

Versuchsprotokoll Versuch Halbfest 14

Viskosimetrische Molekularmassenbestimmung

1. Stichworte

- Rheologie (*Viskosität, pseudoplastisches, plastisches, dilatantes Fließverhalten*)
- Messmethoden (*Kugelfallviskosimeter, Kapillarviskosimeter, Rotationsviskosimeter*)
- Molekularmassenbestimmung (*Einstein'sche Hydrodynamik, Mark-Houwink-Beziehung*)

2. Einleitung

Die Viskosität wässriger Polymerlösungen soll untersucht werden und anhand einer Mehrpunkt-kalibrierung die mittlere Molekularmasse eines weiteren Polymers verifiziert werden.

3. Versuchsdurchführung¹

Von den zur Kalibrierung gewählten Polymeren *Macrogol 200, 2000, 4000* werden jeweils drei wässrige Lösungen hergestellt. Für das kurzkettig Polymer werden 20, 30 und 40 Massenprozent angesetzt und für die beiden längerkettigen Polymere 5, 10 und 15. Anschließend wird bei Raumtemperatur von jeder Lösung die kinematische Viskosität η_k mit einem Kapillarviskosimeter nach Ubbelohde und die Dichte mit einem Pyknometer ermittelt, um so die dynamische Viskosität η_d zu errechnen. Unter Berücksichtigung der Viskosität des Lösungsmittels η_0 , hier Wasser, erhält man die spezifische Viskosität η_s , und wenn man η_s/c gegen die Konzentration aufgetragen bei Extrapolation für $c \rightarrow 0$ die Grenzviskosität η_G .

$$\eta_G = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_s}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\frac{\eta_d - \eta_0}{c}}{\frac{\eta_0}{c}} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\frac{\eta_k \cdot \rho - \eta_0}{c}}{\frac{\eta_k \cdot \rho}{c}}, \text{ mit } \eta_0 = 0,957 \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad \text{Lit.}^2$$

Wendet man auf die so gewonnenen Grenzviskositäten die Mark-Houwink-Beziehung an und trägt diese gegen die dazugehörigen Molekularmassen in ein logarithmisches Koordinatensystem ein, so kann man anhand einer logarithmischen Regressionsgeraden die Molekularmasse eines weiteren Polymers, hier *Macrogol 1500*, verifizieren.

$$\eta_G = K \cdot M^\alpha \rightarrow \lg \eta_G = \lg K + \alpha \cdot \lg M \rightarrow \lg M = \frac{\lg \eta_G - \lg K}{\alpha}$$

3.1 Benutzte Geräte

Kapillarviskosimeter nach Ubbelohde I, I_c
Pyknometer

3.2 Eingesetzte Stoffe

Stoff	Charge
Macrogol 200	10392501
Macrogol 1500	k.A.
Macrogol 2000	k.A.
Macrogol 4000	61277
Wasser	k.A.

4. Messdaten

4.1 Einwaagen ad 50,0 ml

Macrogol 200			
	10%	20%	40 %
Viskositätsbestimmung	5,0256g	10,0079g	20,0215g
Dichtebestimmung	5,0127g	10,0038g	20,0659g

Macrogol 1500			
	20%	25%	30 %
Viskositätsbestimmung	10,0060g	12,5200g	15,0905g
Dichtebestimmung	10,0100g	12,5015g	15,0222g

Macrogol 2000			
	5%	10%	15 %
Viskositätsbestimmung	2,5173g	5,0139g	7,5059g
Dichtebestimmung	2,5026g	5,0356g	7,5029g

Macrogol 4000			
	5%	10%	15 %
Viskositätsbestimmung	2,5074g	5,0065g	7,5037g
Dichtebestimmung	2,5004g	5,0429g	7,5049g

4.2 Viskositätsbestimmung, Dichtebestimmung

Macrogol 200								
	Messung 1		Messung 2		Messung 3		$d_{22^\circ\text{C}}$ [g / cm ³]	K_{Ub}
	t [s]	η_s [Pa · s]	t [s]	η_s [Pa · s]	t [s]	η_s [Pa · s]		
10%	142	1489	142	1489	143	1500	1,008	0,01
20%	199	2120	193	2058	198	2110	1,022	0,01
40%	119	3761	120	3792	121	3823	1,053	0,02879

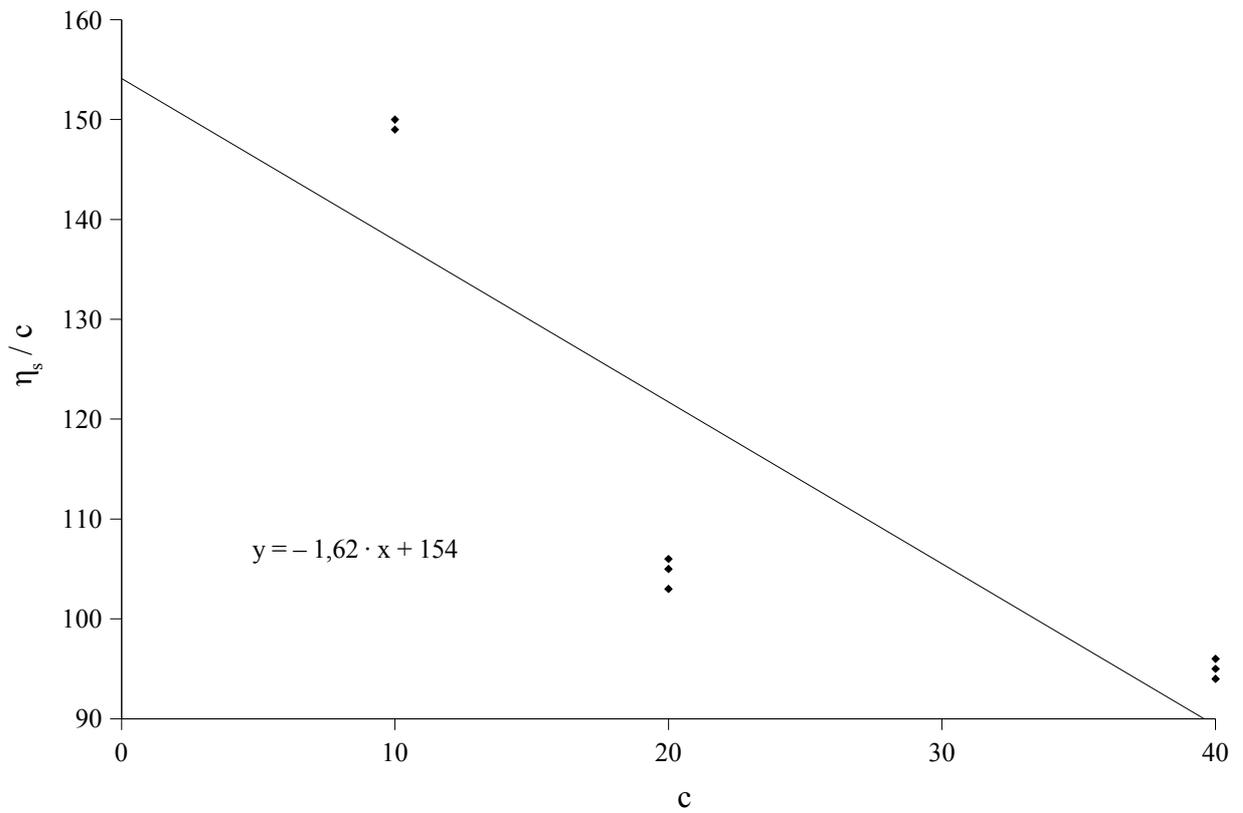
Macrogol 1500								
	Messung 1		Messung 2		Messung 3		$d_{22^\circ\text{C}}$ [g / cm ³]	K_{Ub}
	t [s]	η_s [Pa · s]	t [s]	η_s [Pa · s]	t [s]	η_s [Pa · s]		
20%	135	4158	134	4137	134	4137	1,026	0,02879
25%	163	4837	160	4868	157	4774	1,037	0,02879
30%	214	6728	212	6666	211	6634	1,045	0,02879

Macrogol 2000								
	Messung 1		Messung 2		Messung 3		$d_{22^\circ\text{C}}$ [g / cm ³]	K_{Ub}
	t [s]	η_s [Pa · s]	t [s]	η_s [Pa · s]	t [s]	η_s [Pa · s]		
5%	156	1629	157	1640	158	1650	1,004	0,01
10%	238	2517	233	2465	232	2444	1,012	0,01
15%	100	3061	100	3061	99	3029	1,020	0,02879

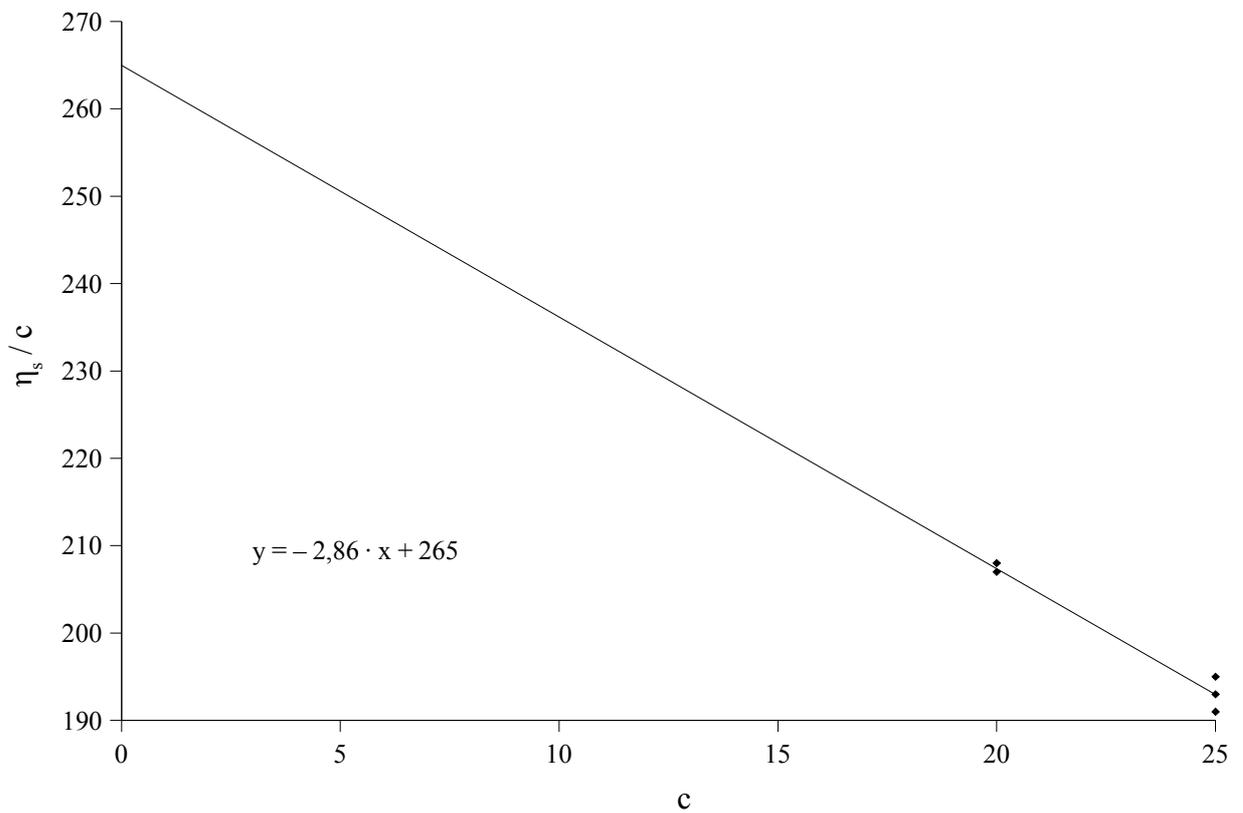
Macrogol 4000								
	Messung 1		Messung 2		Messung 3		$d_{22^\circ\text{C}}$ [g / cm ³]	K_{Ub}
	t [s]	η_s [Pa · s]	t [s]	η_s [Pa · s]	t [s]	η_s [Pa · s]		
5%	194	2026	194	2026	194	2026	1,004	0,01
10%	98	2967	98	2967	99	2998	1,008	0,02879
15%	158	4847	156	4785	157	4816	1,020	0,02879

5. Graphische Auswertung der Messdaten

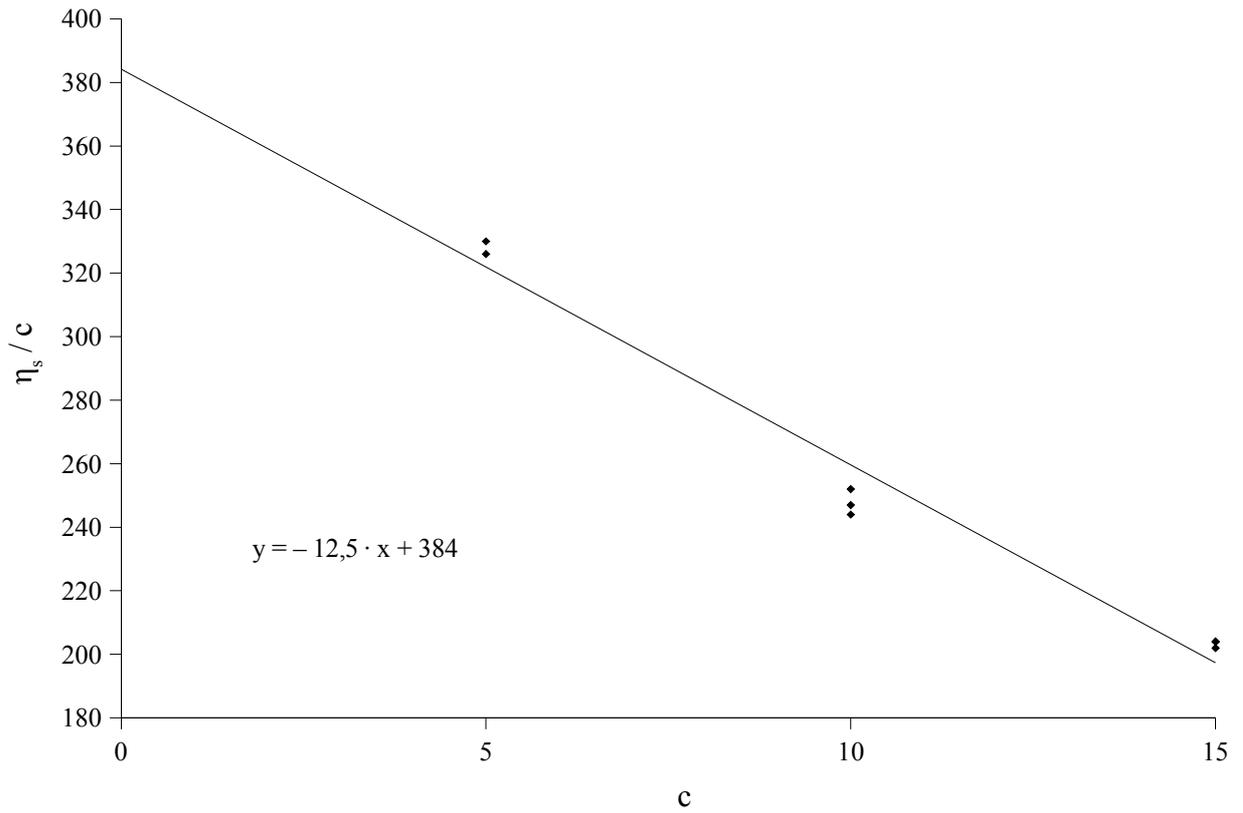
Bestimmung der Grenzviskosität für Macroglol 200



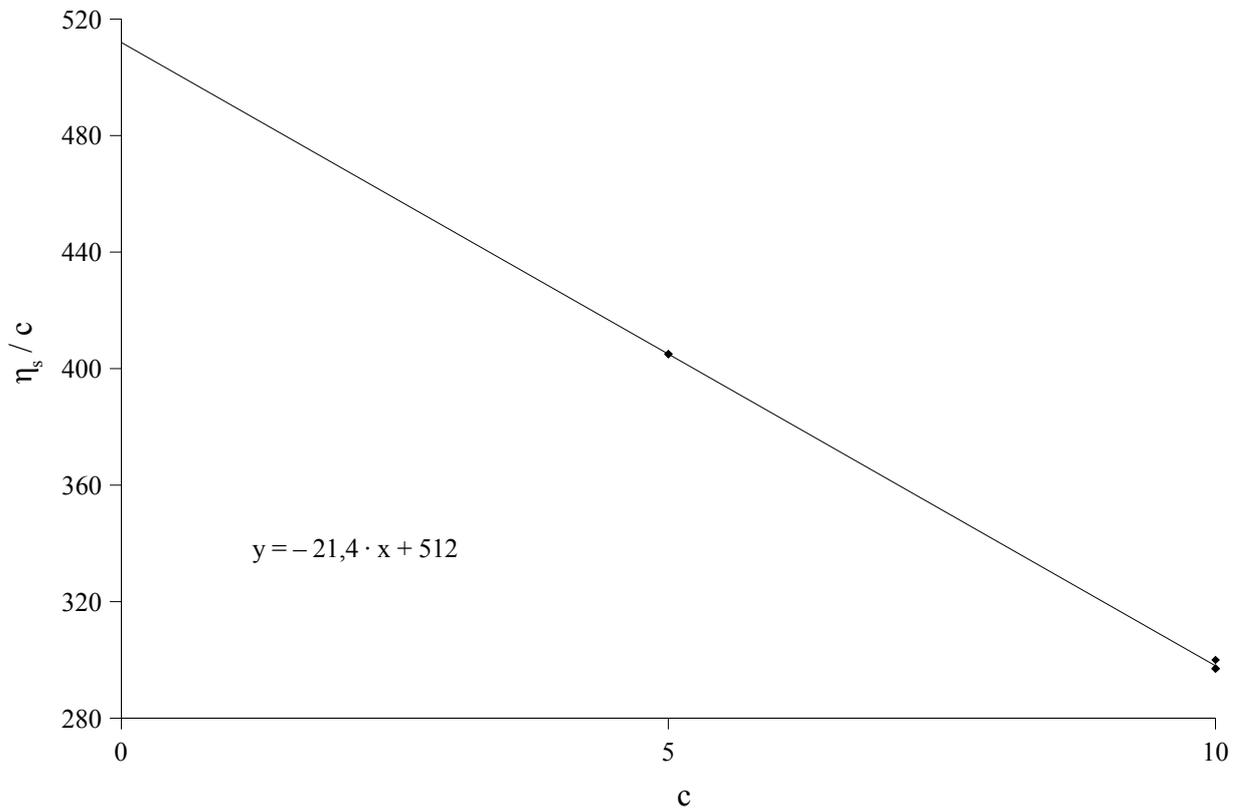
Bestimmung der Grenzviskosität für Macroglol 1500



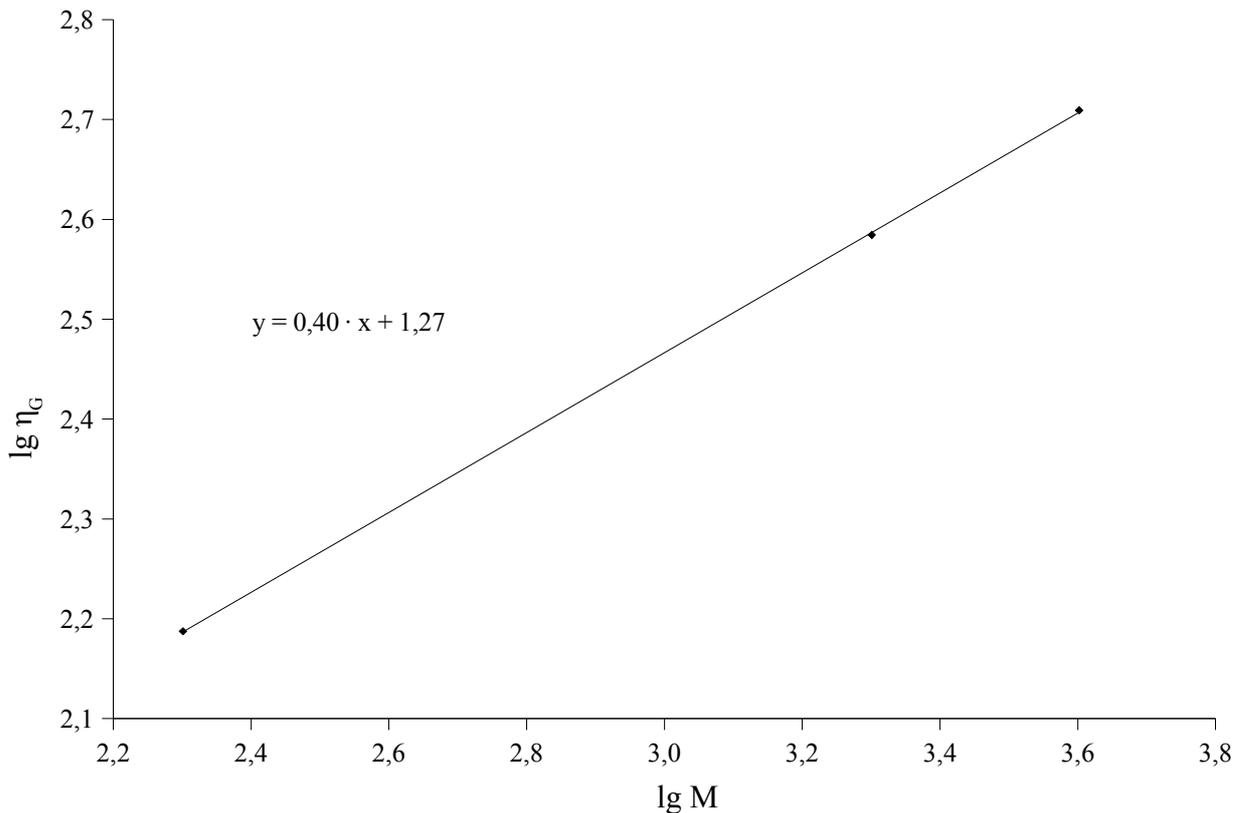
Bestimmung der Grenzviskosität für Macroglol 2000



Bestimmung der Grenzviskosität für Macroglol 4000



Mark-Houwink-Plot (Corr = 0,9679)



6. Diskussion der Versuchsergebnisse

Die ermittelten spezifischen Viskositäten für Macrogol 1500 und 4000 weichen zum Teil vom erwarteten Verlauf ab. Macrogol 1500 zeigt bei einer Konzentration von 30% eine mittlere spezifische Viskosität von $6676 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, was zu einer Zunahme des Quotienten von spezifischer Viskosität und Polymerkonzentration führt. Macrogol 4000 hingegen weicht bereits bei einer Konzentration von 15% deutlich vom erwarteten Geradenverlauf ab, was in diesem Fall auf den stark erhöhten Polymerisationsgrad zurückzuführen ist. Deshalb wurden die entsprechenden Messwerte nicht in die Extrapolation mit einbezogen.

Die restlichen Werte zeigen im Mark-Houwink-Plot eine gute Linearität, wenn auch die Anzahl an untersuchten Polymeren unterschiedlichen Molekulargewichtes aus Zeitgründen zu gering angesetzt ist. Die aus dem Plot abgeleiteten Werte für K und α berechnen sich zu:

$$K = 18,6 \text{ und } \alpha = 0,40$$

Die mittlere Molekularmasse die sich für Macrogol 1500 berechnet liegt bei 780 g/mol , also ungefähr der Hälfte des erwarteten Wertes. Eine mögliche Erklärung liegt in der Hygroskopizität der Macrogole, die bei Macrogol 1500 noch bei gut 30% liegt³.

7. Quellen

- 1 Arbeitsvorschriften für das Praktikum Arzneiformenlehre II, Pharmazeutische Technologie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 14. Nachdruck der 4. Auflage Sep. 1996
- 2 http://www.unimeter.net/interim/Viskositat/Ovid_report.htm
- 3 Florence, Attwood: Physicochemical Principles of Pharmacy, 3rd Edition, 1998, Palgrave,
New York