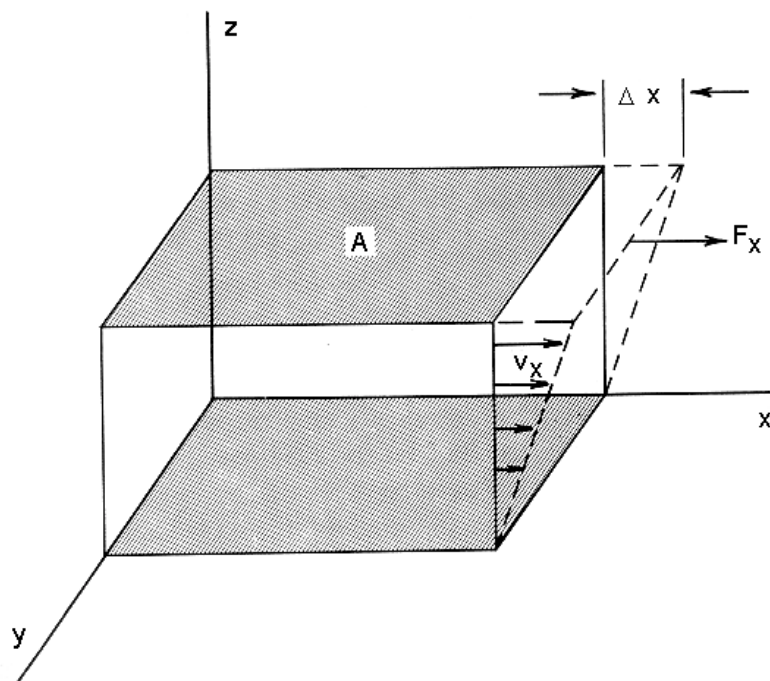


## Praktikum Makromolekulare Chemie und Physik

## Viskosimetrie

## Einführung



Eine Flüssigkeit befindet sich zwischen 2 Platten. Wenn nun die eine Platte bewegt und die andere festgehalten wird, setzt die flüssige Phase der Bewegung Widerstand in Form von Reibung entgegen. Die an der bewegten Platte haftenden Flüssigkeitsmoleküle besitzen die gleiche Geschwindigkeit wie die Platte selbst, nämlich  $v_{\max}$ . Die nächste Schicht Moleküle wird ebenfalls bewegt, aber nicht mehr ganz so schnell wie die oberste Schicht. Dies setzt sich bis zur untersten Schicht ( $v = 0$ ) fort. Es wird vorausgesetzt, daß es sich um laminares, d.h. wirbelfreies Fließen handelt. Zwischen den beiden Platten besteht also senkrecht zur Bewegungsrichtung ein Geschwindigkeitsgradient. Dieser Gradient wird Scherrate oder Schergeschwindigkeit genannt und mit  $\dot{\gamma}$  bezeichnet. Die Reibung findet durch Impulsübertragung statt. Moleküle aus einer langsameren Schicht wechseln in eine schnellere und bremsen durch Stöße die schnelleren Teilchen ab. Umgekehrt werden schnellere Teilchen, die in eine Schicht niedrigerer Geschwindigkeit eindringen, durch Stöße abgebremst und beschleunigen durch Impulsübertragung langsamere Moleküle. Die Arbeit, die zur Beibehaltung

der Geschwindigkeit an der Platte verrichtet werden muß, wird irreversibel als Wärme dissipiert. Die dazu benötigte Kraft  $F$  wirkt tangential auf eine Fläche  $A$  ein und wird deshalb Schubspannung genannt. Im Idealfall besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Schubspannung und der Scherrate. In diesem Fall nennt man die Substanz newtonisch.

$$\frac{F_x}{A} = \sigma_{12} = \eta \frac{\Delta v_x}{\Delta z} = \eta \dot{\gamma}$$

$\eta$	dynamische Viskosität
$\sigma_{12}$	Schubspannung, wobei der erste Index die Flächennormale der Fläche bezeichnet, auf die die Kraft einwirkt, und der zweite Index die Flächennormale, in deren Richtung die Kraft wirkt
$\Delta v_x$	Geschwindigkeit der Platte
$\Delta z$	Abstand zwischen den beiden Platten

Einheiten:

$[\dot{\gamma}]$ :	$s^{-1}$
$[\sigma_{12}]$ :	Pa
dynamische Viskosität $[\eta]$ :	Pas = 10 P (Poise)
kinematische Viskosität $[\nu] = \eta/\rho$ :	$m^2/s = 10^4$ St (Stokes)
$\rho$ :	Dichte

$$\eta_{H_2O}^{20^\circ C} : 1 \text{ mPas}; \text{ dünnflüssiger Honig: } \eta \approx 1 \text{ Pas}$$

Die Viskosität ist ein Maß für die innere Reibung. Durch Umformen der obigen Gleichung läßt sich (mit  $\Delta v_x = \frac{\Delta x}{\Delta t}$ ) zeigen, wie die pro Einheitsvolumen  $\Delta V$  dissipierte Energie mit der Scherrate und der Viskosität zusammenhängt:

$$\frac{\Delta E}{\Delta V \Delta t} = \eta \dot{\gamma}^2$$

# Theoretischer Hintergrund der Rheologie polymerhaltiger Flüssigkeiten

## 1. Kapillarviskosimetrie (für verdünnte Lösungen)

### Definitionen:

relative Viskosität: 
$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta_{\text{Lösung}}}{\eta_{\text{Lösungsmittel}}}$$

spezifische Viskosität: 
$$\eta_{\text{spez}} = \frac{\eta_{\text{Lösung}} - \eta_{\text{Lösungsmittel}}}{\eta_{\text{Lösungsmittel}}}$$

reduzierte Viskosität: 
$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{spez}}}{c}$$

### Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität:

$$\frac{\partial \ln \eta}{\partial c_2} = \{ \eta \}$$

Die Ableitung der Viskosität nach der Konzentration wird als verallgemeinerter Staudingerindex  $\{ \eta \}$  bezeichnet. Durch Grenzwertbildung  $c \rightarrow 0$  (Grenzfall unendlicher Verdünnung) und  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  (Grenzfall unendlich kleiner Scherraten) erhält man den Staudingerindex, welcher anschaulich das Volumen darstellt, das von Knäueln, die von einem Gramm Polymer gebildet werden, in unendlich verdünnter Lösung ausgefüllt wird:

$$\lim_{\substack{c_2 \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma} \rightarrow 0}} \{ \eta \} = [\eta] = \lim_{\substack{c_2 \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma} \rightarrow 0}} \frac{\eta_{\text{spez}}}{c} \quad [\eta]: \text{ ml/g}$$

Da es sich bei dem Staudingerindex (engl.: intrinsic viscosity) um einen Grenzwert handelt, wird zur Ermittlung oft die reduzierte Viskosität eingeführt; diese wird bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt und kann mit Hilfe von empirischen Gleichungen auf  $c_2 = 0$  extrapoliert werden. Nach dem Ansatz von Huggins wird die reduzierte Viskosität gegen die Konzentration aufgetragen:

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

Die Größe  $k_H$  heißt Huggins - Koeffizient und ist für jedes Lösungsmittel / Polymersystem charakteristisch.

Nach dem Ansatz von Schulz-Blaschke wird die reduzierte Viskosität gegen die spezifische aufgetragen:

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + k_{SB} [\eta] \eta_{\text{spez}}$$

Der Schulz-Blaschke - Koeffizient  $k_{SB}$  ist analog dem Huggins - Koeffizienten eine für jedes Lösungsmittel / Polymersystem charakteristische Größe. Diese beiden Konstanten sind sowohl von Druck, Temperatur als auch von der Kettenlänge des Polymeren abhängig.

### Knäuelerfüllungsgrad:

Über den Staudingerindex wird eine weitere Größe definiert, der Knäuelerfüllungs- oder Überlappungsgrad:

$$\tilde{c} = [\eta] c_2$$

Mit Hilfe des Knäuelerfüllungsgrad können Polymerlösungen bezüglich ihrer Konzentration eingeteilt werden:

$\tilde{c} < 1$ : Verdünnte Lösungen, auch Partikellösungen genannt, sind von Lösungsmittel weitestgehend undurchspülte Polymerknäuel

$\tilde{c} > 6$ : Konzentrierte Lösungen, auch Netzwerklösungen genannt, sind von Lösungsmittel vollständig durchspülte Knäuel

Zwischen diesen beiden Bereichen befindet sich ein Übergangsbereich.

### Einflüsse auf $[\eta]$ :

Der Staudingerindex ist mit dem viskositätsgemittelten Molekulargewicht über die Kuhn-Mark-Houwink-Beziehung verknüpft:

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_\eta^a$$

Die KMH-Parameter  $K$  und  $a$  eines Polymeren sind system- und temperaturabhängig. Nach Eichung mit eng verteilten Standardpolymeren und Ermittlung der Parameter  $K$  und  $a$  ist somit durch einfache Messung der Viskosität der Lösung eines Polymeren unbekannter Kettenlänge

eine Bestimmung seines Molekulargewichts möglich. Wenn diese Molekulargewichtsbestimmung allerdings mit einem breit verteilten Polymeren durchgeführt wird, ergibt sich das Viskositätsmittel:

$$M_{\eta} = \left( \sum_i w_i M_i^a \right)^{1/a}$$

$$M_{\eta} \approx M_w; \quad M_{\eta} = M_w \Leftrightarrow a = 1$$

Streng genommen gilt die KMH-Gleichung nur für unverzweigte Polymere. Aus Gründen der Vereinfachung wird in der Regel  $M$  als dimensionslose Zahl der Größenordnung g/ml und  $K$  direkt in Einheiten von  $[\eta]$  (ml/g) angegeben. Setzt man  $K$  jedoch in Beziehung zu molekularen Größen, werden Dimensionsbetrachtungen schwierig.

Im allgemeinen gilt: Je steifer die Polymerkette oder die Sekundärstruktur ist, desto größer ist  $[\eta]$ ; der Staudingerindex eines Polymeren in einem guten Lösungsmittel ist größer als der eines Polymeren in einem schlechten Lösungsmittel. Mit zunehmender Güte des Lösungsmittels wächst auch der Exponent  $a$  in der KMH-Gleichung.

Insbesondere gilt unter  $\theta$ -Bedingungen, daß die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen (kontrahierende Kräfte) gleich den Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen (expandierende Kräfte) sind, d.h., hier befindet sich das Polymerknäuel in einem pseudoidealen Zustand und in der KMH-Gleichung gilt  $a = 0.5$ :

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} \cdot M^{0.5}$$

### Beziehung zwischen $[\eta]$ und molekularen Dimensionen:

Für verdünnte Suspensionen in einer Flüssigkeit gilt das Einstein'sche Viskositätsgesetz:

$$\eta = \eta_0 + 2.5\phi_2\eta_0$$

$\eta$ : Viskosität der Suspension

$\eta_0$ : Viskosität der Flüssigkeit

$\phi_2$ : Volumenbruch der festen Kugeln

Durch Umformen und Ersetzen von  $\phi_2$  durch den Volumenbruch der Polymerknäuel  $\phi_2^{\text{Knäuel}}$  erhält man folgende Gleichung:

$$2.5\phi_2^{\text{Knäuel}} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = [\eta]c_2$$

Der Volumenbruch der Knäuel läßt sich über das hydrodynamische Volumen berechnen:

$$\phi_2^{\text{Knäuel}} = n_2 \frac{\langle V_h \rangle}{V} = \langle V_h \rangle N_L \frac{c_2}{M_2}$$

- $V$ : Gesamtvolumen der Lösung  
 $N_L$ : Avogadro-Konstante  
 $M_2$ : Molmasse des Polymeren  
 $\langle V_h \rangle$ : hydrodynamisches Volumen eines Polymerknäuels  
 $n_2$ : Anzahl der Polymerknäule = Anzahl der Polymermoleküle

Der Staudingerindex lässt sich durch Kombination der beiden letzten Gleichungen somit direkt als eine Größe darstellen, die einem hydrodynamischen Volumen entspricht:

$$[\eta] = 2.5 \cdot N_L \frac{\langle V_h \rangle}{M_2}$$

Unter  $\theta$ -Bedingungen gilt insbesondere:

$$\langle V_h \rangle_\theta = \frac{4\pi}{3} \cdot \left[ \langle R_h^2 \rangle_\theta^{0.5} \right]^3 = \frac{4\pi}{3} \left[ \zeta_c \langle R_G^{0.5} \rangle_\theta^{0.5} \right]^3$$

$R_h$ : Einsteinradius (Radius einer hydrodynamisch äquivalenten Kugel)

$R_G$ : Trägheitsradius

$\zeta_c$ : Proportionalitätsfaktor

Für ungestörte Knäuel hängt der Proportionalitätsfaktor  $\zeta_c$  für die Umrechnung der Einsteinradien in Trägheitsradien von der Molekulargewichtsverteilung ab. Bei  $\theta$ -Bedingungen gilt für ein engverteiltes Polymer  $\zeta_c = 0.8569$ , für ein breitverteiltes  $\zeta_c = 0.78806$ .

Einsetzen obiger Gleichungen ergibt:

$$[\eta]_\theta = 2.5 \cdot N_L \cdot \frac{4\pi\zeta_c^3}{3} \cdot \left[ \langle R_G^2 \rangle_\theta^{0.5} \right]^3 / M_2$$

mit  $\Phi = 2.5N_L \frac{4\pi\zeta_c^3}{3}$  ergibt sich:

$$[\eta]_\theta = \Phi \cdot \left[ \frac{\langle R_G^2 \rangle_\theta}{M_2} \right]^{3/2} \cdot M_2^{0.5}$$

Durch Gegenüberstellung mit

$$[\eta]_\theta = K_\theta \cdot M_2^{0.5}$$

kann man nun den mittleren Trägheitsradius eines Polymerknäuels unter  $\theta$ -Bedingungen berechnen:

$$\langle R_G^2 \rangle_\theta^{1/2} = \left[ \frac{K_\theta}{\Phi} \right]^{1/3} \cdot M_2^{1/2}$$

Vergleicht man den Staudingerindex eines Polymeren in einem guten Lösungsmittel mit dem Staudingerindex desselben Polymeren in einem schlechten Lösungsmittel, so kann man folgenden Zusammenhang feststellen:

$$[\eta]/[\eta]_{\theta} = \alpha_{\eta}^3 = \langle V_h \rangle / \langle V_h \rangle_{\theta}$$

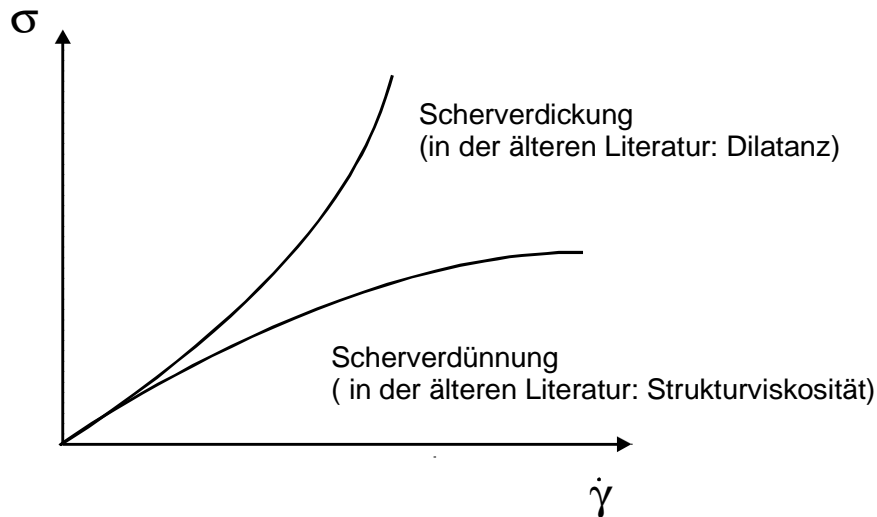
$\alpha_{\eta}^3$ : Expansionskoeffizient des hydrodynamischen Volumens eines Polymerknäuels bzw. Knäuelexpansionskoeffizient

Vorsicht: Definiert man nun gleichfalls einen Expansionskoeffizient für den Trägheitsradius des Polymerknäuels  $\alpha_R = \langle R_G^2 \rangle^{0.5} / \langle R_G \rangle_{\theta}^{0.5}$ , so gilt nicht  $\alpha_R^3 \cdot \text{const.} = \alpha_{\eta}^3$ , sondern (nach Modellrechnungen für kugelförmige Knäule)  $\alpha_R^{2.43} = \alpha_{\eta}^3$ . Der Grund hierfür ist, daß der hydrodynamische Radius als Folge der nicht-Gaußschen Segment-Verteilung etwas anders von der Molmasse abhängt als der Trägheitsradius.

## 2. Rotationsviskosimetrie

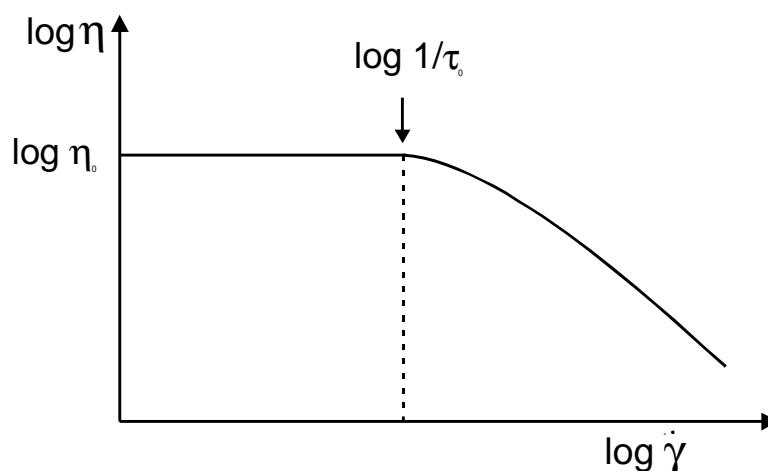
### Scherratenabhängigkeit:

Mit Hilfe der Rotationsviskosimetrie wird häufig die Scherratenabhängigkeit der Viskosität bestimmt, da sich mit den meisten Meßgeometrien ein homogenes Scherfeld erreichen läßt und nicht wie bei der Kapillarviskosimetrie eine Scherratenverteilung vorhanden ist.



Wenn die Viskosität unabhängig von der Scherrate (bzw. der Schubspannung) ist, nennt man den Stoff newtonisch. Dies gilt für alle Gase und die meisten niedermolekularen Flüssigkeiten. In den meisten anderen Fällen ist  $\dot{\gamma}$  nur im Bereich niedriger Scherraten konstant:

Die Ergebnisse von rotationsviskosimetrischen Messungen werden in der Regel in Form von Fließkurven in logarithmischer Skala zusammengefaßt. Unten ist eine Fließkurve einer engverteilten, hochmolekularen Polymerlösung gezeigt:



Es handelt sich hierbei um eine nicht newton'sche Flüssigkeit. In Bereich niedriger Scherraten ist die Viskosität scherratenunabhängig, der Wert  $\eta_0$  wird als Nullscherviskosität bezeichnet. Dieser Bereich wird auch 1. newton'sches Plateau genannt. Bei Erreichen der kritischen

Scherrate  $\dot{\gamma}_c$  knickt die Fließkurve ab und die Viskosität wird scherratenabhängig. Dieser Bereich wird auch als "power law"-Bereich bezeichnet und kann sich über mehrere Dekaden erstrecken. Die Scherverdünnung läßt sich nach Graessley folgendermaßen erklären: In Polymerlösungen bzw. Polymerschmelzen bilden Polymerketten mit einem Molekulargewicht größer als das kritische Molekulargewicht  $M_c$  (auch Verhängungsmolekulargewicht genannt) Verschlaufungen aus. Im Ruhezustand werden durch die Brown'sche Bewegung der Ketten Verschlaufungen gelöst und gebildet, so daß sich ein Gleichgewicht einstellt und eine konstante Verschlaufungsdichte erreicht wird. Im Bereich niedriger Scherraten werden Verschlaufungen gelöst, da jedoch die erzwungene Bewegung der Ketten im Vergleich zur thermischen Bewegung klein ist, ist die Zeit zur Rückbildung der Verschlaufungen lang genug, und die Verschlaufungsdichte bleibt konstant. Bei höheren  $\dot{\gamma}$  ist die Zeit zur Rückbildung von Verschlaufungen nicht mehr lang genug, der nicht newton'sche Bereich beginnt. Die Scherrate, ab welcher der scherverdünnende Bereich einsetzt, heißt kritische Scherrate  $\dot{\gamma}_c$  und ist der Kehrwert der charakteristischen Relaxionszeit  $\tau_0$ , welche die Zeit darstellt, die benötigt wird, um unter Gleichgewichtsbedingungen eine Verschlaufung auszubilden. Damit kann  $1/\tau_0$  als Maß für die Geschwindigkeit, mit der sich Verhängungen ausbilden, also als Maß für die Kettenbeweglichkeit selbst betrachtet werden.

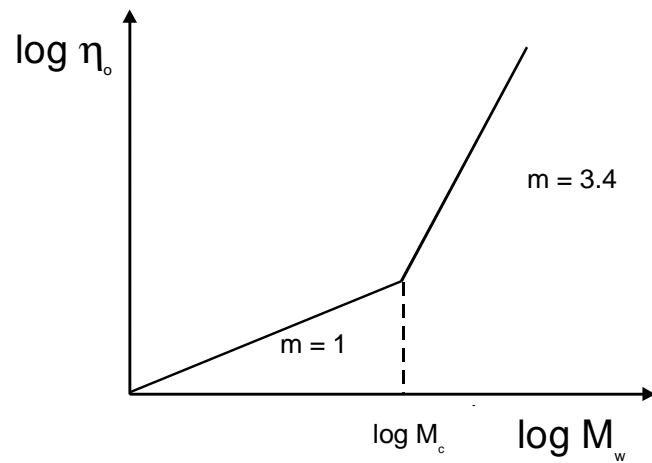
### **Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität:**

Die Abhängigkeit der Nullscherviskosität linearer Polymere vom Molekulargewicht gliedert sich in zwei Bereiche:

$$\eta_0 \sim M_w \quad \text{für} \quad M_w < M_c$$

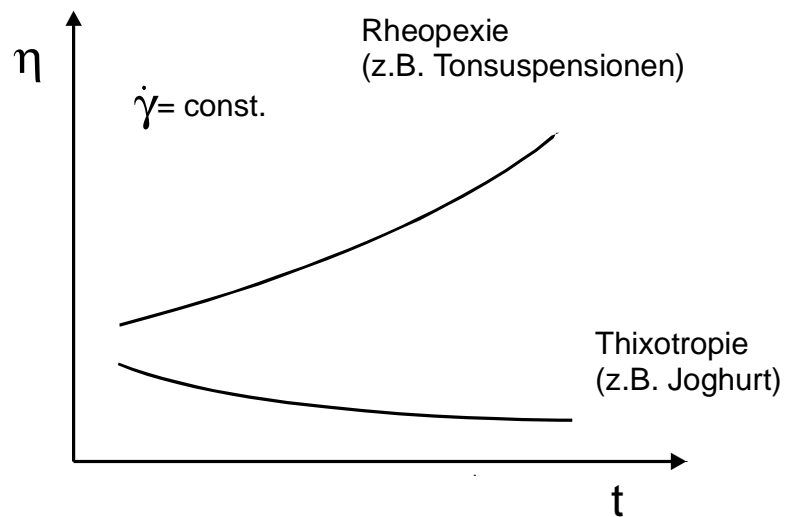
$$\eta_0 \sim M_w^{3.4} \quad \text{für} \quad M_w > M_c$$

Polymere mit einem höheren Molekulargewicht als das kritische Molekulargewicht  $M_c$  können Verschlaufungen ausbilden, woraus die sehr viel höhere Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität resultiert.



### Zeitabhängigkeit der Viskosität:

Bei konstanter  $\dot{\gamma}$  (bzw.  $\sigma$ ) können bei einigen Substanzen Viskositätsänderungen als Funktion der Zeit auftreten:



## Experimentelle Methoden zur Messung der Viskosität

### 1. Kapillarviskosität:

Die Auswertung der Messungen geht auf das Gesetz von Hagen-Poiseuille zurück:

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{(\rho g \Delta h + \Delta p) \cdot \pi \cdot R^4}{8 \cdot \eta \cdot \Delta h}$$

- $\Delta V$ : Flüssigkeitsvolumen  
 $\Delta t$ : Durchlaufzeit  
 $\rho$ : Dichte der Flüssigkeit  
 $g$ : Erdbeschleunigung  
 $\Delta h$ : Höhendifferenz  
 $\Delta p$ : Druckdifferenz Anfang / Ende der Kapillare  
 $R$ : Radius der Kapillare  
 $\eta$ : Viskosität

Die bei der Kapillarviskosimetrie auftretende Scherrate wächst vom Wert 0 im Zentrum der durchflossenen Kapillare zu den Wänden hin bis auf den Wert :

$$\dot{\gamma}_{\text{Wand}} = \frac{8}{3\pi} \cdot \frac{Q}{R^3}$$

- Q: Durchfluß [cm<sup>3</sup>/s]

Wenn man annimmt, daß

- R genügend groß ist, so daß Adsorptionseffekte vernachlässigbar sind,
- Newton'sches Fließen ( $\eta \neq f(\dot{\gamma})$ ) der Lösung vorliegt und
- $\rho_{\text{Lösung}} \approx \rho_{\text{Lösungsmittel}}$
- $\Delta p = 0$  bei Normaldruck

dann sind zur Ermittlung von  $\eta_{\text{spez}}$  lediglich Relativmessungen notwendig:

$$\eta_{\text{rel}} = \eta_{\text{Lösung}} / \eta_{\text{Lösungsmittel}} = t_{\text{Lösung}} / t_{\text{Lösungsmittel}}$$

$$\eta_{\text{spez}} = (t_{\text{Lösung}} - t_{\text{Lösungsmittel}}) / t_{\text{Lösungsmittel}}$$

Der große Vorteil bei der Kapillarviskosimetrie besteht in der guten Temperierbarkeit der Kapillaren, so daß Temperaturfehler klein werden, da  $\Delta T \pm 0.1^\circ\text{C}$  problemlos zu erreichen ist.

## 2. Rotationsviskosimeter

Rotationsviskosimeter werden in verschiedenen Geometrien hergestellt. Sie alle bestehen aus zwei rotationssymmetrischen Körpern, die durch die Meßflüssigkeit getrennt sind. Der eine Teil befindet sich in Ruhe (Stator), der andere wird durch einen Motor angetrieben (Rotor). Es gibt zwei Arten von Rotationsviskosimetern: Die scherratenkontrollierten, bei denen die Umdrehungszahl vorgeben und die Kraft, die von der Probe ausgeübt wird, mittels einer Kraftmessdose gemessen wird; sowie die schubspannungskontrollierten, bei denen eine vorgegebene Kraft auf die Probe ausgeübt wird und die Auslenkung beobachtet wird. Der Zusammenhang zwischen der Umdrehungszahl und der Scherrate sowie dem Drehmoment und der Schubspannung wird bei einem korrekt geeichtem Viskosimeter nur von den Abmessungen der Meßgeometrie bestimmt. Zudem existieren bei dem verwendeten HAAKE-Viskosimeter Voreinstellungen für die Scherrate bzw. Schubspannung, die in die Auswertung mit eingehen:

$$\dot{\gamma} = M \%D \text{ Skt}_D$$

$$\sigma = A \%t \text{ Skt}_t$$

M: „Scherfaktor“ (geometrieabhängig)

%D: Voreinstellung für die Scherrate (80% sind 80 und nicht 0.8!)

Skt<sub>D</sub>: abgelesener Wert für die Scherrate

A: „Schubfaktor“ (geometrieabhängig)

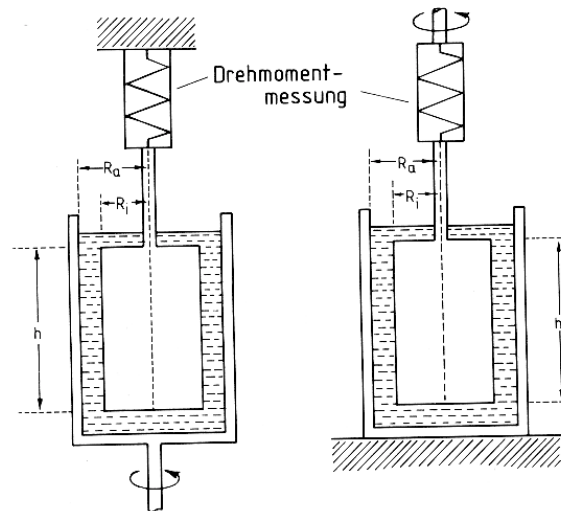
%t: Voreinstellung für die Schubspannung

Skt<sub>t</sub>: abgelesener Wert für die Schubspannung

Aus den Daten wird dann nach  $\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$  die Viskosität berechnet.

Bei scherratenkontrollierten Geräten kann sich die Meßdose verstellen, so daß eine neue Eichung notwendig wird. Dazu wird ein Eichöl bekannter Viskosität vermessen und damit der Schubfaktor A neu bestimmt.

In der folgenden Abbildung sind zwei koaxiale Zylinder-Geometrien gezeigt:



Bie diesen Systemen wird die Spaltbreite so gewählt, daß sie im Vergleich mit dem Radius klein ist, damit herrscht ein homogenes Scherfeld im Spalt. In der Abbildung oben ist links ein Couette-System gezeigt (der äußere Becher dreht sich) und rechts ein Searle-System (dabei ist der innere Zylinder der Rotor und der Becher der Stator).

### 3. Kugelfallviskosimeter:

Dieses besteht im einfachsten Teil aus einem mit der Probensubstanz gefülltem Rohr., in dem eine Kugel fällt. Nach kurzer Beschleunigung erreicht die Fallgeschwindigkeit der Kugel einen konstanten Wert, der aus dem Gleichgewicht zwischen Gravitationskraft und viskosem Reibungswiderstand herrührt. Gemessen wird die Fallzeit  $t$ , die die Kugel benötigt, um eine bestimmte Strecke zurückzulegen. Die Auswertung erfolgt nach dem Gesetz von Stokes.

### Literatur:

W.-M. Kulicke „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen“ Hüthig & Wepf Verlag Basel 1986

(Rotationsviskosimetrie)

Paul C. Hiemenz „Polymer Chemistry“ Marcel Dekker Inc. New York und Basel 1984

(Rotations- und Kapillarviskosimetrie)

H.G. Elias „Makromoleküle“ Band 1 Hüthig & Wepf Verlag Basel 1990

(Kapillarviskosimetrie)

## Praktischer Teil

### 1.Tag

#### Rotationsviskosimetrie

- Mit Hilfe eines Öls bekannter Viskosität (siehe Flasche) soll die Viskosimeterkontante  $A$  eines Doppelspaltsystems ermittelt werden.
- Die Viskosität einer zur Verfügung gestellten konzentrierten Lösung von Polystyrol in Toluol soll bei 20, 30 und 35°C bestimmt werden. Aus den aufgenommenen Kurven sollen für jede Messung etwa 10 Werte für die Viskosität entnommen und  $\log \eta$  gegen  $\log \dot{\gamma}$  aufgetragen werden. Aus diesen Fließkurven werden die Größen  $1/\tau_0$  und  $\eta_0$  graphisch ermittelt.

#### Kapillarviskosimetrie

Für den Versuch am nächsten Tag müssen fünf verschiedene Lösungen (ca. 3; 6; 9; 12 und 14 mg/mL) von Polystyrol in Cyclohexan und eine Lösung desselben Polystyrols in Toluol (ca. 6 mg/mL) eingewogen und über Nacht bei 40°C gerührt werden.

### 2.Tag

#### Rotationsviskosimetrie

Analog der am Vortag vermessenen Lösung werden nun die Fließkurven einer konzentrierten Lösung von Polystyrol in Cyclohexan bei 30; 35 und 45°C aufgenommen und daraus die Größen  $1/\tau_0$  und  $\eta_0$  wie oben beschrieben bestimmt. Die Ergebnisse sind miteinander zu vergleichen und zu diskutieren.

#### Kapillarviskosimetrie

- Für jede der am Vortag angesetzten Lösungen wird bei 34.5°C in mehreren Einzelmessungen die Durchlaufzeit durch die Ubbelohde-Kapillarviskosimeter als Mittelwert bestimmt. Für jede Kapillare muß zunächst die Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels extra bestimmt werden.
- Für die Cyclohexan/PS-Lösungen soll aus den  $\eta_{\text{spez}}$  durch eine Auftragung nach Schulz-Blaschke  $k_{\text{SB}}$  und der Staudinger-Index dieses Systems bestimmt werden.

- 
- Aus der spezifischen Viskosität der Toluol/PS-Lösung ist mit Hilfe von  $k_{SB}$  der Staudinger-Index für dieses System ebenfalls zu berechnen.
  - Da  $34.5^{\circ}\text{C}$  die  $\theta$ -Temperatur des Systems Cyclohexan/PS ist, soll aus den experimentell ermittelten Staudinger-Indices der hydrodynamische Expansionskoeffizient für den Übergang von Cyclohexan zu Toluol als Lösungsmittel berechnet werden.
  - Unter Einbeziehung der KMH-Gleichung ist für das System Cyclohexan/PS ( $K_{\theta} = 0.082 \text{ mL/g}$ ) der mittlere Trägheitsradius des Polystyrolknäuls unter  $\theta$ -Bedingungen zugänglich und zu berechnen.