Protokoll

über Versuch Nr. 6

Viskosität

1. Allgemeiner Teil

Es soll das mittlere Molekulargewicht einer Polystyrol-Probe bestimmt werden. Hierzu existieren verschiedene Methoden: Absolut-Methoden wie die Endgruppenbestimmung oder die Osmometrie sind in der Lage, aus einzelnen Messungen direkt das mittlere Molekulargewicht zu bestimmen. Im Gegensatz hierzu können Relativ-Methoden wie die Viskosimetrie oder die Gelpermeationschromatographie (GPC) nur das Verhältnis der mittleren Molekulargewichte einzelner Proben bestimmen. Mit der GPC ist es jedoch auch möglich, Molekulargewichtsverteilungen zu bestimmen. Viele der charakteristischen Eigenschaften von Polymeren resultieren aus der Kettenlänge der Moleküle. Dies kann man sich bei der hier zur Anwendung kommenden Viskosimetrie zum Nutzen machen.
Die Viskosität η einer Flüssigkeit beschreibt ihre Zähigkeit, d.h. ihren Widerstand gegen mechanische Verformung beim Fließen. Sie ist vom Molekulargewicht und der Makrokonformation und damit von Temperatur und Lösemittel abhängig. Je höher das Molekulargewicht ist, desto länger sind die Ketten, desto höher wird die Viskosität der Lösung sein.
Die Viskosität einer Flüssigkeit kann ermittelt werden durch Messung der Zeit *Dt*, die ein Volumen *DV* benötigt, um durch eine Kapillare mit dem Radius *r* und der Länge *l* zu fließen, wobei die Druckdifferenz *Dp* entsteht:

$$h = \frac{p \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot \Delta t}{8 \cdot l \cdot \Delta V}$$

Mit Hilfe eines Ubbelohde-Viskosimeters, das nach diesem Prinzip arbeitet, kann durch Bestimmung der Durchlaufzeit die Viskosität erhalten werden. Die Bestimmungsgleichung reduziert sich dementsprechend; K enthält Apparatespezifische Konstanten:

$$h = K \cdot t$$

Um die spezifische Viskosität η_{sp} einer Lösung zu erhalten, muss die Viskosität des Lösemittels eliminiert werden:

$$h_{sp} = \frac{h - h_0}{h_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

η: Viskosität der Lösung; t: Durchlaufzeit der Lösung
η_0: Viskosität des Lösemittels; t_0: Durchlaufzeit des Lösemittels

Um die Abhängigkeit der spezifischen Viskosität von der Konzentration zu eliminieren, berechnet man durch Extrapolation η_{sp} für c = 0. Dies kann graphisch geschehen, indem man in einem Diagramm η_{sp}/c gegen c aufträgt; aus dem Ordinatenabschnitt erhält man:

$$[h] = \lim_{c \to 0} \frac{h_{sp}}{c}$$

[η] heißt Staudinger-Index oder Viskositätszahl.
Das Molekulargewicht erhält man über die Beziehung

$$[h] = K \cdot M_h^a$$

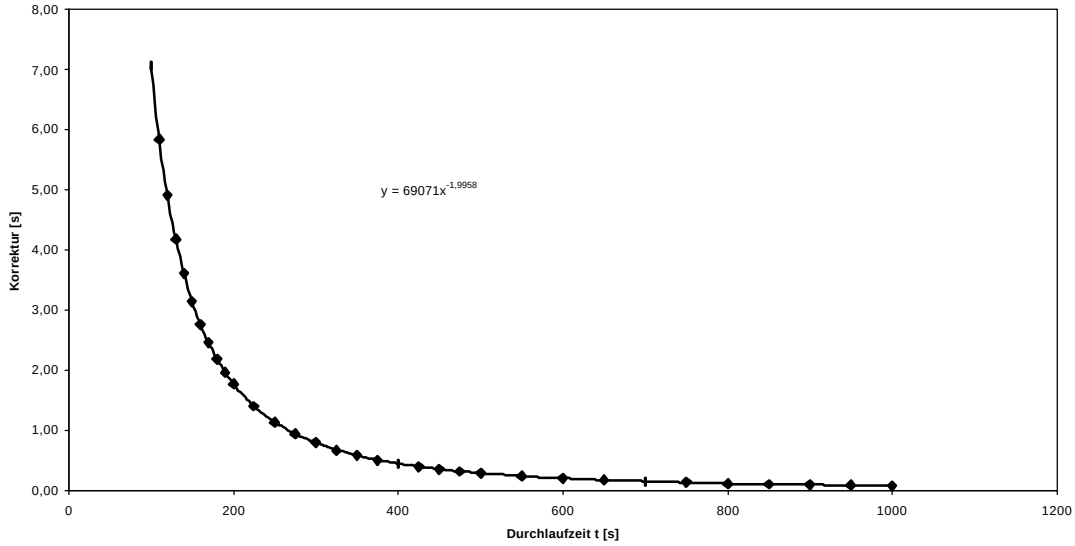
K und α sind geräte- bzw. lösemittelspezifische Konstanten. Trägt man [η] gegen das Molekulargewicht doppelt-logarithmisch auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung α. Je besser das Lösemittel ist, desto mehr nähert sich α dem Wert 1.
Eine Eichgerade zur Bestimmung des Molekulargewichts aus dem Staudinger-Index wird durch Absolutmethoden erhalten.

2. Experimenteller Teil

996 mg Polystyrol werden in 100 ml Toluol über Nacht gelöst. Von dieser Stammlösung werden 5, 10, 15, 20 ml entnommen und jeweils auf 25 ml aufgefüllt. Etwa 15 ml einer Lösung werden in das Viskosimeter gefüllt und 15 min auf 25 °C temperiert. Dann wird drei mal die Viskosität gemessen.

Lösung	*1. Messung [s]*	*2. Messung [s]*	*3. Messung [s]*	*Mittelwert [s]*
Toluol	232	231	231	231
5 ml Stammlösung	274	270	269	271
10 ml Stammlösung	309	308	309	309
15 ml Stammlösung	355	361	356	357
20 ml Stammlösung	404	405	406	405
Stammlösung	463	461	463	462

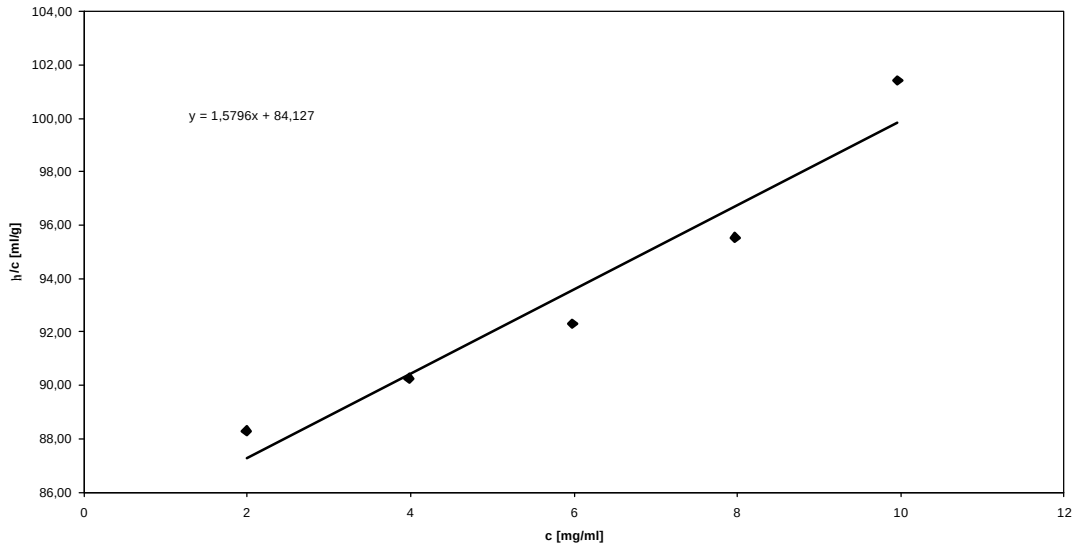
Von den ermittelten Durchlaufzeiten t ist die zugehörige Hagenbach-Korrektur τ abzuziehen. Dies beruht darauf, dass die gemessenen Zeiten nur für laminare Strömungen gelten. Durch die Hagenbach-Korrektur wird der Anteil der turbulenten Strömung berücksichtigt. Dazu wird aus den in der Praktikumsanleitung gegebenen Daten ein Diagramm erstellt und daraus durch Interpolation die jeweilige Korrekturzeit bestimmt.



Die Apparatekonstante des Viskosimeters beträgt: K = 0.002793.
Aus den Messwerten und obigen Gleichungen erhält man folgende Tabelle:

Lösung	*Laufzeit t [s]*	*Hagenbach-Korrektur t [s]*	*korr. Laufzeit t [s]*	h	h_{sp}	*c [mg/ml]*	h_{sp}/c *[ml/g]*
Toluol	231	1.32	229.68	0.64	0	0	-
5 ml Stammlsg.	271	0.96	270.04	0.75	0.18	1.99	88.31
10 ml Stammlsg.	309	0.74	308.26	0.86	0.34	3.98	90.27
15 ml Stammlsg.	357	0.56	356.44	1.00	0.55	5.98	92.30
20 ml Stammlsg.	405	0.43	404.57	1.13	0.76	7.97	95.54
Stammlösung	462	0.33	461.67	1.29	1.01	9.96	101.41

Die Auftragung von η_{sp}/c gegen c liefert dieses Diagramm:



Aus dem Ordinatenabschnitt erhält man den Staudinger-Index *[h] = 84.127 ml/g*
Aus der Eichkurve des Praktikumsskripts lässt sich das Molekulargewicht ablesen:

$\lg [\eta] = 1.92 \Rightarrow \lg (M_\eta) = 5.36 \Rightarrow M_\eta \approx 229.1 \cdot 10^3$ g/mol

Das mittlere Molekulargewicht beträgt also $229.1 \cdot 10^3$ *g/mol*
Das ergibt einen mittleren Polymerisationsgrad von 2203

3. Literatur

[1] Praktikumsanleitung
[2] B. Vollmert, *Grundriss der makromolekularen Chemie*, Vollmert-Verlag, Karlsruhe **1988**