

# Polymeranalytik

## Molmassenbestimmung

Polymere haben meist keine definierte Molmasse  
→ Molmassenverteilung

→ sinnvolle Mittelwertbildung

$$\left. \begin{array}{l} 3 \text{ Moleküle: } 2 \times 10\,000 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ \quad \quad \quad 1 \times 20\,000 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \end{array} \right\} 13\,333 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_n = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum x_i M_i \Rightarrow \text{Molmassen entsprechend der Anzahl gewichtet} \\ \rightarrow \text{Zahlenmittel } M_n$$

$$\left[ \begin{array}{l} 2 \\ 5 \end{array} \right] \left[ \begin{array}{l} 2 \\ 3 \end{array} \right]$$

2 × 10000

1 × 20000

Materialwissenschaftler konzentriert sich auf Gesamtmasse

$$M_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = 15\,000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

auf Masse bezogen Mittelwert:

$$m_i = n_i M_i$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

3. Möglichkeit: Zentrifugenmittel  $M_z$

$$M_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} = \frac{\sum \omega_i M_i^3}{\sum \omega_i M_i} \rightarrow \text{Mittelwert aus der Bestimmung mit einer Ultrazentrifuge}$$

$$M_n \leq M_w \leq M_z$$

Möglichkeit: monodispers

Verhältnis von  $\frac{M_w}{M_n}$  kann zur Beschreibung der Polydispersität benutzt werden

$$\Rightarrow \text{Polydispersitätsindex } PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{wenn } = 1 \rightarrow \text{monodispers})$$

weitere Kennzeichen: molekularer Unreinheitsgrad  $U$

$$U = PDI - 1 \quad (\text{wenn } U = 0 \rightarrow \text{monodispers})$$

Breite der Molmassenverteilung über Standardabweichung  $\sqrt{\sigma^2}$

$$\sigma^2 = \frac{\sum n_i (M_i - M_n)^2}{\sum n_i}$$

$$\text{relative Standardabweichung } \frac{\sqrt{\sigma^2}}{M_n} = \sqrt{U}$$

$$\blacksquare PDI = 1,04 \quad U = 0,04 \quad \frac{\sqrt{\sigma^2}}{M_n} = 0,2 \hat{=} 20\% \quad \text{!}$$

## Zweiter Kennwert

### Polymerisationsgrad

Anzahl der Wiederholungseinheiten in einer Polymerkette

$$P_n = \frac{M_n}{M_{WE}}$$

WE... Wiederholungseinheiten

$$P_w = \frac{M_w}{M_{WE}}$$

### Experimentelle Verfahren zur Bestimmung der Molmasse

#### Absolutmethoden

- aus einem Messwert (nach einer Vorschrift) direkt die Molmasse
- ↳ kolligative Eigenschaften ausnutzen: Schmelzpunktminderung, Siedepunkterhöhung, Dampfdruckerniedrigung

#### Endgruppenanalyse

→ wenn Polymer unabhängig von ihrer Länge eine definierte Anzahl an Endgruppen tragen

→ kein Ring- und Verzweigungen

$$\sum X_i$$

→ Bestimmung der Stoffmenge der Endgruppen → chemisch oder spektroskopisch

↓  
Titration

$$M_n = \frac{m_{\text{polymer}}}{n_{R/E}}$$

↑ Stoffmenge Reagenz oder Endgruppe  
bis maximal 20 000  $\frac{g}{mol}$

↓  
UV, IR,  $^1H$ -NMR

Fluoreszenz-Markierung

$^{13}C$ -Markierung

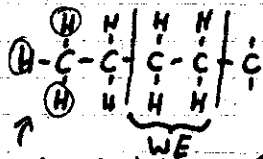
zum  $^1H$ -NMR: Polymerisationsgrad

$$P_n = \frac{I_{WE} / S_{WE}}{I_E / S_E}$$

E... Endgruppe

I = Intensitäten im  $^1H$ -NMR

S = Zahl der Protonen im WE bzw. E



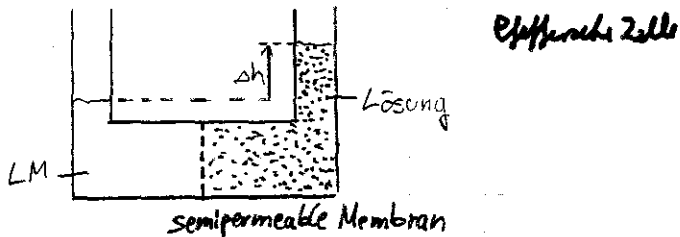
Dampfdruckerniedrigung  
 Gefrierpunktniedrigung  
 Siedepunkterhöhung  
 Osmotischer Druck

• Krioskopie mit Campher

Campher hat eine besonders hohe krioskopische Konstante  
 → der gemessene Effekt ist auch bei kleinen Stoffmengen groß  
 Temperaturveränderung ist umgekehrt proportional zur Molmenge  
 → Obergrenze  $M_n \approx 10^4 \frac{g}{mol}$

• Membranosmometrie

→ osmotischer Druck einer Polymerlösung



$$\pi = RT \frac{1}{M_2} c_2 + \text{nicht ideale Terme}$$

für exakte Messungen: Extrapolation auf  $c_2 = 0$

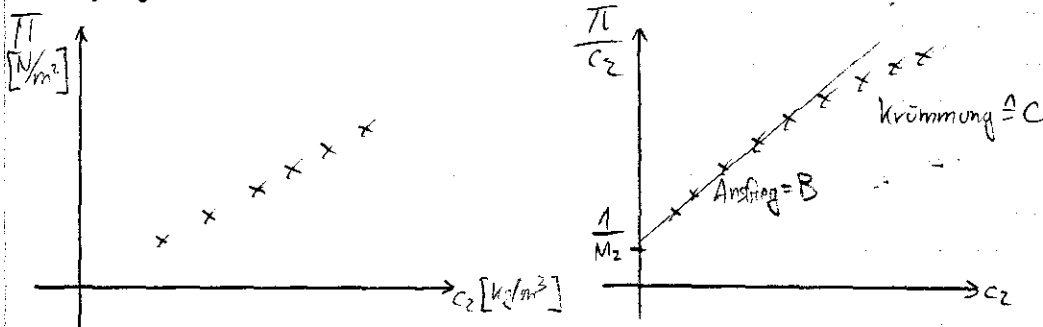
$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \left[ \frac{\pi}{c_2} \right] = RT \frac{1}{M_2}$$

Anwendung nichtidealer Terme sinnvoll

$$\pi = RT \left( \frac{1}{M_2} c_2 + B(c_2)^2 + C(c_2)^3 + \dots \right)$$

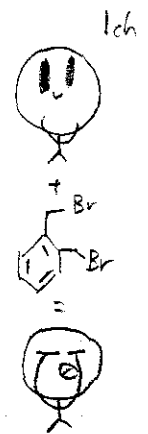
↑ erster Virialkoeffizient

B ist zum Beispiel ein Indikator dafür, ob das LM für dieses Polymer geeignet ist



Obergrenze und Untergrenze:  $M_n = 10^4 - 10^6 \frac{g}{mol}$

bei zu großen Molmassen → zu wenig Teilchen  
 Untergrenze, weil zu kleine Polymermoleküle durch Membran diffundieren



Lichtstreuung

Laser

$J_0$

↑  
gibt auch mit  
Elektronen, Neutronen, Röntgenstrahlen, ...

besonders gut geeignet

deutlichste Moleküle verhalten sich fast genau wie Moleküle mit Wasserstoff  
→ mit Neutronenstreuung sehr gut bestimmbar

Messsignal  $\sim \frac{J}{J_0}$  als Funktion des Streuwinkels  $\Theta$   
als Funktion der Zeit

statische Lichtstreuung  
dynamische Lichtstreuung

größerer Teilchen streuen stärker

Statische Lichtstreuung

Annahme: unsere Kuvette ist gefüllt mit verschiedenen Streuzentren, die weit voneinander entfernt, z.B. Gasmoleküle

Sonne ist weiß (aus Weltall). Wir sehen sie gelb, weil kurzwelliges Licht durch Streuung verloren geht. Bei Sonnenuntergang erscheint die Sonne rot, da die Sonnenstrahlen einen längeren Weg durch die Atmosphäre zurücklegt und mehr Licht durch Streuung verloren geht.

Himmel wirkt blau, da kurzwelliges Licht an Atmosphäre zu uns gelangt wird.

Das einfallende Licht hat eine Feldstärke von

$$E = E_0 \cos(2\pi \nu t - t)$$

und eine Intensität von

$$J_0 = c \cdot \epsilon_0 \frac{E_0^2}{2}$$

diese Welle polarisiert unsere Streuzentren und erzeugt dort das Dipolmoment

$$\mu = \alpha \cdot E$$

$\alpha$  Polarisierbarkeit des Moleküls

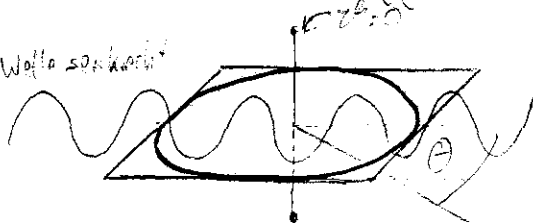
→ dies erzeugt eine abgestrahlte Welle (kugelförmig) mit einer Feldstärke von

$$E_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \cdot \frac{1}{r} \sin \vartheta \frac{d^2 \mu}{dt^2}$$

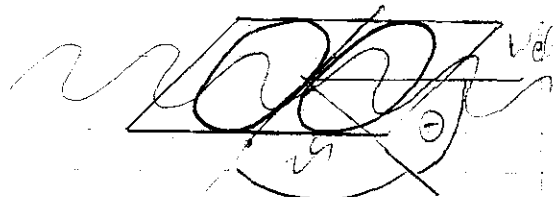
$$\langle J \rangle = \frac{\pi^2 \cdot \alpha^2}{\epsilon_0^2 \lambda^4} \cdot \frac{1}{r^2} \sin^2 \vartheta$$

Wellenlänge  $\lambda$  des Streulichtes, Winkel  $\vartheta$

Welle senkrecht



Welle parallel



Kuvette



$\Theta$



Detektor

$$J_{\perp} = \frac{\pi^2 \alpha^2}{\epsilon_0^2 \lambda^4} \frac{1}{r^2}$$

$$J_{\parallel} = \frac{\pi^2 \alpha^2}{\epsilon_0^2 \lambda^4} \frac{1}{r^2} \cos^2 \theta$$

→ bei unpolarisiertem Licht

$$J = \frac{\pi^2 \alpha^2}{\epsilon_0^2 \lambda^4} \frac{1}{r^2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$$

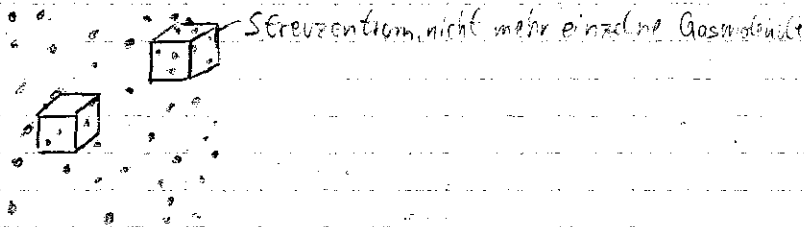
$$\Rightarrow R_{\theta} = \frac{J}{J_0} \frac{r^2}{(1 + \cos^2 \theta)} \cdot \frac{1}{V} = \frac{\pi^2 \alpha^2}{2 \epsilon_0^2 \lambda^4} \cdot \frac{N}{V}$$

Rayleigh-Verhältnis

Man könnte diese Gleichung verwenden, um unter Kenntnis von  $\alpha$  und unter Verhältnissen von Masse/Volumen die Molarerfassung von Gaspartikeln zu bestimmen, scheitert jedoch daran, dass  $\alpha$  nicht so einfach unabhängig bestimmt werden kann. Stattdessen schätzt man  $N/V$  aus der idealen Gasgleichung und verwendet oben genannte Gleichung zur Bestimmung von  $\alpha$ .

### Streuung von gelösten Substanzen

eine Lösung hat keine homogene Zusammensetzung



ein nicht leitendes Medium hat eine Permittivität  $\epsilon_r$  und einen Brechungsindex  $\tilde{n}$

$$\epsilon_r = \tilde{n}^2 \leftrightarrow \tilde{n} = \sqrt{\epsilon_r}$$

Ein kleines Volumen  $dV$  innerhalb eines Dielektrikums, dessen Permittivität um den Betrag  $\delta \epsilon_r$  von dem der Umgebung abweicht, wird von einem angelegten Feld  $E$  polarisiert und erhält das Dipolmoment

$$\mu = \underbrace{\epsilon_0 \cdot \delta \epsilon_r}_{= \alpha?} \cdot dV \cdot E$$

⇒ wir erhalten  $\alpha^2$  aus der vorherigen Gleichung durch

$$\alpha^2 \stackrel{!}{=} \epsilon_0^2 \langle \delta \epsilon_r^2 \rangle dV^2$$

Zusammenhang zwischen  $\delta \epsilon_r$  und  $\delta \epsilon_c$

$$\langle \delta \epsilon_r^2 \rangle = \underbrace{\left( \frac{d\epsilon_r}{d\tilde{n}} \right)^2}_{2\tilde{n}} \underbrace{\left( \frac{d\tilde{n}}{dc} \right)^2}_{\text{leicht messbar}} \langle \delta c^2 \rangle$$

aus der Boltzmann-Statistik folgt

$$\langle \delta c_2^2 \rangle = \frac{k_B T}{\partial G / \partial c_2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial c_2^2} G = - \frac{1}{c_1} \frac{dV}{V_1} \frac{dM_1}{dc_2} \leftarrow \begin{array}{l} \text{aus der Herleitung des osmotischen Drucks} \\ \text{Osmotische Druck} \end{array}$$

freie Enthalpie

$$M_1 = RT \cdot \bar{V}_1 \left( \frac{1}{M_2} c_2 + B c_2^2 + C \cdot c_2^3 + \dots \right)$$

$$\frac{dM_1}{dc_2} = RT \cdot \bar{V}_1 \left( \frac{1}{M_2} + 2B c_2 + 3C c_2^2 + \dots \right)$$

Die Größe des Streuwinkels hängt nicht raus.

$$\Rightarrow \Rightarrow R_\theta = \underbrace{\frac{2\pi^2}{\lambda^4} \bar{n}^2 \left( \frac{dn}{dc_2} \right)^2}_{k} \cdot \frac{1}{N_A} \cdot \frac{c_2}{\left( \frac{1}{M_2} + 2B c_2 + 3C c_2^2 + \dots \right)}$$

$$\Rightarrow \frac{k \cdot c_2}{R_\theta} = \frac{1}{M_2} + 2B c_2 + 3C c_2^2 + \dots \sim \frac{c_2}{J}$$

Extrapolation auf unendliche Verdünnung

$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{k c_2}{R_\theta} = \frac{1}{M_2} \quad \text{liefert uns die Molmasse}$$

Aufgrund von Interferenzeffekten innerhalb „großer“ Moleküle muss zusätzlich auf den Streuwinkel  $\Theta = 0$  extrapoliert werden.  
Der entsprechende Graph heißt Zimm-Plot.