

Prom. Nr. 2101

**Strömungsdoppelbrechung und Viskosität
konzentrierter Lösungen
von hochmolekularen Stoffen**

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
BENJAMIN SCHMIDLI
von Dättlikon (Zürich) und Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David
Korreferent: Herr Prof. Dr. R. Signer

1952
Juris-Verlag, Zürich

Z U S A M M E N F A S S U N G

1. Messungen der Strömungsdoppelbrechung und der Viskosität sind für die Untersuchung konzentrierter Lösungen linearmakromolekularer Stoffe sehr geeignet. Die theoretischen Grundlagen der beiden Methoden und die Ergebnisse früherer Messungen an verdünnten Lösungen werden besprochen und auf einen Zusammenhang der Orientierung langgestreckter Teilchen mit Viskositätsanomalien (Strukturviskosität) hingewiesen.
2. Die verwendete Strömungsapparatur und das Druckviskosimeter nach Nitschmann werden beschrieben. Dieses einfache Viskosimeter ist für Messungen an Lösungen verschiedenster Konzentration in einem grossen Gradientenbereich sehr geeignet.
3. Als Untersuchungsmaterialien werden verwendet: 2 Polystyrole (ein relativ niedermolekulares technisches und ein hochmolekulares Produkt) und drei Nitrocellulosen hohen, mittleren und niedrigen Molekulargewichts. Die Substanzen werden durch die Eigenviskosität $\left(\frac{\eta_{SD}}{c}\right)_{c \rightarrow 0}$ charakterisiert. Die Herstellung der Nitrocellulosen wird beschrieben.
4. Es werden Messungen der Strömungsdoppelbrechung und der Viskosität im gleichen Gradientenbereich an Konzentrationsreihen der Nitrocellulosen in Butylacetat und der Polystyrole in Toluol ausgeführt und die Resultate für die verschiedenen Stoffe, Molekulargewichte und Konzentrationen einander gegenüber gestellt.
5. Die Diskussion der Ergebnisse ist infolge des Zusammenwirkens mehrerer Faktoren sehr kompliziert. Durch verschiedene Vergleiche werden die Unterschiede im Verhalten verdünnter und konzentrierter Lösungen und zwischen Nitrocellulosen und Polystyrolen hervorgehoben.
 - a) Die Betrachtung der spezifischen Doppelbrechung und der Doppelbrechung bei gleicher Orientierung führt zum Ergebnis, dass der Orientierungsvorgang der gelösten Teilchen in verschiedenen Konzentrationen prinzipiell verschieden ist. In verdünnten Lösungen werden die Moleküle wahrscheinlich als ganzes orientiert, während in hohen Konzentrationen die Orientierung von Ketten-

- segmenten der langen Moleküle vorherrscht.
- b) Die Vorstellung, dass die Polystyrolmoleküle in Lösung stärker geknäuelte sind als die eher langgestreckten Nitrocellulosemoleküle, wird durch verschiedene Beobachtungen gestützt, z.B. durch den Verlauf der Doppelbrechung von hochmolekularer Nitrocellulose und Polystyrol in verdünnter Lösung, wo bei hohen Geschwindigkeitsgefällen durch die Entknäuelung der Polystyrolmoleküle ein zusätzlicher Doppelbrechungsanstieg eintritt.
 - c) Der Unterschied in der Molekülgestalt kann auch den verschiedenartigen Zusammenhang zwischen Orientierung und Viskosität bei beiden Stoffen verständlich machen. Bei den Polystyrolen gehen Viskositätsabfall und Orientierung annähernd parallel, während die Nitrocelluloselösungen infolge Strukturbildung bei kleinen Gradienten eine stark erhöhte Viskosität aufweisen, die mit zunehmender Orientierung viel steiler abfällt.
 - d) Andererseits genügt diese Vorstellung nicht, um das komplizierte Verhalten der beiden Polystyrole in Bezug auf die spezifische Doppelbrechung plausibel zu machen. Für beide Polystyrole ist die spezifische Doppelbrechung fast identisch. Die Doppelbrechung einer Lösung hängt von ihrer Viskosität, nicht aber vom Molekulargewicht des gelösten Polystyrols ab. Die spezifische Doppelbrechung der Nitrocellulosen nimmt dagegen mit dem Molekulargewicht rasch zu.