer men de hoeveelheid vloeistof, die op de plaat is achtergebleven, uitzet tegen de tijd, de experimentele en theoretische curves nagenoeg samenvallen. Het verschil tussen de experimentele en theoretische curves wordt groter, naarmate het oppervlak van de plaat ruwer wordt. Men neemt aan, dat bij een ruw oppervlak een gedeelte van de vloeistof blijvend op de plaat vastzit.

Wij zullen nu, uitgaande van de algemene hydrodynamische vergelijkingen voor de stroming van een vloeistof-laag langs een vlakke plaat, nog even aangeven hoe Tuijnman de drainage voor een cilindervormig reservoir berekende, om daarna de uitdrukking voor de drainage in een bolvormig reservoir af te leiden. Onze viscosimeter had bolvormige reservoirs, en zoals uit de afleiding zal blijken, was het drainage-effect bij onze metingen steeds zo klein, dat het verwaarloosd kon worden.

Beschouwd wordt de stroming van een dunne laag vloeistof langs een verticale vlakke plaat onder invloed van de zwaartekracht. We nemen aan dat er geen vloeistof blijvend op de plaat gehecht is. Is de plaat niet verticaal, dan heeft dit slechts tot gevolg, dat  $g$  (de versnelling van de zwaartekracht) in (11) vervangen wordt door  $g \cos \theta$ , als  $\theta$  de hoek is die de verticaal met de plaat maakt. Dat men een vlakke plaat beschouwt, betekent dat de dikte van het vloeistoflaagje gering is, vergeleken met de straal welke bij de kromming van de plaat hoort.

Laat nu  $x$  de verticale richting zijn,  $y$  de horizontale;  $y=0$  op de plaat,  $y=h$  aan het vrije vloeistofoppervlak en geeft

dus de momentele en plaatselijke dikte van het vloeistoflaagje aan;  $h$  is dus een functie van  $x$  en  $t$ .

De stroming is tweedimensionaal (in de richting van de  $z$ -as is de plaat oneindig). De hydrodynamische vergelijkingen luiden dus:

$$\begin{aligned} s(\partial u/\partial t + u \partial u/\partial x + v \partial u/\partial y) &= gs + \eta(\partial^2 u/\partial x^2 + \partial^2 u/\partial y^2) - \partial p/\partial x \\ s(\partial v/\partial t + u \partial v/\partial x + v \partial v/\partial y) &= \eta(\partial^2 v/\partial x^2 + \partial^2 v/\partial y^2) - \partial p/\partial y \quad (11) \\ \partial u/\partial x + \partial v/\partial y &= 0 \end{aligned}$$

Hierin is  $s$  de dichtheid,  $\eta$  de viscositeit,  $u$  de snelheid in de  $x$ -richting,  $v$  de snelheid in de  $y$ -richting en  $p$  de druk in het vloeistoflaagje. De eerste twee vergelijkingen zijn bewegingsvergelijkingen; de derde vergelijking is de continuïteitsvergelijking.

Bij de berekening van het drainage-effect in een cylindervormig verticaal reservoir maakte Tuijnman gebruik van de volgende verwaarlozingen:

- de versnelling wordt verwaarloosd, dus de invloed van de traagheid. Dit komt neer op de uitspraak, dat het getal van Reynolds klein is vergeleken bij 1.
- de beweging in de  $y$ -richting wordt verwaarloosd. De stroming wordt dus beschouwd als een ééndimensionale laminaire stroming. Dit is geoorloofd voor kleine waarden van  $h$ .
- de drukgradiënt wordt verwaarloosd. Dit wordt gemotiveerd door de overweging dat  $p$  aan het vrije vloeistofoppervlak (waar  $y=h$ ) een van  $x$  onafhankelijke waarde heeft, gelijk aan de druk in de lucht waaraan de vloeistof hier grenst.

Als gevolg van deze verwaarlozingen werden de bewegingsvergelijkingen (11) gereduceerd tot:

$$gs + \eta \partial^2 u/\partial y^2 = 0 \quad (12)$$

Integratie van deze vergelijking geeft:

$$u = (gs/2\eta)(2hy - y^2) \quad (13)$$

Bij deze integratie werd gebruik gemaakt van de volgende voorwaarden:  $u=0$  bij  $y=0$  en  $\partial u/\partial y=0$  bij  $y=h$ . Door een doorsnede ter plaatse  $x$  gaat dus per tijdseenheid en per lengte eenheid in de  $z$ -richting een volume:

$$\int_0^h u \, dy = (gs/3\eta)h^3 \quad (14)$$

Toepassen van de continuïteitsvergelijking op dit debiet geeft:

$$\partial h / \partial t = -(gs/\eta)h^2 \partial h / \partial x \quad (15)$$

Dit betekent dat een bepaalde waarde van  $h$  zich verplaatst met een snelheid  $(gs/\eta)h^2$ . Hieruit volgt dat een grotere  $h$ -waarde zich sneller verplaatst dan een kleinere  $h$ -waarde. Dit betekent, dat het profiel van het vloeistoflaagje aan de wand stabiel is. Zou er, door welke oorzaak dan ook, ooit een  $h$ -waarde vóórkomen die bij  $x$  iets groter is dan bij  $x+a$  ( $a$  positief), dan haalt deze grotere  $h$ -waarde de kleinere in, zodat de normale  $h$ -verdeling hersteld wordt.

Zakt de vloeistofmeniscus nu met een snelheid  $U$  in het cilindervormige reservoir, dan volgt voor de waarde  $h_0$  die  $h$  heeft ter plaatse van het vloeistofoppervlak:

$$h_0 = (\eta U / gs)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

Met behulp van de zojuist verkregen resultaten zijn we in staat te constateren of de uitgevoerde verwaarlozingen verantwoord zijn. De verwaarloosde versnelling van de vloeistof in de  $x$ -richting welke in (11) voorgesteld werd door

$$\partial u / \partial t + u \partial u / \partial x + v \partial u / \partial y$$

kan berekend worden door de verschillende afgeleiden van  $u$  naar de tijd en naar de coördinaten te berekenen uit (13). We vinden dat de versnelling in de  $x$ -richting gegeven wordt door:

$$\frac{1}{2}(gs/\eta)^2 \eta y(y-2h) \partial h / \partial x$$

Deze term kan alleen verwaarloosd worden (zie (11) eerste vergelijking) indien

$$\frac{1}{2}s(gs/\eta)^2 h^3 \partial h / \partial x \ll gs \quad (17)$$

Wat betreft de snelheid  $v$  in de  $y$ -richting, daarvoor zou men volgens de continuïteitsvergelijking vinden

$$\partial v / \partial y = -(gs/\eta)y^2 \partial h / \partial x$$

Integreren geeft  $v = -(gs/2\eta)y^2 \partial h / \partial x$  plus een willekeurige  $F(x, t)$  van  $x$  en  $t$ . Daar echter  $v=0$  voor  $y=0$ , ongeacht de waarde van  $x$  of  $t$ , volgt direct dat  $F=0$ . Dit geeft dus

$$v = -(gs/2\eta)y^2 \partial h / \partial x$$

Verwaarlozen van  $v$  is dus gerechtvaardigd indien

$$v \ll u \quad \text{of} \quad \partial h / \partial x \ll 1 \quad (18)$$

Ook moet gelden  $\partial^2 u / \partial x^2 \ll \partial^2 u / \partial y^2$  of

$$h \partial^2 h / \partial x^2 \ll 1 \quad (19)$$

Met behulp van (16) kunnen we bijvoorbeeld voor toluen, door de waarden van  $U$ ,  $\eta$ ,  $g$  en  $s$  in te vullen, de grootste laagdikte  $h_0$  berekenen. Nemen we voor  $x$  een waarde van 1 cm, dan blijkt  $U$  nooit groter te zijn dan  $3 \cdot 10^{-2}$  cm/sec. De waarde van  $h_0$  wordt dan maximaal  $4,6 \times 10^{-4}$  cm. Invullen van deze  $h_0$ -waarde voor  $h$  in (17), (18) en (19) geeft resp.

$$6 \times 10^{-7} \ll 1$$

$$5 \times 10^{-4} \ll 1$$

$$2 \times 10^{-7} \ll 1$$

Hieruit blijkt dat de gemaakte verwaarlozingen geoorloofd zijn.

Bij de voorgaande berekeningen werd geen rekening gehouden met het effect van de oppervlaktespanning. Derjaguin [1943] beschouwde het geval dat een vlakke plaat met constante snelheid onder een bepaalde hoek uit de vloeistof wordt getrokken, en hield hierbij wél rekening met dit effect. De toegepaste verwaarlozingen op de stromingsvergelijkingen (11) zijn dezelfde als bij Tuijnman, behoudens (c). De stromingsvergelijking wordt dus:

$$gs + \eta \partial^2 u / \partial y^2 - \partial p / \partial x = 0$$

Hierin wordt voor  $\partial p / \partial x$  de uitdrukking gebruikt, die uit de kromming van het vrije oppervlak volgt:

$$H \partial^2 h / \partial x^2 + p = \text{constant}$$

waarin  $H$  de oppervlaktespanning is. De invloed van deze term is dus, relatief, van de orde

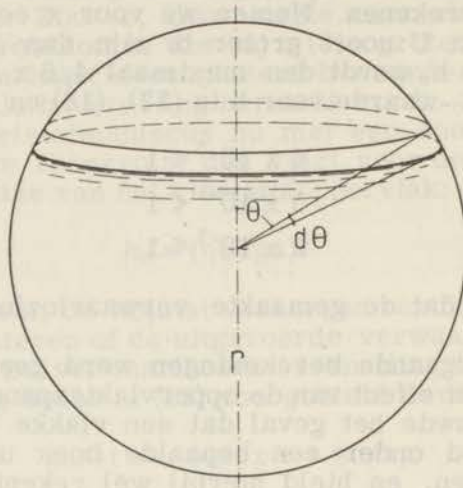
$$(H/gs) \partial^3 h / \partial x^3$$

Zelfs voor water is dit slechts van de orde  $0,07 \partial^3 h / \partial x^3$ , dus zeer klein. Voor andere vloeistoffen is de oppervlaktespanning belangrijk kleiner dan die van water. Het is dus nauwelijks aan te nemen dat dit enig effect kan hebben.

Wij zullen nu het drainage-effect beschouwen voor een bolvormig reservoir. We gaan uit van (11) en passen hierop dezelfde verwaarlozingen toe als bij de afleiding voor een cilindervormig reservoir. Voor een hoeveelheid vloeistof die per tijdseenheid door een gegeven doorsnede van de bol stroomt, vinden we in plaats van (14)

$$2\pi r (gs \sin^2\theta / 3\eta) h^3$$

Hierin is  $\theta$  de hoek die de straal van de bol met de verticaal maakt als de meniscus daalt; zie fig. 2.



Figuur 2

Toepassen van de continuïteitsvergelijking op dit debiet geeft

$$(\partial/\partial t)(2\pi r h \sin\theta r d\theta) = -(\partial/\partial\theta)(2\pi r g h^3 \sin^2\theta / 3\eta) d\theta$$

of

$$\partial h/\partial t + (gs/3\eta r \sin\theta)(\partial/\partial\theta)(h^3 \sin^2\theta) = 0 \quad (20)$$

We schrijven dit in de volgende vorm:

$$(\partial/\partial t)(h^3 \sin^2\theta) + (gs/\eta r) h^2 \sin\theta (\partial/\partial\theta)(h^3 \sin^2\theta) = 0$$

Zakt de vloeistofspiegel nu met snelheid  $d\theta/dt$  dan vinden we dus

$$d\theta/dt = (gs/\eta r) h_0^2 \sin\theta$$

Het verband tussen  $d\theta/dt$  en  $\theta$  volgt uit de overweging dat de hoeveelheid vloeistof, die ten tijde  $t$  uit de bol verdwenen is, gegeven wordt door

$$\Phi = \int_0^\theta \pi r^3 \sin^3\theta d\theta$$

Het volume dat per tijdseenheid uit de bol stroomt is een constante:



$$d\Phi/dt = \pi r^3 \sin^3\theta \, d\theta/dt = \pi r^3 b \quad (21)$$

waarin dus  $b$  een constante is. Voor de snelheid  $d\theta/dt$  kan dus geschreven worden

$$d\theta/dt = b/\sin^3\theta$$

zodat de dikte van de achterblijvende vloeistoflaag op de wand juist boven de meniscus de volgende waarde heeft:

$$h_0 = (\eta r b / g s)^{1/2} (1/\sin^2\theta)$$

Het achtergebleven vloeistofvolume op de wand ten tijde  $t$  is:

$$\Delta V = 2\pi r \int_{\epsilon}^{\theta} (\sin\theta) h r \, d\theta = 2\pi r^2 \int_{\epsilon}^{\theta} \sin\theta \, d\theta.$$

We integreren hier niet van 0 tot  $\theta$ , maar van  $\epsilon$  tot  $\theta$ , omdat in onze viscosimeters bij een hoek  $\epsilon$  van ongeveer  $40^\circ$ , het bolvormig reservoir trechtervormig overgaat in de buis die naar het reservoir leidt. Hetzelfde geldt bij de hoek  $\pi - \epsilon$ . Differentiatie van  $\Delta V$  naar  $t$  geeft:

$$(2\pi r^2)^{-1} d\Delta V/dt = (h_0 \sin\theta) d\theta/dt + \int_{\epsilon}^{\theta} (\partial h / \partial t) \sin\theta \, d\theta$$

Vullen we nu de waarde van  $\partial h / \partial t$  uit (20) in, dan vinden we

$$(2\pi r^2)^{-1} d\Delta V/dt = (h_0 \sin\theta) d\theta/dt - (g s / 3\eta r) h_0^3 \sin^2\theta,$$

aangezien op het tijdstip  $t$  de waarde van  $(h^3 \sin^2\theta)_{\theta=\epsilon}$  zeer klein is geworden. Oplossen van deze differentiaalvergelijking door integratie tussen de grenzen  $(\pi - \epsilon)$  en  $\epsilon$  geeft:

$$(2\pi r^2)^{-1} \Delta V = \int_{\epsilon}^{\pi-\epsilon} [h_0 \sin\theta - (g s / 3\eta r) h_0^3 \sin^2\theta (dt/d\theta)] d\theta$$

We vervangen nu  $h_0$  in bovenstaande vergelijkingen door

$$(\eta r b / g s)^{1/2} (1/\sin^2\theta)$$

en vinden

$$(2\pi r^2)^{-1} \Delta V = (2/3)(\eta r b / g s)^{1/2} \int_{\epsilon}^{\pi-\epsilon} d\theta / \sin\theta = (4/3)(\eta r b / g s)^{1/2} [-\ln(\operatorname{tg} \epsilon / 2)] \quad (22)$$

Loopt de vloeistof dus onder eigen gewicht in de viscosimeter uit, dan geldt ook hier, dat  $\Delta V$  onafhankelijk is van  $\eta/s$ , want

dan is  $b$  omgekeerd evenredig aan  $\eta/s$ . Loopt de vloeistof uit onder eigen gewicht plus een uitwendige druk, dan geldt

$$\Delta V = \chi (p/s)^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

Hierin is  $p$  de totale druk, waaronder de vloeistof uitloopt. Uit (21) vinden we voor  $b$  met behulp van de wet van Poiseuille:

$$b = pR^4/8\eta L r^3$$

hierin zijn  $R$  en  $L$  zoals steeds de straal en de lengte van het gebruikte capillair, terwijl  $r$  de straal van het bolvormig vloeistofreservoir voorstelt. Invullen van deze  $b$ -waarde in (22) geeft:

$$\chi = (\pi/3)R^2r(8/Lg)^{\frac{1}{2}} [-\ln(\text{tg } \varepsilon/2)]$$

Met behulp van de in Hoofdstuk II § 2 gegeven waarden voor  $R$ ,  $r$  en  $L$  zijn we nu in staat  $\Delta V$  te berekenen, en zo de invloed van het drainage-effect op onze metingen na te gaan. Zoals uit (23) blijkt, is  $\Delta V$  groter voor hoge dan voor lage drukken. Berekenen we  $\Delta V$  nu voor de hoogste door ons gebruikte druk (20.000 dyne/cm<sup>2</sup>), dan blijkt  $\Delta V/V$  bij deze druk voor de verschillende reservoirs nooit groter te zijn dan 0,07%. Bij deze berekening werd een  $\varepsilon$ -waarde van 40° gebruikt. Verwaarlozen we de correcties voor de kinetische energie voor de verandering van het hydrostatisch hoofd, dan kunnen we voor de gemeten uitlooptijd ( $t'$ ) met behulp van de formule van Poiseuille schrijven

$$t' = 8\eta L (V - \Delta V)/\pi R^4 p = t - 8\eta L \Delta V/\pi R^4 p$$

waarin  $t$  de uitlooptijd is welke met het volume  $V$  overeenkomt. De door de drainage veroorzaakte fout in de tijdmeting is dus

$$\Delta t = t - t' = 8\eta L \Delta V/\pi R^4 p$$

De relatieve waarde van deze fout is:

$$\Delta t/t = \Delta V/V$$

Dus ook voor de waarde van  $\Delta t/t$  geldt, dat deze nooit hoger is dan 0,07%. Verder is voor een reservoir, bij een gegeven druk, de waarde van  $\Delta t/t$  zowel voor het oplosmiddel als voor alle oplossingen hetzelfde, immers  $\Delta V = \chi (p/s)^{\frac{1}{2}}$ , waar de variatie in  $\Delta V$  voor een gegeven druk dus bepaald zou worden door verschil in dichtheid van de gemeten vloeistoffen. Zoals uit de in Hoofdstuk IV gegeven waarden van  $s$  voor oplosmid-

del en oplossingen blijkt, is dit verschil miniem (het grootste dichtheidsverschil is 0,01%). Aangezien dus de relatieve fout in uitlooptijd ten gevolge van het drainage-effect zowel voor oplossing als voor oplosmiddel bij een gegeven druk hetzelfde is, worden de  $\eta_r$ -waarden van de oplossingen niet door dit effect beïnvloed, zodat hiervoor niet gecorrigeerd behoefde te worden.

## Hoofdstuk 4

## MEETRESULTATEN EN DISCUSSIE

## 1. Het gebruikte polymeer

*Zuivering.* Het polyisobutyleen (Vistanex L 300 van de Goodrich Company) werd op de volgende manier gezuiverd. 12 g. polymeer werden in 1800 cc cyclohexaan („Merck, rein") opgelost door langdurig schudden (ongeveer 15 uur). De viskeuze oplossing werd gefiltreerd door een P<sub>3</sub> glasfilter ten einde het gel te verwijderen. Verder werd gewerkt met porties van 150 cc van deze oplossing, die ieder met 250 cc cyclohexaan verdund werden, om de vloeistof minder viskeus te maken. Onder heftig roeren werd een mengsel van 500 cc aceton en 1000 cc methanol via een druppeltrechter aan iedere portie toegevoegd.

Het polymeer, dat zich in fijn verdeelde toestand in dit mengsel bevond, werd afgefiltreerd en bij 35°C in een vacuümoven gedroogd. Tijdens het filtreren klonterden de deeltjes weer aaneen tot een compacte massa. Daar bij een dergelijke vorm van het polymeer de kans bestaat, dat er vloeistofinsluitingen ontstaan, waardoor bij drogen in de vacuümoven de organische vloeistoffen slechts gedeeltelijk uit het preparaat verwijderd worden, werd naar een andere precipitatiemethode gezocht.

Het op de hierboven beschreven wijze behandelde p. i. b. werd in 1000 cc cyclohexaan opgelost, en door een P<sub>3</sub> glasfilter gefiltreerd. Het filtraat werd via een verstuiver onder stikstof overdruk in een zeer fijn verdeelde vorm in een mengsel van 4 liter methanol en 2 liter aceton gespoten. De opening van de verstuiver bevond zich enkele cm boven het vloeistofoppervlak van het methanol-aceton mengsel. Dit mengsel werd krachtig geroerd met behulp van een Vibromixer. Na filtratie en droging werd het polymeer in een vernikkelde stalen vijzel met behulp van vloeibare lucht in een harde breekbare toestand gebracht. Zo kon het polymeer dat bij kamertemperatuur taai en elastisch is, in de vijzel met een stamper fijn gewreven worden. De stof kreeg zodoende een korrelig karakter waardoor de kans op vloeistofinsluitingen sterk verminderd werd.

Om de sporen nikkel, die zich op de stof bevonden, te verwijderen, werd het polymeer gedurende twee uur bij ka-

mertertemperatuur in een geconcentreerde zoutzuuroplossing geroerd. Na uitwassen met gedestilleerd water tot het water een neutrale reactie op lakmoespapier vertoonde, werd het eindproduct in een vacuümoven gedroogd. De opbrengst bedroeg 9,2 gram gezuiverd p. i. b.

### *Bepaling van het moleculegewicht*

Het gewichtsgemiddelde moleculegewicht, dat als volgt gedefinieerd is

$$M_w = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i}$$

waarbij  $c_i$  de concentratie in g/ml van de moleculen met moleculegewicht  $M_i$  is, werd met behulp van lichtverstrooiingsmetingen bepaald. Als oplosmiddel werd bij deze metingen cyclohexaan gebruikt. De formule

$$Kc/R_\theta = 1/M_w P_\theta + 2A_2c \quad (1)$$

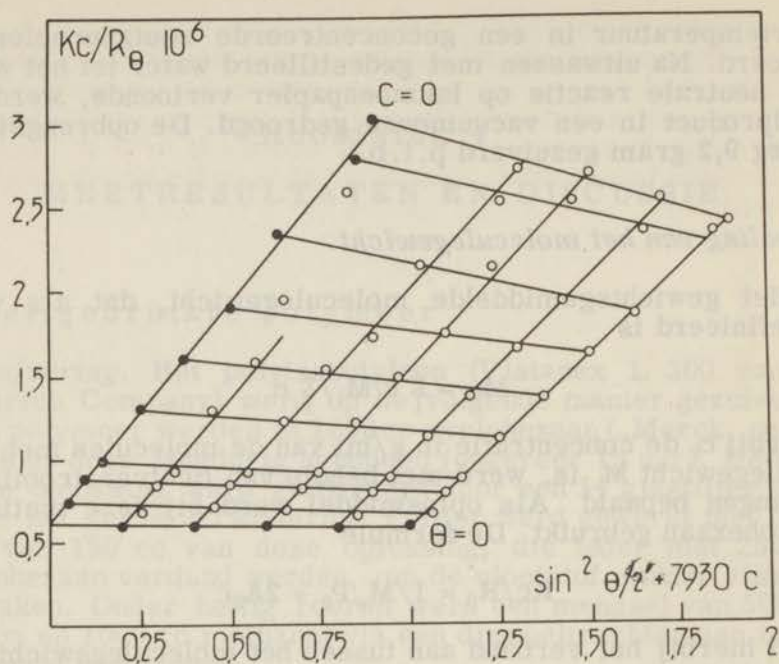
geeft hierbij het verband aan tussen het moleculegewicht, de intensiteit van het verstrooide licht, de hoek  $\theta$  tussen de invallende en verstrooide lichtbundel en de concentratie van het polymeer in de oplossing. Verder is  $P_\theta$  een uit de hoekafhankelijkheid van  $R_\theta$  af te leiden grootte die naar 1 nadert als  $\theta$  naar nul nadert;  $A_2$  en  $K$  zijn constanten. De gereduceerde intensiteit  $R_\theta$  is als volgt gedefinieerd:

$$R_\theta = i_\theta r^2 / I_0 \quad (2)$$

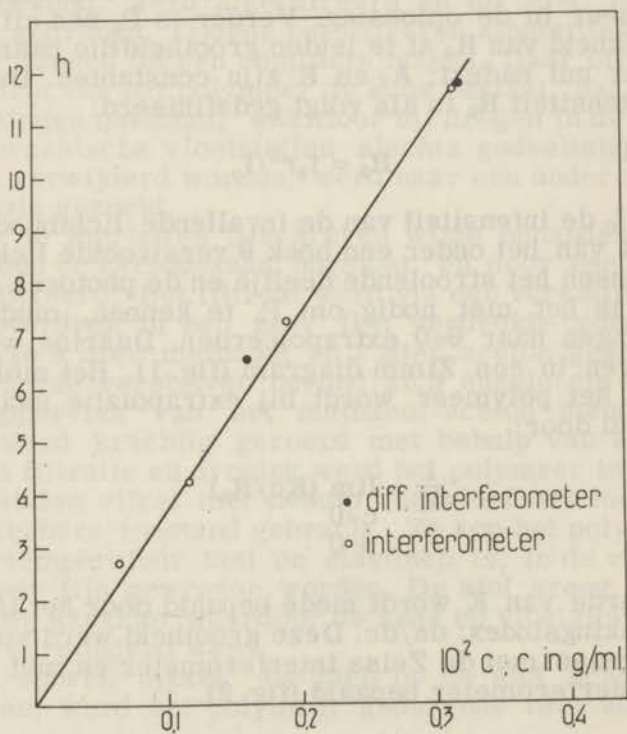
Hierin is  $I_0$  de intensiteit van de invallende lichtbundel,  $i_\theta$  de intensiteit van het onder een hoek  $\theta$  verstrooide licht en  $r$  de afstand tussen het strooiende deeltje en de photocel. Bij onze metingen is het niet nodig om  $P_\theta$  te kennen, omdat we de waarnemingen naar  $\theta=0$  extrapoleerden. Daartoe worden ze weergegeven in een Zimm diagram (fig. 1). Het moleculegewicht van het polymeer wordt bij extrapolatie naar  $c=0$  en  $\theta=0$  bepaald door:

$$\frac{1}{M} = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \theta \rightarrow 0}} (Kc/R_\theta) \quad (3)$$

De waarde van  $K$  wordt mede bepaald door het increment van de brekingsindex:  $dn/dc$ . Deze grootte werd voor p. i. b. in cyclohexaan met de Zeiss interferometer en met de Zeiss diffusie-interferometer bepaald (fig. 2).



Figuur 1. Zimm-diagram van polyisobutyleen in cyclohexaan



Figuur 2.  $dn/dc$ -bepaling: polyisobutyleen in cyclohexaan

## a) Meting met de interferometer.

Met dit instrument kunnen brekingsindex-verschillen van oplossingen gemeten worden. De meting berust op het faseverschil tussen lichtbundels die door oplossing resp. oplosmiddel zijn gegaan. De grootte  $h$  die bij deze meting bepaald wordt is een dimensieloze grootte die als volgt gedefinieerd is:

$$h = (cl/\lambda)(1/v_1 - 1/v_2) \quad (4)$$

waarin  $c$  de lichtsnelheid in vacuo,  $\lambda$  de golflengte van het gebruikte licht,  $l$  de lengte van de cuvet en  $v_1$  en  $v_2$  de voortplantingssnelheden van het licht in de beide vloeistoffen voorstellen. Het verband tussen  $h$  en het brekingsindexverschil van de oplossingen wordt gegeven door:

$$\Delta n = h\lambda/l \quad (5)$$

Tijdens de meting werd de cuvet, waarvan de ene helft met de oplossing en de andere helft met het oplosmiddel gevuld was, in een reservoir met cyclohexaan geplaatst om temperatuurfluctuaties tegen te gaan. Bovendien werd tijdens de meting deze thermostreenvloeistof voortdurend geróerd. Zonder deze voorzorgsmaatregelen kunnen geen reproduceerbare resultaten verkregen worden. Een nadeel van deze methode is dat de gevonden waarde ( $h$ ) niet eenduidig bepaald is. De gezochte waarde ( $h'$ ) kan  $h \pm 1, 2, 3$  enz. zijn. Dit komt omdat de interferentiebeelden voor  $h \pm 1, 2, 3$  enz. niet van elkaar te onderscheiden zijn. Dit effect treedt niet op bij meting met de diffusie-interferometer (zie b.).

## b) Meting met de diffusie-interferometer.

Hierbij wordt eveneens het brekingsindexverschil door (5) gegeven. De waarde van  $h$  geeft nu echter de afstand aan waarover een bepaalde lijn uit het interferentiebeeld zich verplaatst heeft. Een beschrijving van het apparaat is gegeven door Antweiler [1952]. Met behulp van de op deze wijze verkregen gegevens konden de onder (a) genoemde  $h$  waarden eenduidig bepaald worden.

De gevonden waarde voor het increment van de brekingsindex,  $dn/dc$  bedroeg  $dn/dc = 0.10$  ml/g. Met behulp hiervan kan uit het Zimm diagram het gewichtsgemiddelde moleculegewicht van het door ons gebruikte p.i.b. berekend worden:  $M_w = 1.6 \times 10^6$ . Het grensviscositeitsgetal werd uit de viscositeitsmetingen bepaald:  $[\eta] = 325$  ml/g.

Behalve het gewichtsgemiddelde moleculegewicht kan men uit het Zimm diagram ook de gyrationstraal  $\rho$  van het poly-

meermolecuul afleiden. Deze is gedefinieerd door

$$\rho^2 = (1/N) \sum_j r_j^2$$

waarin  $N$  het aantal polymeersegmenten en  $r_j$  de afstand van het  $j^e$  segment tot het zwaartepunt voorstelt. De meting levert het zogenaamde  $z$ -gemiddelde van  $\rho^2$ .

$$(\rho^2)_{\text{gem}} = \frac{\sum_i \rho_i^2 c_i M_i}{\sum_i c_i M_i}$$

dat experimenteel bepaald wordt door de helling van  $c/R_\theta$  versus  $\sin^2(\theta/2)$  in de limiet  $c=0$  bij  $\theta=0$ . Voor  $\rho$  werd gevonden  $870 \text{ \AA}$  in cyclohexaan.

## 2. Bepaling van het hydrostatisch hoofd

Het verband tussen de uitlooptijd  $t$  en de totale druk  $p_u + A$ , zoals dit reeds eerder in Hoofdstuk III gegeven werd, is

$$p_u + A = B/t + C/t^2 + Dt \quad (6)$$

De waarden van  $C$  en  $D$  zijn hierbij bekend, zie eveneens Hoofdstuk III. Wil men de totale druk nauwkeurig kennen, dan houdt dit in, dat men over een nauwkeurige methode moet kunnen beschikken om  $A$  (of  $sh_0 =$  waarde van het hydrostatisch hoofd, als de helft van het totale vloeistofvolume uitgelopen is) te bepalen. Het is niet mogelijk,  $A$  met voldoende nauwkeurigheid uit de afmetingen van de viscosimeter af te leiden.

De grafische methode waarbij men de waarde van  $A$  te weten komt door uitzetten van  $(p_u - C/t^2 - Dt)$  versus  $1/t$ , of  $(p_u - C/t^2 - Dt)t$  versus  $t$  geeft weinig bevredigende uitkomsten. De door ons gebruikte  $A$ -waarden werden bepaald met behulp van een statistische analyse. Wij zullen hier in het kort weer geven hoe deze bepaling verliep.

Wij schrijven (6) in de volgende vorm

$$q + A = B/t \quad (7)$$

Hierin stelt  $q$  de voor kinetische energie en verandering van het hydrostatische hoofd gecorrigeerde waarde van de uitwendige druk voor. In de hier volgende afleiding van de normaalvergelijkingen zal  $q$  steeds deze betekenis hebben.

We kiezen nu  $1/t$  als onafhankelijke parameter en  $q$  als afhankelijke parameter. Deze keuze van de parameters sluit aan bij de statistische methode omdat  $t$  het nauwkeurigst gemeten werd. De foutenvergelijking kan als volgt voorgesteld worden:



$$a_i A + b_i B - q_i = v_i \quad (8)$$

waarin  $a_i = -1$ ,  $b_i = 1/t$ , terwijl  $A$  en  $B$  door statistische analyse moeten worden bepaald. De index  $i$  loopt van 1 tot  $n$ . Deze methode is alleen bruikbaar, als het aantal waarnemingen  $n \geq 3$ . We moeten nu (8) zó oplossen dat  $\sum_i v_i^2$  zo klein mogelijk wordt. De voorwaarden voor het optreden van dit minimum zijn:

$$\partial \sum_i (v_i^2) / \partial A = 0; \quad \partial \sum_i (v_i^2) / \partial B = 0 \quad (9)$$

Hieruit zijn de volgende „normaalvergelijkingen" af te leiden:

$$\begin{aligned} A \sum_i a_i^2 + B \sum_i a_i b_i - \sum_i a_i q_i &= 0 \\ A \sum_i a_i b_i + B \sum_i b_i^2 - \sum_i b_i q_i &= 0 \end{aligned} \quad (10)$$

$\sum_i v_i^2$  wordt bepaald door

$$A \sum_i a_i q_i + B \sum_i b_i q_i + \sum_i v_i^2 = \sum_i q_i^2 \quad (11)$$

Teneinde de getallen in de statistische berekening te verkleinen, werden nieuwe variabelen ingevoerd. Deze zijn als volgt gedefinieerd:

$$\begin{aligned} \zeta_i &= b_i - (1/n) \sum_i b_i \\ \lambda_i &= q_i - (1/n) \sum_i q_i \\ \mu_i &= v_i - (1/n) \sum_i v_i \end{aligned} \quad (12)$$

De normaal vergelijkingen worden nu

$$\begin{aligned} A^* \sum_i a_i^2 &= 0 \\ B^* \sum_i \zeta_i^2 &= \sum_i \zeta_i \lambda_i \end{aligned} \quad (13)$$

terwijl  $\sum_i \mu_i^2$  wordt gegeven door

$$B^* \sum_i \zeta_i \lambda_i + \sum_i \mu_i^2 = \sum_i \lambda_i^2 \quad (14)$$

Uit (13) volgt:  $A^* = 0$  en  $B^* = \sum_i \zeta_i \lambda_i / \sum_i \zeta_i^2$

Hierbij zijn  $A^*$  en  $B^*$  de waarden van  $A$  en  $B$  in het coördinaatensysteem van (13).

Invoeren van de oorspronkelijke parameters geeft als waarden voor  $A$  en  $B$

$$A = -\frac{1}{n} (\sum_i q_i - B \sum_i b_i) \quad \text{en} \quad B = B^* \quad (15)$$

De middelbare fout van één waarneming is:

$$m = \pm \left[ \sum_i \mu_i^2 / (n-2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

De middelbare fout ( $\sigma$ ) in A en B is:

$$\sigma_A = m(D_{11}/D)^{\frac{1}{2}} \quad \sigma_B = m(D_{22}/D)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

Hierin is D de determinant van de coëfficiënten van A\* en B\* in (13), terwijl  $D_{11}$  en  $D_{22}$  resp. de onderdeterminanten van de coëfficiënten van A\* en B\* in D zijn. Uitwerken van (17) geeft

$$\sigma_A = m/(n)^{\frac{1}{2}} \quad \text{en} \quad \sigma_B = m/(\sum_i \zeta_i^2)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

De waarden van A en B werden met behulp van de bovengenoemde methode voor tolueen berekend. De keuze van het oplosmiddel tolueen voor de berekening van A en B werd bepaald door de overweging dat bij deze stof Newtonse stroming optreedt en dus (7) hierbij van toepassing is. Bij niet-Newtonse stroming zal (7) een verandering ondergaan.

De waarden van A en B voor tolueen worden in Tabel I gegeven. A is hierbij uitgedrukt in dyne/cm<sup>2</sup> en B in dyne-sec/cm<sup>2</sup> (Poise).

Tabel I

|            | capillair 1           | capillair 2            | capillair 2           |
|------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| A          | 4326                  | 4489                   | 4355                  |
| B          | 6,419.10 <sup>5</sup> | 12,700.10 <sup>5</sup> | 9,377.10 <sup>5</sup> |
| $\sigma_A$ | 9                     | 9                      | 10                    |
| $\sigma_B$ | 1100                  | 2400                   | 2100                  |

Als de dichtheden van de oplossingen van p.i.b. in tolueen bekend zijn, kunnen de waarden van A voor deze oplossingen berekend worden.

### 3. Het maken van de oplossingen

Het vóórkomen van stofdeeltjes in de te meten vloeistoffen kan aanleiding geven tot fouten in de tijdmetingen. Dit is in het bijzonder het geval bij nauwe capillairen. Zoveel mogelijk werd getracht de oplossingen stofvrij te houden. Hiertoe werd het oplosmiddel (tolueen p.a. Merck, Darmstadt), dat voor het maken van de oplossingen gebruikt werd, steeds in totaal 6 maal gefiltreerd door twee glasfilters P<sub>5</sub>. Het glaswerk (pipetten en kolfjes) werd steeds stofvrij gemaakt door

uitstomen met aceton in het apparaat van Thurmond [1952].

Zoals reeds in Hoofdstuk I werd aangetoond, moet men erop bedacht zijn, dat bij het maken van de oplossingen adsorptie van het polymeer aan de glazen wand van het kolfje kan optreden. Teneinde concentratieverlaging van de oplossing door dit effect te vermijden, werd bij het maken van de oplossingen de volgende procedure toegepast.

Eerst werd de voorraad-oplossing gemaakt. Hiertoe werd ongeveer 0,4 g p.i.b. door langdurig schudden opgelost in 100 ml toluen. Deze oplossing werd door een  $P_2$  glasfilter gefiltreerd. Uit deze standaardoplossing werden door verdunning twee series oplossingen bereid. De eerste serie oplossingen (deze worden als spoeloplossingen aangeduid) werd in schone kolfjes gemaakt. Iedere oplossing werd gedurende 6 uur geschud. Hierna werden de oplossingen uit de kolfjes geschonken. De op deze wijze behandelde kolfjes werden nu gebruikt om er de tweede serie te meten oplossingen in te maken. Deze oplossingen werden eveneens door verdunning uit elkaar verkregen. De meest geconcentreerde oplossing van deze serie werd — evenals bij de eerste serie — gemaakt door een bepaalde hoeveelheid voorraad-oplossing met toluen te verdunnen. Ook hier werd iedere oplossing 6 uur geschud.

Volgens de hier beschreven werkwijze worden bij het verdunnen alleen de spoeloplossingen blootgesteld aan adsorptie van polymeer aan een schone glaswand.

De concentratie van de meest geconcentreerde oplossing werd bepaald door een bekende hoeveelheid oplossing (ongeveer 5 gram) in een vacuumoven bij  $35^{\circ}\text{C}$  in te dampen en het residu (vast p.i.b.) te wegen. De gewichtskoncentraties van de overige oplossingen zijn nu eveneens bekend, omdat bij verdunnen steeds de hoeveelheden toluen en oplossing door weging bepaald werden.

De volumeconcentraties van de oplossingen werden ten slotte uit de genoemde gegevens en de dichtheden van de oplossingen berekend. Uit de door ons bepaalde dichtheden van het oplosmiddel toluen en de oplossingen, bleek dat slechts voor de meest geconcentreerde oplossing van p.i.b. in toluen een verschil in dichtheid met toluen bestond. De dichtheden van de andere oplossingen waren binnen de foutengrens van de meetnauwkeurigheid gelijk aan die van toluen. Voor de dichtheden van oplossing 1 en van toluen bij  $24.4^{\circ}\text{C}$  en 1 atm. werd resp. 0,85954 en 0,85965 gevonden.

De concentraties van de door ons gemeten oplossingen worden in tabel II gegeven.

Tabel II

| oplossing | $10^3 \cdot c$ ; c in g/ml |
|-----------|----------------------------|
| 1         | 1,7008                     |
| 2         | 0,6320                     |
| 3         | 0,2370                     |
| 4         | 0,0891                     |
| 5         | 0,0334                     |
| 6         | 0,0126                     |

#### 4. Werkwijze

Ook bij de meting zelf was het noodzakelijk, maatregelen te treffen om concentratieverandering van de oplossing tegen te gaan. Er zijn twee oorzaken die tot concentratieverandering kunnen leiden.

a) Verdampen van oplosmiddel tijdens de meting.

Om dit effect te verminderen stond de viscosimeter niet in direct contact met de buitenlucht, maar via een ruimte waarin zich een reservoir met toluen bevond, zodat de lucht in deze ruimte voortdurend met toluen verzadigd was. Ook in de drukleiding die gebruikt werd om de oplossing in de viscosimeter omhoog te persen, en om een constante overdruk aan te brengen, bevond zich een reservoir met toluen.

b) Adsorptie van het polymeer in de viscosimeter.

Vóór het uitvoeren van de meting werd de viscosimeter stofvrij en droog gemaakt door herhaaldelijk te spoelen met door een glasfilter geperste aceton en aether. Hierna werd de viscosimeter gespoeld met een oplossing die dezelfde polymeerconcentratie had als de te meten oplossing. Deze oplossing bleef gedurende ongeveer twee uur in de viscosimeter staan, zodat een adsorptielaagje van het polymeer op het glas gevormd kon worden. Deze spoeloplossing werd met behulp van een speciale pipet uit de viscosimeter verwijderd. Ook tijdens deze handeling werden maatregelen getroffen om de verdamping van oplosmiddel tegen te gaan. Hierna werd de te meten oplossing in de viscosimeter gebracht.

Voor het meten van de volgende oplossing werden polymeerresten uit de viscosimeter verwijderd door spoelen met toluen, waarna weer dezelfde procedure voor schoonmaken en vullen werd gevolgd als hiervoor beschreven.

Uit onze experimentele gegevens blijkt dat er inderdaad adsorptie van p.i.b. aan glas optreedt. De uitlooptijd van toluen werd eerst in onze Ubbelohde viscosimeter bepaald, vóórdat de polymeeroplossingen gemeten werden. Na het meten van twee der meestgeconcentreerde polymeeroplossingen werd de viscosimeter langdurig met toluen gespoeld en met

stofvrije aceton en aether gedroogd. Hierna werd nogmaals de uitlooptijd van toluen gemeten, en deze waarde bleek hoger te liggen dan de eerst gevonden waarde. Hieruit blijkt dat de gevormde polymeerfilm op de capillairwanden niet door spoelen met toluen te verwijderen is (zie Hoofdstuk IV, 7); dit moet misschien toegeschreven worden aan het feit dat toluen niet zo'n goed oplosmiddel voor p.i.b. is. Experimenten van Fendler et al (loc. cit.) bevestigen deze zienswijze.

Uit het waargenomen verschil voor de uitlooptijd van toluen kon bij benadering de dikte van het geadsorbeerde laagje berekend worden. Deze bedroeg 500 Å.

De uitlooptijden van het oplosmiddel, welke gebruikt werden voor het berekenen van  $\eta_{sp}$  van de oplossingen (zie Hoofdstuk IV, tabel V), werden bepaald voor capillairen waarvan de wanden bedekt waren met het permanente adsorptielagje.

#### 5. Aanbrengen van correcties op de gemeten drukken en uitlooptijden

De bij de metingen genoteerde waarden voor  $p_u$  werden, met behulp van de in Hoofdstuk III besproken constanten C voor kinetische energie en D voor de verandering van het hydrostatisch hoofd tijdens de meting, gecorrigeerd; [zie Hoofdstuk III, (10)]. Deze gecorrigeerde  $p_u$ -waarden leveren, opgeteld bij de desbetreffende waarde van het hydrostatisch hoofd, A, (statistisch bepaald volgens § 2 van dit hoofdstuk), de gecorrigeerde waarden van de totale druk p, waaronder de vloeistof in de viscosimeter uitstroomde.

De gemeten uitlooptijden werden allen herleid op één temperatuur en een barometerstand van 760.0 mm Hg. Deze correcties waren resp. + 4 millisecon voor een temperatuurverhoging van 0,001°C en -3 millisecon voor een stijging van 10 mm Hg.

Bij wijze van voorbeeld laten we in Tabel III zien, hoe uit de gemeten grootheden tenslotte de waarden van de gecorrigeerde totale drukken (p), en van de gecorrigeerde uitlooptijden (t) berekend werden. In deze tabel (III) worden slechts enkele waarden van toluen, capillair 1, gegeven.

'Give them a few figures, Mr Foster', said the Director, who was tired of talking. Mr Foster was only too happy to give them a few figures.

Uit: Brave New World, van Aldous Huxley.

Tabel III

Gecorrigeerde drukken,  $p$ , en gecorrigeerde uitlooptijden  $t$ , voor toluen, capillair 1. Berekend met  $A=4326$  dyne/cm<sup>2</sup>,  $C=14820$  dyne sec<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup>,  $D=0,047$  dyne/cm<sup>2</sup> sec.

| $t'$   | $a$    | $b$   | $t$    | $p_u'$ | $C/t^2$ | $Dt$ | $p_u$ | $p$   |
|--------|--------|-------|--------|--------|---------|------|-------|-------|
| 35,676 | -0,002 | 761,1 | 35,668 | 13642  | 11      | 2    | 13629 | 17955 |
| 35,687 | +0,002 | id.   | 35,695 | 13629  | 11      | 2    | 13616 | 17942 |
| 35,690 | 0,000  | id.   | 35,690 | 13630  | 11      | 2    | 13617 | 17943 |
| 32,148 | 0,000  | 760,5 | 32,148 | 15683  | 14      | 2    | 15667 | 19993 |
| 32,167 | +0,001 | id.   | 32,171 | 15661  | 14      | 2    | 15645 | 19971 |
| 32,141 | 0,000  | id.   | 32,141 | 15667  | 14      | 2    | 15651 | 19977 |

In bovenstaande tabel hebben de symbolen boven de kolommen de volgende betekenis:

- $t'$  : gemeten uitlooptijd in sec.  
 $a$  : afwijking in °C van de evenwichtstemperatuur  
 $b$  : barometerstand in mm Hg  
 $t$  : gecorrigeerde uitlooptijd in sec.  
 $p_u'$  : gemeten uitwendige druk in dyne/cm<sup>2</sup>  
 $C/t^2$  : correctieterm voor kinetische energie, in dyne/cm<sup>2</sup>  
 $Dt$  : correctieterm voor verandering hydr. hoofd in dyne/cm<sup>2</sup>  
 $p_u$  : gecorrigeerde uitwendige druk, in dyne/cm<sup>2</sup>  
 $p$  : gecorrigeerde totale druk ( $p_u + A$ ), in dyne/cm<sup>2</sup>

In tabel IV volgen nu de gecorrigeerde waarden van de uitlooptijd ( $t$  in sec.) en totale drukken ( $p$  in dyne/cm<sup>2</sup>) van het oplosmiddel toluen en de zes polymeeroplossingen voor de drie verschillende capillairen van onze viscosimeter.

Tabel IVa

Toluëen

| capillair 1 |         | capillair 2 |         | capillair 3 |         |
|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|
| p           | t       | p           | t       | p           | t       |
| 4318        | 147,573 | 4483        | 280,441 | 4350        | 212,335 |
| 4318        | 540     | 4483        | 468     |             |         |
| 4318        | 442     |             |         |             |         |
| 9877        | 65,445  | 10039       | 127,350 | 9906        | 95,233  |
| 9872        | 476     | 10041       | 361     | 9908        | 204     |
| 9876        | 480     | 10039       | 400     | 9906        | 244     |
| 11326       | 56,577  | 11492       | 110,301 | 11358       | 82,332  |
| 11328       | 618     | 11491       | 300     | 11357       | 343     |
| 11317       | 519     | 11488       | 183     | 11354       | 257     |
| 13366       | 48,131  | 13545       | 93,925  | 13411       | 70,029  |
| 13357       | 131     | 13534       | 94,000  | 13366       | 237     |
| 13353       | 052     | 13521       | 036     | 13400       | 075     |
| 15828       | 40,549  | 15993       | 79,419  | 15858       | 59,119  |
| 15821       | 529     | 15992       | 391     | 15857       | 117     |
|             |         | 15985       | 372     | 15850       | 137     |
| 17955       | 35,668  | 18113       | 69,969  | 17977       | 52,054  |
| 17942       | 695     | 18101       | 984     | 17965       | 038     |
| 17943       | 690     | 18106       | 984     | 17970       | 079     |
| 19993       | 32,148  | 20132       | 63,145  | 19996       | 46,933  |
| 19971       | 171     | 20139       | 140     | 20003       | 953     |
| 19977       | 141     | 20144       | 090     | 20008       | 905     |

Tabel IVb

Oplossing 1  $c = 1,07008 \cdot 10^{-3}$  g/ml

| capillair 1 |         | capillair 2 |         | capillair 3 |         |
|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|
| p           | t       | p           | t       | p           | t       |
| 4318        | 251,799 | 4482        | 479,110 | 4351        | 362,377 |
| 4318        | 800     | 4482        | 100     | 4351        | 171     |
| 9672        | 113,294 | 9837        | 220,646 | 9705        | 164,861 |
| 9677        | 329     | 9841        | 607     | 9708        | 950     |
| 9682        | 332     | 9849        | 471     | 9716        | 873     |
| 11468       | 95,614  | 11619       | 186,409 | 11486       | 139,215 |
| 11457       | 620     | 11618       | 752     | 11489       | 296     |
| 11452       | 615     | 11633       | 891     | 11485       | 334     |
| 13649       | 80,564  | 13826       | 157,510 | 13693       | 117,366 |
| 13658       | 470     | 13816       | 612     | 13683       | 366     |
| 13649       | 574     | 13807       | 707     | 13674       | 542     |
| 15466       | 71,091  | 15630       | 139,398 | 15497       | 103,804 |
| 15470       | 019     | 15632       | 410     | 15499       | 765     |
| 15490       | 70,994  | 15622       | 420     | 15489       | 798     |

Tabel IVb (vervolg)

| capillair 1 |        | capillair 2 |         | capillair 3 |        |
|-------------|--------|-------------|---------|-------------|--------|
| p           | t      | p           | t       | p           | t      |
| 17992       | 61,028 | 18148       | 119,916 | 18015       | 89,177 |
| 17978       | 059    | 18143       | 988     | 19010       | 153    |
| 17978       | 071    | 18135       | 913     | 18002       | 193    |
| 20767       | 52,947 | 20936       | 104,221 | 20803       | 77,381 |
| 20767       | 966    | 20928       | 170     | 20794       | 380    |
| 20766       | 976    | 20925       | 132     | 20791       | 344    |

Tabel IVc

Oplossing 2  $c = 0,6320 \cdot 10^{-3}$  g/ml

| capillair 1 |         | capillair 2 |         | capillair 3 |         |
|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|
| p           | t       | p           | t       | p           | t       |
| 4319        | 181,648 | 4483        | 345,342 | 4351        | 261,367 |
| 4319        | 593     | 4483        | 321     | 4351        | 366     |
| 9964        | 79,383  | 10143       | 153,812 | 9986        | 115,348 |
| 9973        | 169     | 10152       | 836     | 10009       | 026     |
| 9978        | 202     |             |         | 10018       | 008     |
| 11678       | 67,413  | 11808       | 131,443 | 11662       | 98,294  |
| 11643       | 411     | 11810       | 496     | 11674       | 150     |
| 11640       | 419     | 11827       | 257     | 11676       | 185     |
| 15034       | 52,367  | 15192       | 102,541 | 15058       | 76,394  |
| 15026       | 359     | 15185       | 504     | 15051       | 397     |
| 15020       | 379     | 15184       | 540     | 15050       | 414     |
| 19859       | 39,599  | 20011       | 77,732  | 19876       | 57,796  |
| 19840       | 602     | 20007       | 741     | 19872       | 801     |
| 19835       | 611     | 20004       | 765     | 19869       | 796     |

Tabel IVd

Oplossing 3  $c = 0,2370 \cdot 10^{-3}$  g/ml.

| capillair 1 |         | capillair 2 |         | capillair 3 |         |
|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|
| p           | t       | p           | t       | p           | t       |
| 4318        | 159,218 | 4483        | 302,862 | 4351        | 229,317 |
| 4318        | 224     | 4483        | 863     | 4351        | 295     |
| 9928        | 70,339  | 10099       | 136,832 | 9965        | 102,357 |
| 9915        | 453     | 10080       | 137,005 | 9946        | 467     |
| 9913        | 465     | 10080       | 136,989 | 9946        | 437     |
| 11630       | 59,736  | 11800       | 116,513 | 11667       | 87,001  |
| 11638       | 672     | 11788       | 594     | 11655       | 034     |
| 11598       | 853     | 11775       | 523     | 11642       | 86,953  |
| 13358       | 52,028  | 13525       | 101,716 | 13391       | 75,831  |
| 13354       | 064     | 13524       | 644     | 13390       | 791     |
| 13360       | 048     | 13530       | 701     | 13396       | 809     |
| 16243       | 42,796  | 16289       | 83,949  | 16154       | 62,494  |
| 16166       | 915     | 16276       | 949     | 16141       | 480     |
| 16198       | 806     | 16287       | 833     | 16152       | 431     |



Tabel IVd (vervolg)

| capillair 1 |        | capillair 2 |        | capillair 3 |        |
|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|
| p           | t      | p           | t      | p           | t      |
| 17777       | 38,949 | 17967       | 76,269 | 17832       | 56,742 |
| 17804       | 861    | 17952       | 282    | 17833       | 690    |
| 17795       | 902    | 17968       | 235    |             | 710    |
| 21207       | 32,755 | 21390       | 64,280 | 21254       | 47,781 |
| 21210       | 727    | 21405       | 247    | 21269       | 744    |
| 21203       | 752    | 21409       | 221    | 21273       | 712    |

Tabel IVe

Oplossing 4  $c = 0,0891 \cdot 10^{-3}$  g/ml.

| capillair 1 |         | capillair 2 |         | capillair 3 |         |
|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|
| p           | t       | p           | t       | p           | t       |
| 4318        | 151,540 | 4483        | 288,188 | 4351        | 218,201 |
| 4318        | 527     | 4483        | 249     | 4351        | 126     |
| 4318        | 526     | 4483        | 152     | 4351        | 032     |
| 10083       | 65,795  | 10250       | 128,032 | 10117       | 95,712  |
| 10088       | 814     | 10254       | 056     | 10121       | 793     |
| 10090       | 766     | 10253       | 085     | 10120       | 819     |
| 11841       | 55,712  | 12008       | 108,665 | 11874       | 81,102  |
| 11843       | 680     | 12009       | 656     | 11875       | 124     |
| 11842       | 699     | 12007       | 655     | 11873       | 074     |
| 13476       | 48,951  | 13643       | 95,747  | 13509       | 71,354  |
| 13481       | 967     | 13644       | 747     | 13510       | 353     |
| 13479       | 956     |             |         |             |         |
| 15595       | 42,290  | 15748       | 82,788  | 15614       | 61,635  |
| 15578       | 263     | 15729       | 798     | 15595       | 650     |
| 15561       | 295     | 15732       | 780     | 15598       | 647     |
| 18731       | 35,139  | 18904       | 68,935  | 18768       | 51,250  |
| 18738       | 135     | 18945       | 804     | 18810       | 142     |
| 18807       | 010     | 18976       | 686     | 18841       | 084     |
| 21482       | 30,703  | 21656       | 60,342  | 21520       | 44,805  |
| 21501       | 696     | 21666       | 290     | 21530       | 798     |
| 21503       | 684     | 21685       | 242     | 21549       | 749     |

Tabel IVf

Oplossing 5  $c = 0,0334 \cdot 10^{-3}$  g/ml.

| capillair 1 |         | capillair 2 |         | capillair 3 |         |
|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|
| p           | t       | p           | t       | p           | t       |
| 4318        | 149,013 | 4483        | 283,319 | 4350        | 214,331 |
| 4318        | 059     | 4483        | 346     | 4350        | 395     |
| 4318        | 074     | 4483        | 308     | 4350        | 267     |
| 9856        | 66,270  | 10021       | 128,973 | 9888        | 96,421  |
| 9852        | 300     | 10017       | 129,004 | 9884        | 424     |
| 9850        | 321     | 10016       | 128,987 | 9883        | 439     |

Tabel IVf (vervolg)

| capillair 1 |        | capillair 2 |         | capillair 3 |        |
|-------------|--------|-------------|---------|-------------|--------|
| p           | t      | p           | t       | p           | t      |
| 11517       | 56,235 | 11671       | 109,698 | 11537       | 81,895 |
| 11507       | 225    | 11671       | 850     | 11537       | 843    |
| 11499       | 257    | 11655       | 884     | 11521       | 940    |
| 13521       | 48,025 | 13682       | 93,923  | 13548       | 70,007 |
| 13520       | 47,987 | 13682       | 859     | 13548       | 69,951 |
| 13519       | 969    | 13688       | 781     | 13554       | 857    |
| 15612       | 41,516 | 15771       | 81,265  | 15636       | 60,499 |
| 15612       | 464    | 15755       | 350     | 15620       | 550    |
| 15612       | 482    | 15806       | 096     | 15671       | 377    |
| 18980       | 34,114 | 19145       | 66,956  | 19009       | 49,787 |
| 18961       | 148    | 19139       | 960     | 19003       | 763    |
| 18970       | 138    | 19130       | 967     | 18994       | 793    |
| 21286       | 30,574 | 21447       | 59,862  | 21311       | 44,467 |
| 21290       | 458    | 21458       | 823     | 21322       | 452    |
| 21314       | 425    | 21463       | 869     | 21327       | 466    |

Tabel IVg

Oplossing 6  $c = 0,0126 \cdot 10^{-3}$  g/ml.

| capillair 1 |         | capillair 2 |         | capillair 3 |         |
|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|
| p           | t       | p           | t       | p           | t       |
| 4318        | 147,994 | 4483        | 281,349 | 4350        | 212,874 |
| 4318        | 148,006 | 4483        | 338     | 4350        | 939     |
| 4318        | 147,983 | 4483        | 313     | 4350        | 902     |
| 9849        | 66,152  | 10016       | 128,550 | 9883        | 96,112  |
| 9851        | 109     | 10015       | 585     | 9882        | 168     |
| 9851        | 116     | 10014       | 542     | 9881        | 103     |
| 10884       | 59,702  | 11053       | 116,307 | 10919       | 86,864  |
| 10883       | 694     | 11053       | 307     | 10919       | 874     |
| 10877       | 729     | 11046       | 330     | 10912       | 908     |
| 12004       | 53,616  | 12174       | 104,602 | 12040       | 78,071  |
| 12000       | 624     | 12170       | 605     | 12036       | 061     |
| 12000       | 615     | 12167       | 635     | 12033       | 049     |
| 13657       | 47,228  | 13831       | 92,284  | 13697       | 68,784  |
| 13665       | 197     | 13829       | 290     | 13695       | 800     |
| 13664       | 195     | 13827       | 278     | 13693       | 772     |
| 15657       | 41,180  | 15802       | 80,640  | 15667       | 60,032  |
| 15639       | 164     | 15786       | 661     | 15651       | 060     |
| 15622       | 199     | 15795       | 643     | 15660       | 040     |
| 18592       | 34,554  | 18764       | 67,811  | 18629       | 50,431  |
| 18596       | 576     | 18765       | 796     | 18630       | 399     |
| 18592       | 577     | 18775       | 748     | 18640       | 380     |
| 20819       | 30,959  | 21005       | 60,723  | 20868       | 45,137  |
| 20828       | 951     | 21000       | 744     | 20863       | 159     |
| 20837       | 939     | 21016       | 678     | 20879       | 086     |

## 6. Viscositeiten van de oplossingen

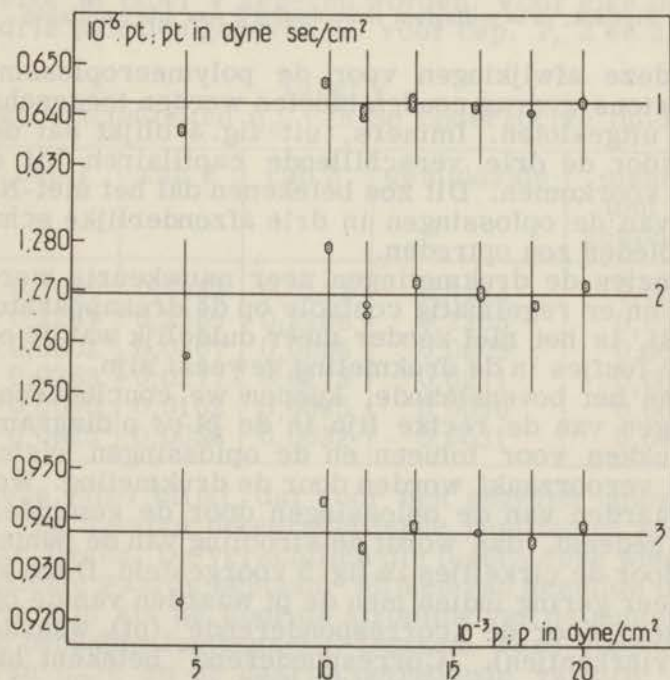
Met behulp van de waarden van de druk ( $p$ ) en tijd ( $t$ ) in Tabel IV, zijn de viscositeiten van de oplossingen te berekenen.

Wij willen nu weten welk verband er bestaat tussen  $\eta_r$  van de oplossingen, en de maximale schuifspanning  $\tau$ , die de volgende waarde heeft:

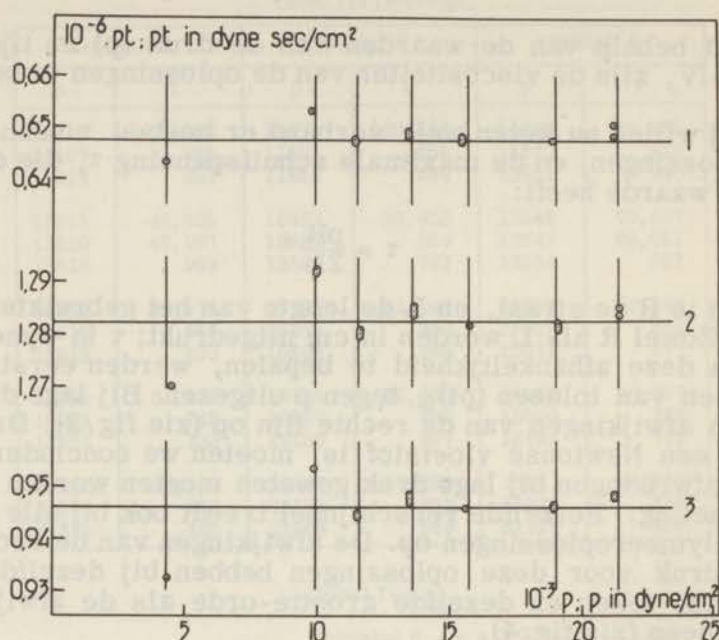
$$\tau = \frac{pR}{2L} \quad (19)$$

Hierin is  $R$  de straal, en  $L$  de lengte van het gebruikte capillair. Zowel  $R$  als  $L$  worden in cm uitgedrukt;  $\tau$  in dyne/cm<sup>2</sup>.

Om deze afhankelijkheid te bepalen, werden eerst de pt-waarden van toluen ( $pt$ )<sub>0</sub>, tegen  $p$  uitgezet. Bij lage drukken treden afwijkingen van de rechte lijn op (zie fig. 3). Daar toluen een Newtonse vloeistof is, moeten we concluderen dat deze afwijkingen bij lage druk geweten moeten worden aan de drukmeting. Hetzelfde verschijnsel treedt ook bij alle gemeten polymeeroplossingen op. De afwijkingen van de rechte bij lage druk voor deze oplossingen hebben bij dezelfde druk hetzelfde teken en dezelfde grootte-orde als de afwijkingen bij toluen (zie fig. 4).



Figuur 3.  $pt$  vs  $p$ -diagram van toluen voor drie capillairen

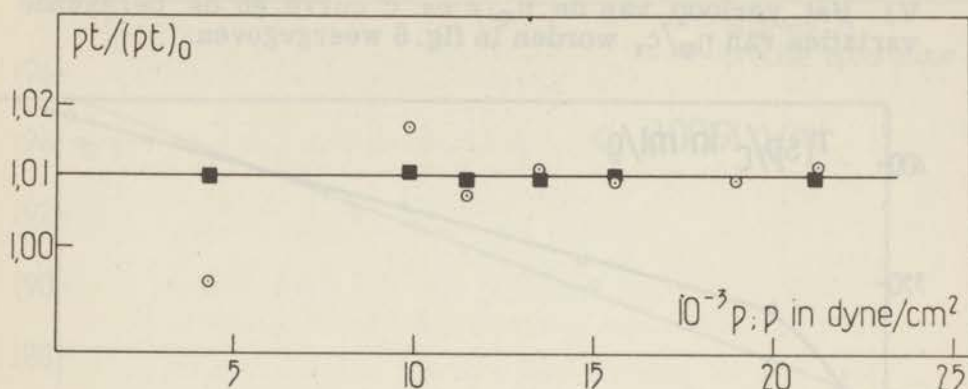


Figuur 4.  $pt$  vs  $p$ -diagram van oplossing 5 voor drie capillairen

Dat deze afwijkingen voor de polymeeroplossingen aan niet-Newtons gedrag zouden moeten worden toegeschreven is vrijwel uitgesloten. Immers, uit fig. 4 blijkt dat de afwijkingen voor de drie verschillende capillairen bij dezelfde drukken vóórkomen. Dit zou betekenen dat het niet-Newtonse gedrag van de oplossingen in drie afzonderlijke schuifspanningsgebieden zou optreden.

Aangezien de drukmetingen zeer nauwkeurig werden uitgevoerd en er regelmatig controle op de drukapparatuur werd toegepast, is het niet zonder meer duidelijk wat de oorzaken van deze foutjes in de drukmeting geweest zijn.

Gezien het bovenstaande, kunnen we concluderen, dat de afwijkingen van de rechte lijn in de  $pt$  vs  $p$  diagrammen bij lage drukken voor toluen en de oplossingen systematisch zijn, en veroorzaakt worden door de drukmeting. Worden nu de  $pt$ -waarden van de oplossingen door de gemiddelde  $(pt)_0$  waarde gedeeld, dan wordt de strooiing van de punten om de rechte door de cirkeltjes in fig. 5 voorgesteld. Deze strooiing wordt zeer gering indien men de  $pt$  waarden van de oplossingen telkens door de „corresponderende“  $(pt)_0$  waarden deelt (fig. 5, vierkantjes). „Corresponderend“ betekent hier, een  $(pt)_0$  waarde bij ongeveer gelijke druk  $p$ .



Figuur 5.  $pt/(pt)_0$  vs  $p$ ; voor oplossing 5, capillair 3

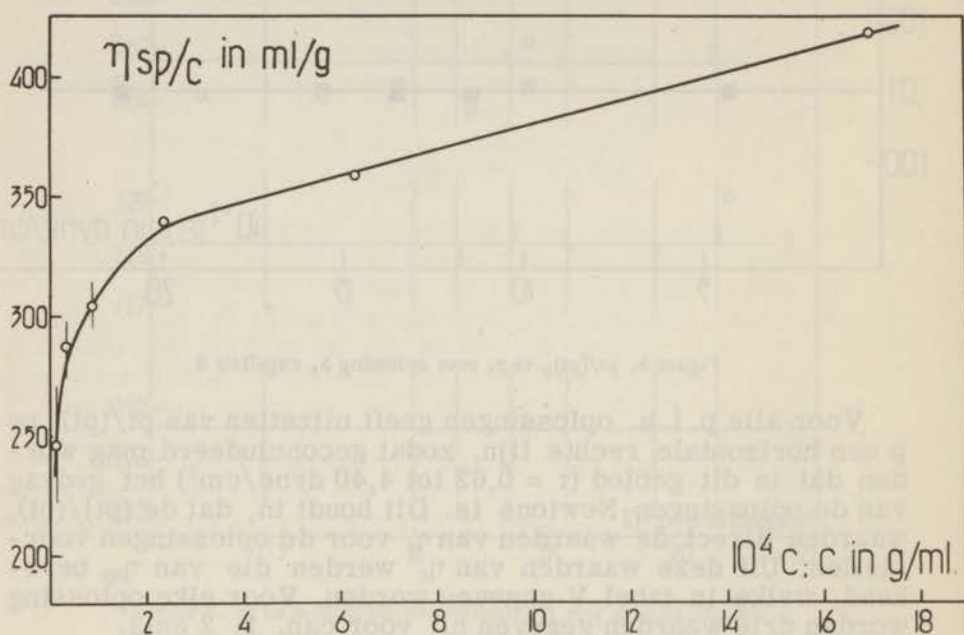
Voor alle p. i. b. oplossingen geeft uitzetten van  $pt/(pt)_0$  vs  $p$  een horizontale rechte lijn, zodat geconcludeerd mag worden dat in dit gebied ( $\tau = 0,62$  tot  $4,40$  dyne/cm<sup>2</sup>) het gedrag van de oplossingen Newtons is. Dit houdt in, dat de  $(pt)/(pt)_0$  waarden direct de waarden van  $\eta_r$  voor de oplossingen voorstellen. Uit deze waarden van  $\eta_r$  werden die van  $\eta_{sp}$  berekend, welke in tabel V gegeven worden. Voor elke oplossing worden drie waarden gegeven nl. voor cap. 1, 2 en 3.

Tabel V  
Specifieke viscositeiten  $\eta_{sp}$  van de onderzochte oplossingen

| opl. | cap 1  | cap 2  | cap 3  | gemiddelde | middelb. fout van gemiddelde |
|------|--------|--------|--------|------------|------------------------------|
| 1    | 0,7090 | 0,7132 | 0,7116 | 0,7113     | 0,0012                       |
| 2    | 0,2261 | 0,2269 | 0,2266 | 0,2265     | 0,0002                       |
| 3    | 0,0802 | 0,0807 | 0,0806 | 0,0805     | 0,0002                       |
| 4    | 0,0263 | 0,0277 | 0,0273 | 0,0271     | 0,0004                       |
| 5    | 0,0090 | 0,0102 | 0,0095 | 0,0096     | 0,0004                       |
| 6    | 0,0025 | 0,0036 | 0,0032 | 0,0031     | 0,0003                       |

Uit deze tabel blijkt, dat voor een gegeven oplossing de waarden van  $\eta_{sp}$  voor de verschillende capillairen zeer dicht bij elkaar liggen. De verschillen die tussen deze waarden en de gemiddelde waarde bestaan, blijken van dezelfde orde van grootte te zijn als de door de strooiing van de punten in  $pt/(pt)_0$  vs  $p$  bepaalde foutengrens. Daarom werd voor de berekening van  $\eta_{sp}/c$  en de daarin optredende variatie gebruik gemaakt van de over capillair 1, 2 en 3 gemiddelde waarde van  $\eta_{sp}$  en van de middelbare fout in dit gemiddelde (zie tabel

V). Het verloop van de  $\eta_{sp}/c$  vs  $c$  curve en de berekende variaties van  $\eta_{sp}/c$ , worden in fig. 6 weergegeven.

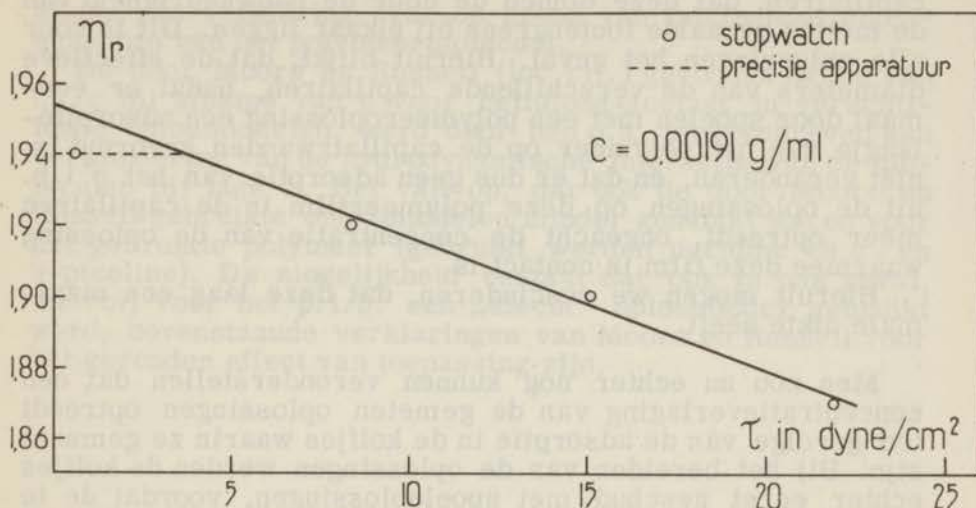


Figuur 6.  $\eta_{sp}/c$  vs  $c$ ; voor polyisobutyleen in toluen

Teneinde het gedrag van p.i.b. oplossingen bij hogere schuifspanningen te onderzoeken, werd voor één oplossing ( $c = 0,00191$  g/ml) een serie metingen verricht in een Ubbelohde viscosimeter, waarmee een schuifspanningsgebied van 8 tot 22 dyne/cm<sup>2</sup> bestreken kon worden. De waarden van de uitlooptijden werden met een stopwatch bepaald. Voor het bepalen van  $\eta_r$  van deze oplossing bij lage  $\tau$ , werd echter de viscosimeter gebruikt waar al onze precisiemetingen in verricht werden. Ook hier werd de uitlooptijd met een stopwatch bepaald. Het verloop van  $\eta_r$  als functie van  $\tau$  is voor deze oplossing in fig. 7 te vinden.

## 7. Discussie van de meetresultaten

De precisiemetingen aan oplossingen van p.i.b. in toluen bij een lage waarde van de schuifspanning (0,6 - 4,4 dyne/cm<sup>2</sup>) bevestigen de in Hoofdstuk I § 4 genoemde mogelijkheid dat het door Fox c. s. gevonden verband tussen  $\eta_r$  en  $\tau$  voor lage  $\tau$ -waarden niet meer opgaat. Voor alle door ons gemeten oplossingen werd bij lage  $\tau$ -waarden ( $\tau = 0,6$  tot 4,4 dyne/cm<sup>2</sup>) geen schuifspanningsafhankelijkheid van  $\eta_r$  gevonden.



Figuur 7. Schuifspanningsafhankelijkheid van een oplossing van polyisobutyleen in toluen

Voor één oplossing werden metingen over een groter schuifspanningsgebied verricht. Daarbij ligt het door ons gevonden punt bij  $\tau = 0,6$  duidelijk lager dan de lineair ge-extrapolateerde waarde (zie dit hoofdstuk § 6 en fig. 7). Hoewel de waarde van  $\eta_{sp}$  bij  $q=0$ , die door extrapolatie gevonden wordt, weinig (ongeveer 2%) van de werkelijke waarde zal afwijken, is deze extrapolatie-methode in principe onjuist.

Bovenstaande gegevens samenvattend kunnen we concluderen dat de  $\eta_r$  vs  $\tau$  curve ergens in het schuifspanningsgebied tussen  $\tau = 4,4$  en  $\tau = 8 \text{ dyne/cm}^2$  moet ombuigen, om tenslotte bij waarden van  $\tau < 4,4 \text{ dyne/cm}^2$  horizontaal te verlopen. Dit is in overeenstemming met de eis dat de viscositeit een even functie van  $\tau$  is.

De gevonden  $\eta_{sp}/c$  vs  $c$  curve voor p.i.b. in toluen vertoont een sterke daling van  $\eta_{sp}/c$  bij lage  $c$  (zie fig. 6). Een dergelijk gedrag bij lage  $c$  wordt vaak veroorzaakt door polymerverlies ten gevolge van adsorptie v.h. polymeer aan glas; cf. Cutler en Kimball (loc. cit.). Uit de reeds eerder genoemde resultaten voor het oplosmiddel toluen (zie Hoofdstuk IV, 4) kon afgeleid worden dat er adsorptie van p.i.b. op glas optreedt. De dikte van de geadsorbeerde polymeerlaag op de capillairwand bedroeg  $500 \text{ \AA}$ , terwijl de laag zich niet meer door spoelen met het oplosmiddel toluen uit de capillairen liet verwijderen. Deze laag werd op de capillairwanden aangebracht door te spoelen met onze meest geconcentreerde p.i.b.-oplossing. Verder blijkt uit de gevonden waarden van  $\eta_{sp}$  (Tabel V, Hoofdstuk IV) voor de verschillende

capillairen, dat deze binnen de door de nauwkeurigheid van de meting bepaalde foutengrens bij elkaar liggen. Dit is voor alle oplossingen het geval. Hieruit blijkt, dat de effectieve diameters van de verschillende capillairen, nadat er eenmaal door spoelen met een polymeeroplossing een adsorptie-laagje van het polymeer op de capillairwanden gevormd is, niet veranderen, en dat er dus geen adsorptie van het p. i. b. uit de oplossingen op deze polymeerfilm in de capillairen meer optreedt, ongeacht de concentratie van de oplossing waarmee deze film in contact is.

Hieruit mogen we concluderen, dat deze laag een maximale dikte heeft.

Men zou nu echter nog kunnen veronderstellen dat een concentratieverlaging van de gemeten oplossingen optreedt ten gevolge van de adsorptie in de kolfjes waarin ze gemaakt zijn. Bij het bereiden van de oplossingen werden de kolfjes echter eerst geschud met spoeloplossingen, voordat de te meten oplossingen in de kolfjes werden bereid (zie Hoofdstuk IV, 3). De spoeloplossingen zullende glazen wanden van de kolfjes voorzien van een polymeer-adsorptie-laagje. Bij de geconcentreerde spoeloplossingen zal het aangebrachte laagje de maximale dikte hebben, zodat er geen adsorptie van polymeer uit de te meten oplossingen meer zal plaats vinden. Bij de spoeloplossingen met lage  $c$  bestaat de kans dat slechts een gedeelte van de maximale laagdikte op de wanden van het kolfje aangebracht wordt, zodat verdere adsorptie van p. i. b. uit de te meten oplossingen, welke in deze kolfjes gemaakt werden, op het reeds aanwezige laagje, nog zou kunnen optreden. Dit zou de enige mogelijkheid voor polymeerverlies uit onze meetoplossingen zijn. Of dit effect inderdaad op zal treden, hangt af van de concentratie-afhankelijkheid van de adsorptie. Een definitieve uitspraak hierover valt slechts te doen, indien men nauwkeurig het verloop van de adsorptie-isotherm voor p. i. b. op glas uit oplossingen van p. i. b. in toluen bij lage polymeerconcentraties kent. Het bepalen van een adsorptie-isotherm door met een Zeiss interferometer geringe concentratieverschillen van verdunde oplossingen van p. i. b. in toluen te meten, is niet uitvoerbaar. Een mogelijkheid voor het bepalen van bovengenoemde adsorptie-isotherm, zou misschien nauwkeurige meting van de dikte van het op glas geadsorbeerde polymeerlaagje zijn. Slechts zeer onlangs werd ons medegedeeld, dat er een optische methode bestaat, waarmee zeer geringe laagdikten nauwkeurig bepaald kunnen worden, cf. Françon [1954] en Van Heel [1956].

Wanneer we aldus de viscositeitsafname op grond van polymeeradsorptie onwaarschijnlijk achten, blijft hiervoor



alleen een verklaring over op grond van intrinsieke eigenschappen van het polymeermolecuul.

De door Moore en Russell (loc. cit.) gevonden daling van  $\eta_{sp}/c$  bij afname van  $c$  voor cellulose-acetaat in verschillende oplosmiddelen, werd door hen o. a. toegeschreven aan vermindering van de hydrodynamische interactie van de moleculen bij lage  $c$ . Het valt op, dat ook de door Moore en Russell gebruikte oplosmiddelen minder geschikt waren voor het gebruikte polymeer (gebruikt werden pyridine en  $\alpha$ - en  $\gamma$ -picoline). De mogelijkheid bestaat dat ook in ons geval, waarbij voor het p. i. b. een „slecht” oplosmiddel gebruikt werd, bovenstaande verklaringen van Moore en Russell voor het gevonden effect van toepassing zijn.

## SUMMARY

During the last few years many authors have published data indicating anomalous behaviour for dilute polymer solutions when the reduced viscosities of the solutions are plotted against their concentrations. A number of them are cited in Ch. I, 2. Deviations from the straight line consisting of an upward curvature, when  $c$  decreases, may be explained in terms of adsorption of the polymer from the solutions on the capillary walls, causing a decrease in effective diameter of the capillary tube (cf. Öhrn, Takeda and Endo). In other cases where the solutions show non-Newtonian behaviour, the upward curvature at low concentrations disappears when the real (non-Newtonian) viscosity is computed.

On the other hand, quite a few authors have published data indicating a downward curvature for dilute polymer solutions with decreasing  $c$  (cf. Batzer, Cutler and Kimball, Moore and Russell, Öhrn). In most cases this effect is obviously caused by loss of polymer from the solutions. These losses may result from adsorption of polymer on the glass walls of the flasks in which the solutions were prepared, or from adsorption on the walls of the viscometer. There are a few cases, however, where adsorption could not possibly be the only reason for this downward curvature. This is especially true in the case examined by Öhrn [1954], who carried out very precise viscosity measurements and found that, for polystyrene in toluene, the bending down of the curve below  $c = 0,0001$  g/ml could not be explained as due to concentration change only.

In this work we investigated the behaviour of dilute solutions of polyisobutylene (Vistanex L 300 from the Goodrich Cy.) in toluene. The polymer was purified by repeatedly precipitating the polymer from a solution in cyclohexane by a mixture of methylalcohol and acetone. The weight average molecular weight was determined by means of light scattering, Ch. IV, 1:  $M_w = 1.6 \times 10^6$ .

The concentration range of our solutions was  $1,7008 \cdot 10^{-3} - 0,0126 \cdot 10^{-3}$  g/ml. Care was taken to keep the solutions as dustfree as possible. To achieve this we filtered our stock solution through a Pyrex P<sub>2</sub> glassfilter. The solvent (toluene) was repeatedly filtered through a Pyrex P<sub>5</sub> glassfilter before using it. All our glassware was cleaned and made as dustfree as possible with hot acetone vapour, cf. Thurmond [1952].

From the stock solution we prepared our most concen-

trated solution ( $c = 1,7008 \cdot 10^{-3}$  g/ml) by diluting with toluene. From this most concentrated solution all the others were prepared by repeated dilutions with toluene. We made two such series of dilutions. The first time the dilutions were made in clean dry flasks. These solutions were shaken thoroughly for about 6 hours, after which they were decanted. The solutions for our viscosity measurements (second series) were now made in the same flasks without submitting these flasks to any drying or cleaning procedure. The viscometer was always rinsed thoroughly with the solution to be examined, before it was finally filled with this solution and the efflux times measured.

All our measurements were carried out in a special Ubbelohde type viscometer ("suspended level") with three different reservoirs and capillary tubes. The use of these different capillaries and the application of varying external pressures enabled us to study the shear dependence of the viscosities.

The efflux times of the liquids were measured by means of a movie camera making at the same time a series of exposures of the liquid meniscus approaching the mark on the reservoir and of a well-controlled clock (cf. Kooy and Hermans [1955]). Our measurements were corrected for kinetic energy and change of hydrostatic head which derives from the weight of the liquid column in the viscometer. An expression for the liquid adhering to the walls of the reservoirs (drainage) is derived in Ch. III, 3. In our experiments this effect was negligible.

The value of the pressure head which drives the liquid through the capillary tube is given by  $(p_u + A)$ , where  $p_u$  is the external pressure and  $A$  is the value of the hydrostatic head of the viscometer when one half of total the volume has flowed through the capillary. Accurate readings of  $p_u$  were made by means of a differential manometer. The value of  $A$  could not be obtained with adequate accuracy from the dimensions of the viscometer. Our  $A$  values were obtained by means of statistical analysis (Ch. IV, 2) applied to

$$q + A = B/t$$

where  $q$  is the value of the external pressure, corrected for kinetic energy and change of hydrostatic head,  $t$  is the value of the efflux time and  $A$  and  $B$  are constants. The calculated values of  $A$  and  $B$ , with their standard deviations are given for toluene in Ch. IV, Table I.

The polyisobutylene solutions proved to be Newtonian for shearing stresses from 0,62 to 4,40 dyne/cm<sup>2</sup>. For higher shearing stresses, the specific viscosities of the solutions decrease with increasing shearing stress (Ch. IV, 7). This is

in agreement with the measurements of Fox c.s. [1949]. Their experimental data could be represented by a linear relationship between viscosity  $\eta$  and rate of shear  $q$ . However, their measurements did not include the range of comparatively low shearing stresses as ours did. We may conclude therefore that the curve representing the relationship between  $\eta$  and  $q$  for polyisobutylene ( $M_w = 1,6 \cdot 10^6$ ) in toluene has zero slope at low  $q$ -values, as is required by simple physical considerations.

Plotting the reduced viscosities of the solutions against their concentrations, we obtained a straight line down to  $c = 0,237 \cdot 10^{-3}$  g/ml. Below this limit the curve exhibited a downward trend (see Ch. IV, fig. 6). Once again we are concerned here with the question whether this effect must be attributed to loss of polymer which might derive from adsorption. From our experimental results we know, that after rinsing the capillary tubes with a concentrated polymer solution, they were covered with a polymer adsorption layer. This layer could not be removed by repeatedly rinsing the capillary tubes with the solvent toluene. The efflux times of the solutions and also of the solvent were measured after this permanent adsorption layer had been deposited on the walls of the capillary tubes. The values of the specific viscosity of a solution for the three different capillary tubes only differ from each other within the experimental error (see Ch. IV, Table V). This applies to all our solutions. We may conclude therefore, that the effective diameters of the capillary tubes do not change when the permanent adsorption layer is brought into contact with any of the measured solutions. It follows that the thickness of this layer reaches its maximum value, after rinsing the capillary tubes with the concentrated solution.

The question whether polymer adsorption from our solutions took place on the walls of the flasks in which the solutions were made, remains to be answered. As mentioned before, all our solutions were made in especially prepared flasks which already contained an adsorption layer of polymer on the glass walls. There is a chance that the thickness of the layers does not always reach its maximum value, in which case polymer adsorption from our solutions on the already existing layer might take place, and cause a change in concentration of our solutions. The problem whether this additional adsorption actually takes place, can only be solved if the concentration dependance of the adsorption of polyisobutylene from its solutions in toluene on a glass surface is accurately known.

Since the explanation of the bending down of our curve with decreasing concentration in terms of polymer losses seems unlikely, this effect might derive from the reduced hydrody-



## LITERATUUR

- 1952 Antweiler, H. J. *Chemie-Ingenieur-Techniek* 24, 284
- 1954 Batzer, H. *Makromol. Chem.* 12, 145
- 1956 Bikerman, J. J. *J. Colloid Sci.* 11, 299
- 1954 Bueche, F. *J. Chem. Phys.* 22, 1570
- 1956 Claesson, S., Lohmander, U. *Makromol. Chem.* 18, 19, 310
- 1956 Čopič, M. *J. chim. phys.* 53, 440
- 1957 Čopič, M. *J. chim. phys.* 54, 348
- 1951 Cutler, M., Kimball, G. E. *J. Polymer Sci.* 7, 445
- 1943 Derjaguin, B. *Comp. rend. acad. Sci. U.R. S. S.* 39, 13
- 1956 Drucker, C. *Acta Chem. Scand.* 10, 1372
- 1957 Eisenberg, H. *J. Polymer Sci.* 25, 257
- 1956 Fendler, H. G., Rohleder, H., Stuart, H. A. *Makromol. Chem.* 18, 19, 383
- 1956 Fendler, H. G., Stuart, H. A. *Makromol. Chem.* 21, 193
- 1951 Fox, T. G., Fox, J. C., Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1901
- 1954 Françon, M. *Optica Acta* 1, 50
- 1954 Giesekeus, H. *Kolloid Z.* 138, 38
- 1955 Golub, M. A. *J. Polymer Sci.* 18, 27
- 1956 Golub, M. A. *J. Phys. Chem.* 60, 431
- 1956 Heel, A. C. S. van *Can. J. Physics* 34, 1460
- 1930 Jeffreys, H. *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 26, 204
- 1939 Jones, G., Ferrell, E. *J. Chem. Soc.* 1, 325
- 1954 Kapadia, F. H. *Makromol. Chem.* 13, 194
- 1957 Kawai, T., Saito, K. *J. Polymer Sci.* 26, 213
- 1956 Kirkwood, J. G., Plock, R. J. *J. Chem. Phys.* 24, 665
- 1948 Kirkwood, J. G., Riseman, J. *J. Chem. Phys.* 16, 565
- 1952 Kooy, J. *Dissertatie, Groningen*
- 1955 Kooy, J. Hermans, J. J. *J. Polymer Sci.* 16, 417
- 1945 Kuhn, W., Kuhn, M. *Helv. Chim. Acta* 28, 1533, 1572
- 1954 Menčík, Z., Laníková, J. *Makromol. Chem.* 14, 118
- 1952 Moore, W. R., Russell, J. *J. Polymer Sci.* 9, 472
- 1954 Öhrn, O. E. *Acta Chem. Scand.* 8, 1303

- 1955 Öhrn, O. E. J. Polymer Sci. 17, 137
- 1952 Pals, P. T. F., Hermans, J. J. Rec. trav. chim. 71, 433
- 1954 Patat, F., Elias, H. G. Makromol. Chem. 14, 40
- 1956 Patat, F., Hartmann, J. Makromol. Chem. 18, 19, 422
- 1956 Peterlin, A., Čopič, M. J. Appl. Phys. 27, 434
- 1950 Rothman, S., Simha, R., Weissberg, S. G. J. Polymer Sci. 5, 141
- 1953 Sharman, L. J., Sones, R. H., Cragg, L. H. J. Appl. Phys. 24, 703
- 1951 Streeter, D. J., Boyer, R. F. Ind. Eng. Chem. 43, 1791
- 1954 Streeter, D. J., Boyer, R. F. J. Polymer Sci. 14, 5
- 1956 Takeda, M., Endo, R. J. Phys. Chem. 60, 1202
- 1952 Thurmond, C. D. J. Polymer Sci. 8, 607
- 1956 Tuijnman, C. A. F. Dissertatie, Leiden.
- 1957 Tuijnman, C. A. F., Hermans, J. J. J. Polymer Sci. 25, 385
- 1954 Umstätter, H. Makromol. Chem. 12, 94
- 1951 Wind, G. de Dissertatie, Groningen
- 1956 Pao, Yoh Han J. Chem. Phys. 25, 1294
- 1956 Zimm, B. H. J. Chem. Phys. 24, 269.

Het is mij een groot genoegen op deze plaats mijn harte-  
lijke dank uit te spreken aan Prof. Dr. J. J. Hermans (State  
University of New-York, Syracuse, U. S. A.), voor de bijzon-  
der prettige wijze, waarop onder zijn leiding de voorberei-  
ding en samenstelling van dit proefschrift tot stand gekomen  
zijn.

De talloze gesprekken die ik met hem, over de tijdens  
het werk gerezen problemen, mocht hebben, zijn bij het sa-  
menstellen van dit proefschrift van grote waarde voor mij  
geweest.

Verder voel ik mij verplicht de namen van de volgende  
personen, die mij allen gedurende kortere of langere tijd  
terzijde gestaan hebben bij het verrichten van de experimen-  
tele werkzaamheden, te noemen.

De Heer W. vander Hoek, chem. cand., die mij bij het uit-  
voeren van alle metingen assisteerde, en tal van verbeterin-  
gen in de electronische meetapparatuur aanbracht.

De Heren: H. C. A. van Deelen, P. M. Dieleman, A. P. Hoo-  
gerbrugge en J. L. Verbeek, allen chem. cand.



Op verzoek van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, volgen hier enige gegevens betreffende mijn studie.

Na in mei 1949 het eindexamen H.B.S. B aan de Thorbecke-H.B.S. te 's-Gravenhage te hebben afgelegd, begon ik mijn studie aan de Rijksuniversiteit te Leiden in oktober 1949.

Het candidaatsexamen, letter F, werd afgelegd in september 1953.

De studie voor het doctoraalexamen geschiedde onder leiding van de hoogleraren: Dr. J. J. Hermans, Dr. E. Haviga, en Dr. L. J. Oosterhoff. Het doctoraalexamen werd afgelegd in november 1956.

Van mei 1954 tot juni 1955 was ik in dienst van de Nederlandse Organisatie voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek (Z.W.O.). Het onderzoek waaraan ik gedurende deze tijd werkte, geschiedde onder leiding van Prof. Dr. C. Koningsberger.

In november 1955 werd onder leiding van Prof. Dr. J. J. Hermans een begin gemaakt met het onderzoek, waarvan de resultaten in dit proefschrift vervat zijn. Gedurende de periode van december 1956 tot februari 1958 was ik wetenschappelijk medewerker in gewoon verband, bij de Werkgroep voor Molecuulfysica van de Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (F. O. M.).



## STELLINGEN

## 1

De formule van Flory voor de invloed van het moleculairgewicht op het smeltpunt van kristallijne polymeren, is onjuist.

P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, New York, 1953, pag. 570.

## 2

De structuur die Lepore voor  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{anh.}$  opgeeft, namelijk  $\text{Cu}^+[\text{CuCl}_4]^-$ , is onjuist.

A. Lepore, Chem. Abstr., 43, 7361 h, (1949).

## 3

Hoewel Haley en Maitland bij hun behandeling van enkele organische reacties in waterige oplossing bij kamertemperatuur niet op de kinetiek van deze reacties ingaan, verdient het aanbeveling, bij de hierboven genoemde behandeling duidelijk onderscheid te maken tussen de reactiesnelheden en de kristallisatiesnelheden van de bij de reacties gevormde producten.

C. A. C. Haley, P. Maitland, J. Chem. Soc. 1951 (IV), 3155.

## 4

Verschillende in de literatuur besproken additieverbindingen van broom aan aminen moeten worden opgevat als ionogene complexen van het  $\text{Br}_3^-$  en  $\text{Br}^-$  ion enerzijds en het alkyl(aryl)ammonium-ion anderzijds.

R. H. Sahasrabudhey, Chem. Abstr., 49, 2696 f, (1955).

A. Hantzsch, W. Graf, Ber., 38, 2154, (1905).

J. E. Norris, Am. Chem. J., 18, 90, (1896).

20, 51, (1898).

H. Böhme, W. Krause, Chem. Ber. 84, 170, (1951).

## 5

De kritiek die Patat en Elias uitoefenen op de door Batzer gevonden maxima en minima in de  $\eta_{sp}/c$  vs  $c$  curven van een vertakte polyester in verschillende oplosmiddelen, is ongegrond.

F. Patat, H. G. Elias, Makromol. Chem., 14, 40, (1954).

H. Batzer, Makromol. Chem., 12, 145, (1954).

## 6

De formule die Mazel en Ermolenko geven voor de isotrope zwelling van rubber in benzene als functie van de tijd, berust op een onjuiste veronderstelling.

M. I. Mazel, I. N. Ermolenko, Chem. Abstr., 49, 10654 h, i, (1955).

## 7

De extrapolatiemethode die Fox, Fox en Flory toepassen ter bepaling van de intrinsieke viscositeit van polyisobutyleen in toluen bij gradient nul, is aanvechtbaar.

T.G.Fox, J.C.Fox, P.J.Flory, J. Am. Chem. Soc. 73, 1901, (1951).

## 8

De uitspraak van Peacocke en Schachman, dat de diameter van een deeltje met hoge anisometrie direct uit de sedimentatieconstante is te berekenen, is onjuist.

A.R.Peacocke, H.K.Schachman, Biochim. et Biophys. Acta, 15, 205, (1954).

## 9

De bewering van Umstätter, dat de  $\eta_{sp}/c$  vs  $c$  curven van alle door hem gemeten fracties van polyisobutyleen een minimum vertonen, is aan bedenkingen onderhevig.

H.Umstätter, Makromol. Chem. 12, 94, (1954).

## 10

Bij de karakterisering van een bepaalde polymeerfractie door verschillende onderzoekers, met behulp van capillairviscosimetrie, dienen de dimensies van de gebruikte capillairen bij de meetresultaten vermeld te worden.

Report on Molecular-Weight Measurements of Standard Polystyrene Samples, J. Polymer Sci., 10, 129, (1953).

R.F.Boyer, D.J.Streeter, J. Polymer Sci., 14, 125, (1954).

