

Hat ein Makromolekül mehrere Molmassen?

Problemstellung

Sowohl Biopolymere (Ausnahme: Proteine und DNA) als auch synthetische Polymere weisen eine Molmassenverteilung auf. Selbst die einfachsten Polymere (Homopolymere, nur aufgebaut aus einer Grundeinheit) sind Mischungen einer homologen Reihe (Vielfache dieser Grundeinheit). Für Polymere werden deshalb mehrere Molmassenmittelwerte \bar{M}_n und \bar{M}_w und die Breite der Verteilung D , angegeben. Wie können nun die Molmassenmittelwerte einer Polymerverteilung verständlich gemacht werden?

Frage

Wie sind die zahlenmittlere Molmasse \bar{M}_n , die gewichtsmittlere Molmasse \bar{M}_w und die Polydispersität D definiert?

Antwort

Als Maßzahl für die Breite einer Verteilung hat sich die Polydispersität D durchgesetzt. Sie gibt an, ob in einer Verteilung z.B. nur Moleküle von 50 000 g/mol bis 200 000 g/mol enthalten sind (enge Molmassenverteilung) oder Moleküle von 10 000 bis 1 000 000 g/mol (breite Molmassenverteilung).

Die Größe Polydispersität ist wichtig, da beide Verteilungen die gleiche gewichtsmittlere Molmasse \bar{M}_w aufweisen können und trotzdem eine unterschiedliche Verteilung (und damit unterschiedliche makroskopische Eigenschaften) haben können. Die Schwierigkeit beim Verständnis der Polydispersität ist die Bestimmung der zahlenmittleren Molmasse \bar{M}_n und der gewichtsmittleren Molmasse \bar{M}_w . Die Polydispersität ist definiert als Quotient aus \bar{M}_w und \bar{M}_n ($D = \bar{M}_w / \bar{M}_n$).

Zum besseren Verständnis der beiden Mittelwerte muss man wissen, dass die Mittelwerte aus zwei verschiedenen gewichteten Verteilungsfunktionen berechnet werden. Im ersten Fall wird die Zahl der Moleküle bei einer entsprechenden Molmasse zugrunde gelegt und im zweiten Fall die Masse der Moleküle.

Ein Beispiel aus der Literatur (s. Abb. 1, A. Schlegel in Kunststoff-Plastics (1957), S. 7) soll die Berechnung der beiden Mittelwerte deutlich machen.

Kennt man nun die Molmassenmittelwerte und die Polydispersität, dann kann man aber immer noch keine Rückschlüsse auf den Verlauf der Verteilung nehmen. Unterschiedliche Verteilungen können zu denselben Mittelwerten führen. Deshalb ist eine richtig berechnete Molmassenverteilung (s. Tipps & Tricks 23, LP 12/2006) immer noch die wichtigste Quelle zur vollständigen Charakterisierung von Homopolymeren. Bei Copolymeren kommt noch eine weitere Verteilung hinzu: Copolymeren sind Mischungen aus unterschiedlich großen Molekülen

500 Steine je 1 kg = 500 kg
2 Steine je 250 kg = 500 kg
Gesamt 34343434 = 1000 kg

400 Steine je 1 kg = 400 kg
100 Steine je 6 kg = 600 kg
Gesamt = 1000 kg

Zahlenmittlere Molmasse \bar{M}_n :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i \cdot n_i}{\sum n_i} = \frac{1 \cdot 500 + 250 \cdot 2}{500 + 2} = 1,99$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i \cdot n_i}{\sum n_i} = \frac{1 \cdot 400 + 6 \cdot 100}{400 + 100} = 2,00$$

Gewichtsmittlere Molmasse \bar{M}_w :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i \cdot w_i}{\sum w_i} = \frac{1 \cdot 500 + 250 \cdot 500}{500 + 500} = 125,5$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i \cdot w_i}{\sum w_i} = \frac{1 \cdot 400 + 6 \cdot 600}{400 + 600} = 4,00$$

Polydispersität D :

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{125,5}{1,99} = 63$$

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{4,00}{2,00} = 2,0$$



Berechnung der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmasse am Beispiel von Baukies.

(Molmassenverteilung) mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Aus diesem Grund findet man bei Copolymeren häufig noch andere Informationen wie Breite und Schiefe der Zusammensetzungsverteilung.

Fazit

- Die Mittelwerte und die Polydispersität sind wichtige Größen in der Polymercharakterisierung.
- Den Mittelwerten liegen die Zahl der Moleküle und deren Verteilung (\bar{M}_n) und die Masse der Moleküle und deren Verteilung (\bar{M}_w) zugrunde.
- Die Polydispersität gibt Auskunft über die Breite einer Verteilung.
- Die vollständigen und eindeutigen Informationen zur Probe enthält die Molmassenverteilung.

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

InfoClick

204151

Die nächste Ausgabe beschäftigt sich mit den Vor- und Nachteilen von Säulenkombinationen im Vergleich zu Linear-(Mixed-Bed-)Säulen.