

# Grenzviskosität von Polymerlösungen

## 1 Zielstellung

In diesem Versuch erfolgt die Molmassenbestimmung durch die Grenzviskosität von Polymerlösungen. Außerdem sollen hieraus die Dimensionen der Makromoleküle ermittelt werden.

## 2 Grundlagen

Die Viskosimetrie von Polymerlösungen ist eine der am häufigsten angewandten Methoden zur Charakterisierung von Makromolekülen in Lösung. Sie ist relativ schnell und kann ohne großen apparativen Aufwand zahlreiche Informationen über die Mikrostruktur der Makromoleküle liefern.

Das theoretische Konzept viskosimetrischer Untersuchungen beruht auf der Erkenntnis, dass eine Flüssigkeit durch ein eingebrachtes Teilchen eine Viskositätserhöhung erfährt, die proportional dem hydrodynamisch wirksamen Volumen des Teilchens ist. In polymerhomologen Reihen nimmt das Volumen der Makromoleküle mit der Molmasse zu. Es gibt einen Zusammenhang zwischen der Viskositätserhöhung (exakt: der Erhöhung der Grenzviskosität  $[\eta]$ ) und der Molmasse der Makromoleküle. Da dieser Zusammenhang bisher noch nicht exakt herleitbar ist, stellt die Viskosimetrie keine Absolutmethode zur Molmassenbestimmung dar. Erforderlich ist das Aufstellen der  $[\eta]$ -M-Beziehung für die konkreten Messbedingungen (Lösungsmittel, Polymer und Temperatur).

## 3 Aufgabe

Bestimmen Sie die Molmasse sowie den Fadenendenabstand bzw. den Trägheitsradius einer Polystyrolprobe in Toluol durch Viskositätsmessungen! Beantworten Sie die Aufgaben unter Punkt 5 „Auswertung und Diskussion“ mithilfe der erhaltenen Werte.

## 4 Durchführung

Die Lösungsviskositäten werden am Viskositätsmessplatz A VS 360 gemessen. Als Maß für die Viskositäten dienen die Zeiten, die ein definiertes Flüssigkeitsvolumen benötigt, um durch eine Kapillare zu fließen. Für alle Messungen werden UBBELOHDE-Viskosimeter verwendet. Sie müssen sauber, trocken und staubfrei sein und senkrecht im Viskosimeterbad hängen.

Eine Stammlösung des Polymers (Polystyrol P70) ist herzustellen bzw. wird vom Assistenten zur Verfügung gestellt (ca. 0,5 g/dl). Das Lösungsmittel und die Polymerlösungen werden vor der Verwendung filtriert.

Um die Grenzviskosität ermitteln zu können wird eine Verdünnungsreihe hergestellt und vermessen. Die individuellen Durchlaufzeiten werden mithilfe eines Verdünnungviskosimeters bestimmt. Vor der Messung werden die Lösungen bei 25 °C für ca. 10 min im Viskosimeter temperiert. Jede Durchlaufzeit wird mindestens 5-mal gemessen. Zuerst wird das reine Lösungsmittel (ca. 15 ml) vermessen. Für die Messung der Konzentrationsreihe werden nach sorgfältigem Entleeren vom Lösungsmittel 15 ml der filtrierten Polymerstammlösung in das Viskosimeter überführt. Die weiteren Konzentrationen werden durch stufenweise Zugabe von Lösungsmittel bis zu einer Konzentration von ca. 0,1 g/dl (5 Messpunkte) hergestellt.

Das Aufziehen der Saugschläuche auf die Kapillaren soll mit großer Vorsicht geschehen. Nach dem Versuch sind die verwendeten Viskosimeter gründlich zu reinigen.

### **Hinweise zum Arbeitsschutz**

Das Pipettieren und das Ansaugen der Lösungen im Viskosimeter erfolgt nur mittels Saugball! Verbrauchte Lösungsmittel und Polymerlösungen sind in der bereitgestellten Abfallflasche zu sammeln!

## 5 Auswertung und Diskussion

1) Die Grenzviskosität  $[\eta]$  ist definiert als  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$  und kann durch Extrapolation erhalten werden. Ermitteln Sie aus den HAGENBACH-korrigierten Durchlaufzeiten  $t_{korrr}$  die Grenzviskosität nach HUGGINS und nach SCHULTZ-BLASCHKE (grafische Auswertung)!

$$\text{HUGGINS} \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c$$

$$\text{SCHULTZ-BLASCHKE} \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_{SB} [\eta] \eta_{sp}$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{t_{korrr}}{t_{0,korrr}} - 1; \quad t_{korrr} = t - t_{HB}; \quad t_{HB} = \frac{30800}{t^2}$$

c	...	Konzentration der Probelösung
$t_{korrr}, t_{0,korrr}$	...	korrigierte Durchlaufzeiten von Lösung bzw. Lösungsmittel
t	...	gemessene Durchlaufzeiten der Probenlösung
$t_0$	...	Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels
$t_{HB}$	...	HAGENBACH-Korrektur für Kapillare $0a^1$
$\eta_{sp}$	...	Spezifische Viskosität
$\eta_{red}$	...	Reduzierte Viskosität

2) Bestimmen Sie die HUGGINS-Konstante  $k_H$  und die SCHULTZ-BLASSCHKE-Konstante  $k_{SB}$ !

3) Berechnen Sie unter Verwendung der angegebenen  $[\eta]$ - $M_W$ -Beziehungen aus der Grenzviskosität die mittlere Molmasse der Polymerprobe!

ataktisches Polystyrol in Toluol bei 25 °C<sup>2</sup> ( $[\eta]$  in dl/g):

$$[\eta] = 1,05 \cdot 10^{-4} M_W^{0,73} \quad (M_W = 160\,000 - 1\,000\,000 \text{ g/mol})$$

$$[\eta] = 8,48 \cdot 10^{-5} M_W^{0,748} \quad (M_W = 40\,000 - 520\,000 \text{ g/mol})$$

4) Nach KIRKWOOD und RISEMAN ist der mittlere quadratische Fadenendenabstand  $\langle h^2 \rangle$  bzw. der mittlere quadratische Trägheitsradius  $\langle r^2 \rangle$  aus der Grenzviskosität unter  $\theta$ -Bedingungen<sup>3</sup> zugänglich:

$$[\eta]_{\theta} = \Phi_{\theta} \frac{\langle h^2 \rangle_{\theta}^{\frac{3}{2}}}{M_W} = 6^{\frac{3}{2}} \Phi_{\theta} \frac{\langle r^2 \rangle_{\theta}^{\frac{3}{2}}}{M_W} \quad \text{mit } \Phi_{\theta} = 2,84 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

<sup>1</sup> DIN 51562, Teil 1, 1983: "Messung der kinematischen Viskosität mit dem UBBELOHDE- Viskosimeter"

<sup>2</sup> Polymer Handbook, 4th edition, John Wiley & Sons, 1999, p. VII/23

<sup>3</sup>  $\theta$ -Bedingungen liegen für dieses System nicht vor, werden aber zur Vereinfachung angenommen

Berechnen Sie  $\sqrt{\langle h^2 \rangle}$  und  $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$  aus den experimentell erhaltenen Werten für Grenzviskosität und Molmasse!

5) Welche Rückschlüsse auf den Lösungszustand und die Geometrie des gelösten Makromoleküls lassen sich aus den erhaltenen Resultaten ziehen?

## 6) Kontrollfragen

Wie unterscheiden sich dynamische und kinematische Viskosität?

Wie funktioniert das UBBELOHDE-Viskosimeter?

Nach welchen Kriterien ist die KapillarengroÙe auszuwählen?

Wie wird das HAGEN-POISEUILLE'sche Gesetz zur Bestimmung von  $\eta_{sp}$  genutzt?

Wie wird die KUHN-MARK-HOUWINK-Gleichung ermittelt?

Unter welchen Bedingungen kann die HAGENBACH-Korrektur vernachlässigt werden?

Was ist der  $\theta$ -Zustand?

Wie kann die geometrische Größe eines Makromoleküls beschrieben werden?

## 7) Literatur

K.-F. Arndt, G. Müller: *Polymercharakterisierung*, Hanser-Verlag, München, Wien, **1996**.

M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier: *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser-Verlag, Basel, Boston, Berlin, 1993, **1996**.