

Molmassenverteilung – wie breit ist breit?

DR. DANIELA HELD, PSS

Problemstellung

Bei Polymeren spricht man oft von einer breiten oder engen Molmassenverteilung. Ein Maß für die Breite der Molmassenverteilung ist die Polydispersität. Was verbirgt sich hinter dem Begriff und den Zahlenwerten?

Frage

Wie unterschiedlich können die Molmassen innerhalb einer Molmassenverteilung sein und was hat das für praktische Konsequenzen bei der Charakterisierung?

Antwort

Sucht man nach Erklärungen der Begriffe breite und enge Molmassenverteilung, findet man unter anderem folgende Definition: Der Begriff enge Molmassenverteilung steht für eine geringe Anzahl von Molmassen-

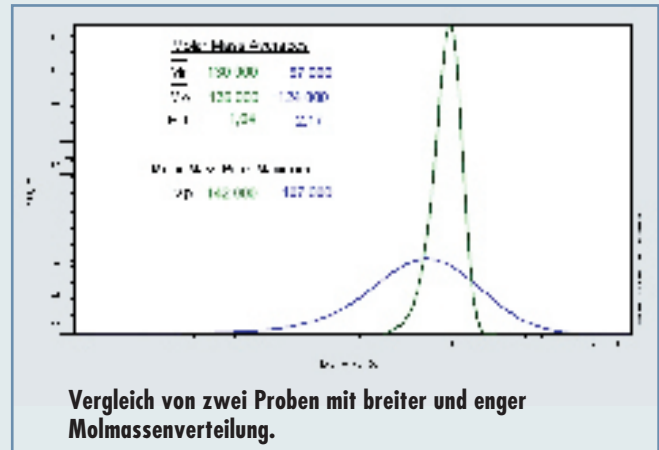
Fractionen und eine hohe Anzahl an Ketten pro Fraktion. Man hat eine relativ geringe Abweichung vom Mittelwert, d.h. hohe Einheitlichkeit. Breite Molmassenverteilung steht für viele Molmassen-Fractionen und eine kleine Anzahl an Ketten pro Fraktion. Die Molmasse der Fraktion kann stark vom Mittelwert abweichen, d.h. man hat eine hohe Uneinheitlichkeit. Die Breite der Molmassenverteilung wird mit der Polydispersität PDI (Poly Dispersity Index) beschrieben, für die gilt:

$PDI = \text{gewichtsmittlere Molmasse } M_w / \text{zahlenmittlere Molmasse } M_n$

Enge Molmassenverteilungen erhält man in der Regel nur beim Einsatz von kontrollierten (lebenden) Polymerisationstechniken ($1,02 < PDI < 1,3$). Andere Polymerisationstechniken führen im Idealfall zu Produkten mit breiter Molmassenverteilung mit Polydispersitäten von $PDI = 2$ (Polykondensation, radikalische Polymerisation/Disproportionierung) oder $PDI = 1,5$ (radikalische Polymerisation/Rekombination).

Beide Proben in der Abbildung haben sehr ähnliche gewichtsmittlere Molmassen um die 130 000 Dalton. Trotzdem findet man bei der Probe mit der breiten Molmassenverteilung noch Ketten mit Molmassen bis zu 1 000 000 Dalton und höher. Das wirkt sich auf die Eigenschaften der Probe aus und muss auch bei der Analysenplanung bedacht werden. Die Probe mit breiter Molmassenverteilung braucht aufgrund der höhermolekularen Anteile z.B. deutlich länger zum Lösen. Wird die Lösezeit zu kurz gewählt, fehlen die höhermolekularen Anteile und es werden zu niedrige Molmassenmittelwerte gemessen.

Für die zu wählende Probenkonzentration für GPC/SEC-Messungen hat die Polydispersität ebenfalls einen entscheidenden Einfluss. Für Proben mit enger Molmassenverteilung muss die Konzentration deutlich niedriger sein, um die Gefahr der Säulen-Überladung zu minimieren. Bei Proben mit breiter Molmas-



senverteilung kann eine deutlich höhere Konzentration gewählt werden. Auch für weiterführende Charakterisierung mit Lichtstreuung hat eine breite Molmassenverteilung Konsequenzen. Als Aussage hört man immer wieder, dass Polymere mit einer Molmasse $< 150\,000$ Da (Daumenregel) isotrope Streuer sind, für die 90° -Winkel-Lichtstreuung ausreicht. Das ist korrekt für Proben mit einer engen Molmassenverteilung. Für die Probe mit der breiten Molmassenverteilung gilt das jedoch nicht, da für die hochmolekularen Anteile viel zu niedrige Molmassen mit 90° -Lichtstreuung bestimmt werden. Solche Proben benötigen in der Regel die Mehrwinkellichtstreuung.

■ Ein Mittelwert allein zu einer Probe reicht in den seltensten Fällen aus, um die Eigenschaften der Probe zu beurteilen.

Fazit

■ Auch Proben mit einem nicht ganz so hohen M_w aber mit einer breiten Verteilung können sehr hochmolekulare Probenanteile enthalten.

■ Die Breite der Verteilung muss unter anderem bei der Probenvorbereitung (Lösezeit), aber auch bei der Auswahl der richtigen analytischen Methode, berücksichtigt werden.

■ Die Polydispersität gibt vor, welche Probenkonzentrationen für die GPC/SEC optimal sind.

+49 (0) 61 31 / 9 62 39 - 11

In der nächsten Ausgabe geht es um den Detektorersatz.

laborpraxis.de

InfoClick
313534