

# POLYMERANALYTIK

**Petra Hofstadler**

LU aus Technischer Chemie (CHE.161UF)  
Sommersemester 2021

Skriptum basierend auf den VO-Unterlagen von Gregor Trimmel, überarbeitet von Petra Hofstadler

# Unterlagen

**Vorlesungsskriptum:** Makromolekulare Chemie

besonders Polymeranalytik und chem. Strukturen der Polymere

**Praktikumsunterlagen** (Homepage)

**Grundlagen der Organischen Chemie werden vorausgesetzt.**

# Inhalt

## Einleitung

Unterschiede: niedermolekulare Verbindungen - Polymere

Einteilung Polymere

## Polymeranalytik

(nasschemische) Vorproben

Gelpermeationschromatographie

Thermoanalyse

Infrarotspektroskopie

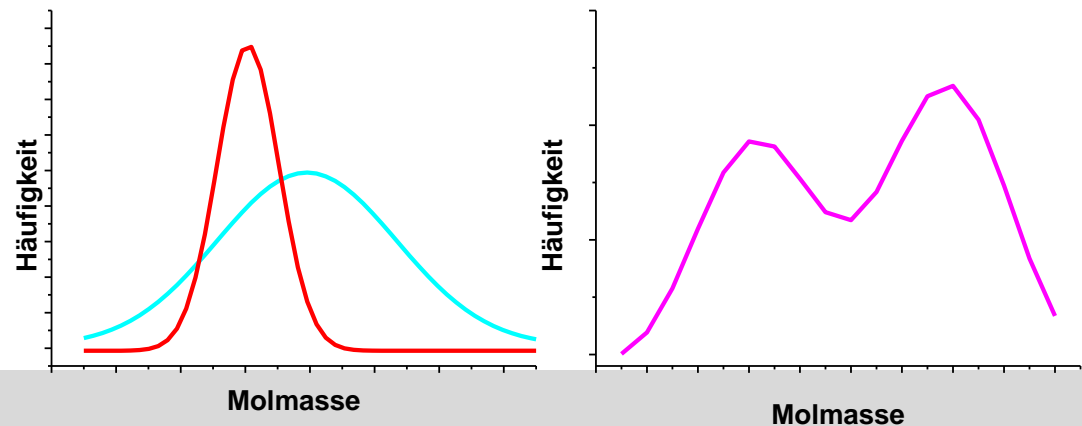
## Übungsablauf

# Unterschiede: nieder- und makromolekular

	niedermolekulare	makromolekulare Stoffe
<b>Molekulargewicht (MG)</b>	bis $10^3$	$10^4$ bis $10^7$ (und mehr)
<b>Molekülgröße</b>	einheitlich	polymolekular (polydispers)
<b>Gestalt</b>	definiert	Knäuelstruktur, teilkristallin Überstrukturen
<b>thermisches Verhalten</b>	$m_p$ , $b_p$	$T_g$ , $T_m$ , $T_z$
<b>Lösungen</b>	Viskosität temp. abh.	von T und MG abhängig tw. schwer oder gar nicht löslich

# Molmasse, Molmassenverteilung, Mittelwerte

- Bei der Synthese von Makromolekülen entstehen Moleküle unterschiedlicher Größe. Zur vollständigen Beschreibung eines Polymers gehört daher die Angabe seiner Molmassenverteilungs-Kurve.
- Statt der gesamten Verteilung gibt man meist Molmassenmittelwerte  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$ ,  $M_\eta$  und deren Verhältnisse (U, PDI) an.
- Die Molmassenverteilung hängt dabei stark von der Polymerisationsart und den Polymerisationsbedingungen ab.



# Molmasse, Molmassenverteilung, Mittelwerte

Zahlenmittel

$$M_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i}$$

Uneinheitlichkeit

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1$$

Massenmittel

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

Polydispersitätsindex

$$PDI = U + 1 = \frac{M_w}{M_n}$$

Zentrifugenmittel

$$M_z = \frac{\sum n_i \cdot M_i^3}{\sum n_i \cdot M_i^2}$$

Viskositätsmittel

$$M_\eta = \left[ \frac{\sum n_i \cdot M_i^{(a+1)}}{\sum n_i \cdot M_i^1} \right]^{\frac{1}{a}}$$

# Beispiel

Steinhaufen: 20 Steine 1 kg  
40 Steine 4 kg

50 Steine 2 kg  
10 Steine 5 kg

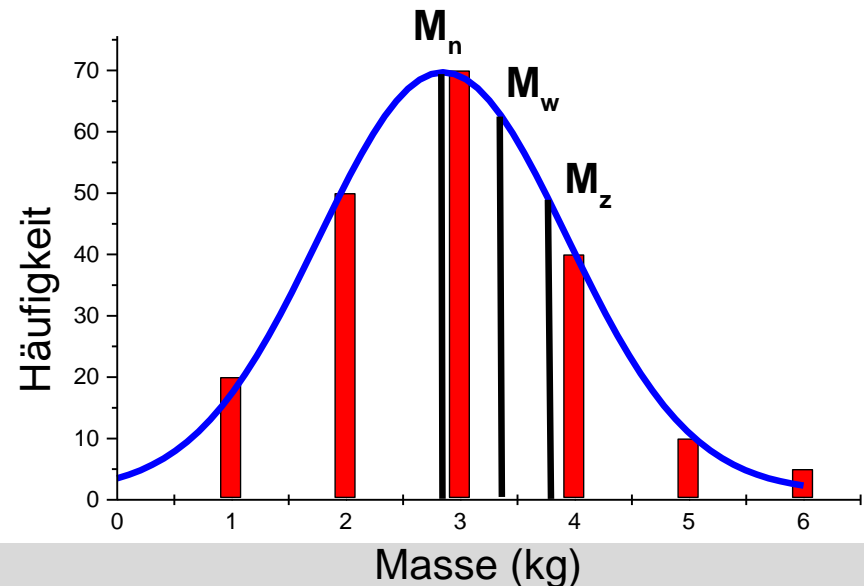
70 Steine 3 kg  
5 Steine 6 kg

$$M_n = \frac{20 \cdot 1 + 50 \cdot 2 + 70 \cdot 3 + 40 \cdot 4 + 10 \cdot 5 + 5 \cdot 6}{20 + 50 + 70 + 40 + 10 + 5} = \frac{570}{195} = 2.92$$

$$M_w = \frac{20 \cdot 1^2 + 50 \cdot 2^2 + 70 \cdot 3^2 + 40 \cdot 4^2 + 10 \cdot 5^2 + 5 \cdot 6^2}{20 \cdot 1 + 50 \cdot 2 + 70 \cdot 3 + 40 \cdot 4 + 10 \cdot 5 + 5 \cdot 6} = \frac{1920}{570} = 3.37$$

$$M_z = \frac{7200}{1920} = 3.75$$

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} = \frac{3.37}{2.92} = 1.15$$



# Einteilung der Polymere

Polymere sind aus einem bzw. mehreren sich wiederholenden Monomerbausteinen aufgebaut und deren **Einteilung** erfolgt nach:

## **ihren Eigenschaften bzw. Verarbeitungstechniken**

Thermoplaste, Elastomere, Duromere

## **ihrer chemischen Struktur**

Vinylpolymere, Acrylpolymere, Polyether, Polycarbonate...

## **dem Polymerisationsmechanismus**

radikalisch, ionisch, koordinativ, durch Kondensation

## **ihrem Bauprinzip**

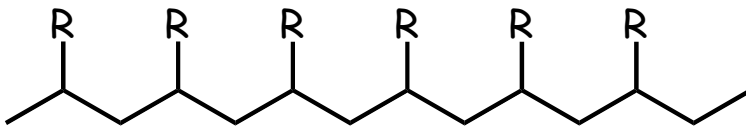
taktisch, ataktisch, syndiotaktisch

Copolymere: statistisch, Block-, Propf-Copolymere...

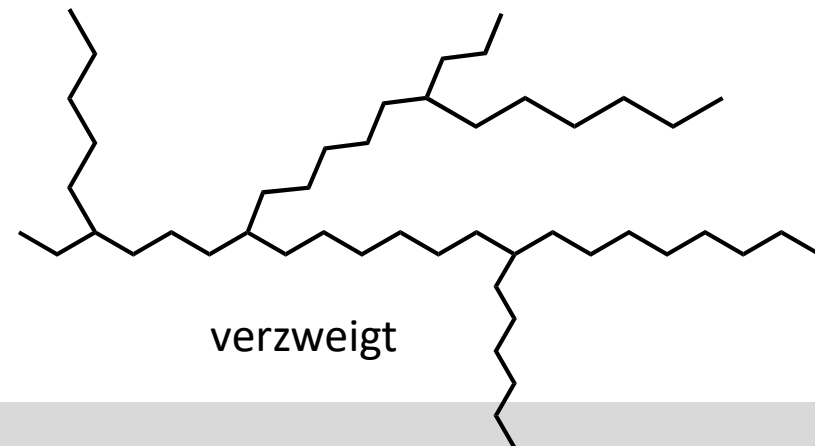


# Thermoplaste

- lineare oder verzweigte Polymere, die bei erhöhter Temperatur fließfähig und somit verformbar werden
- Verarbeitung bei erhöhter Temperatur und Druck (z.B. pressen, extrudieren, spritzgießen)
- amorphe Thermoplaste besitzen einen Glasübergangspunkt
- (teil)kristalline Thermoplaste besitzen (auch) einen Schmelzbereich
- löslich



linear



verzweigt

# Thermoplaste: amorph - teilkristallin

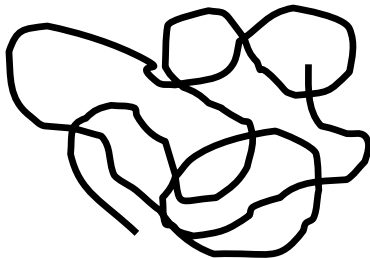
## amorph:

begrenzte Nahordnung, keine Fernordnung

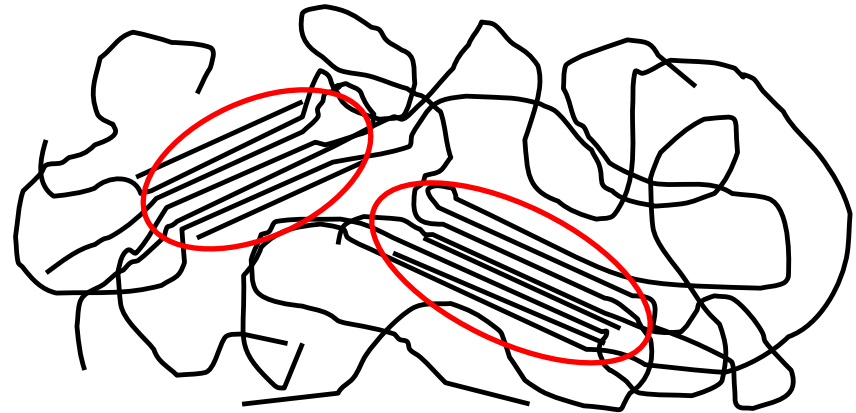
Form der Makromoleküle: z.B. statistische Knäuel

## teilkristallin:

Zonen mit Fernordnung: geordnet vorliegende Makromoleküle



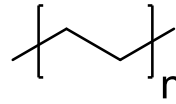
statistisches Knäuel



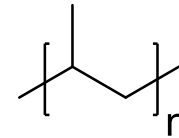
Fransen-Micellen-Modell

# Beispiele für Thermoplaste

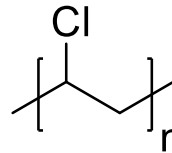
- Polyethylen **PE**

**PE**

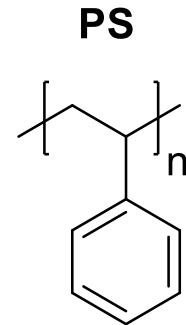
- Polypropylen **PP**

**PP**

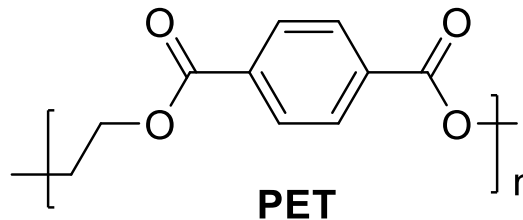
- Polyvinylchlorid **PVC**

**PVC**

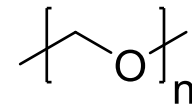
- Polystyrol **PS**

**PS**

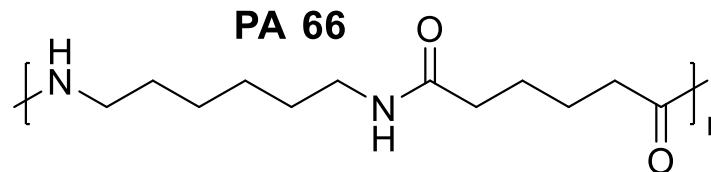
- Polyethylenterephthalat **PET**

**PET**

- Polyamid **PA**

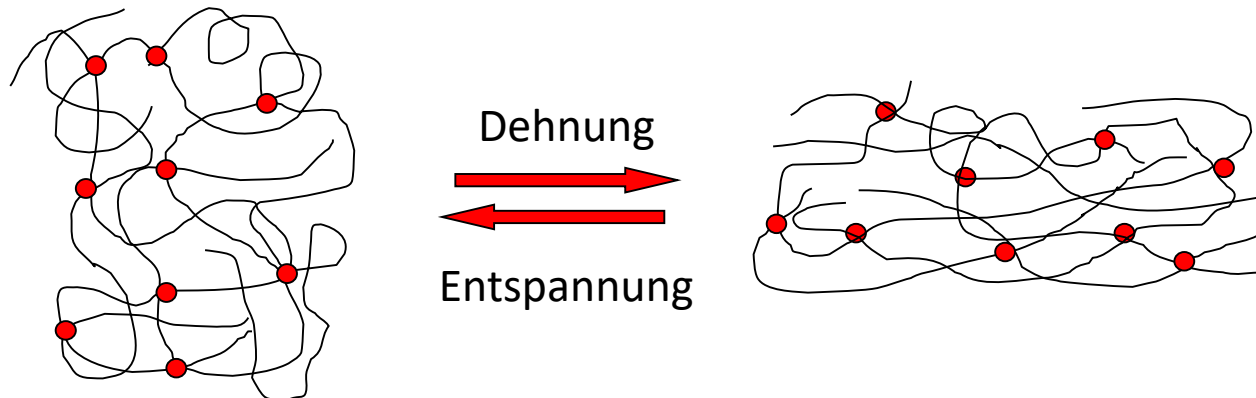
**POM**

- Polyoxymethylen **POM**

**PA 66**

# Elastomere

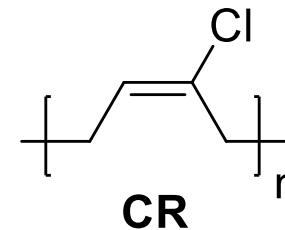
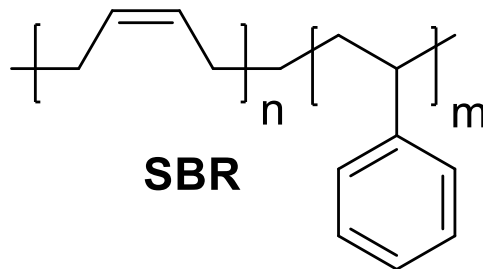
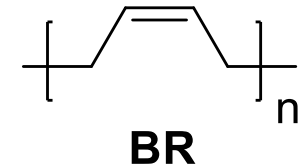
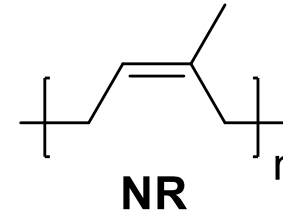
- weitmaschige vernetzte Polymere, die aufgrund der Verknüpfungsstellen nicht viskos fließen können
- Anwendungsbereich liegt über  $T_g$
- „gummielastisches“ Verhalten: außerordentliche Dehnbarkeit → Entropieelastizität



- unlöslich, quellbar
- Vernetzung entweder direkt bei Polymerisation bzw. nachträglich „Vulkanisation“

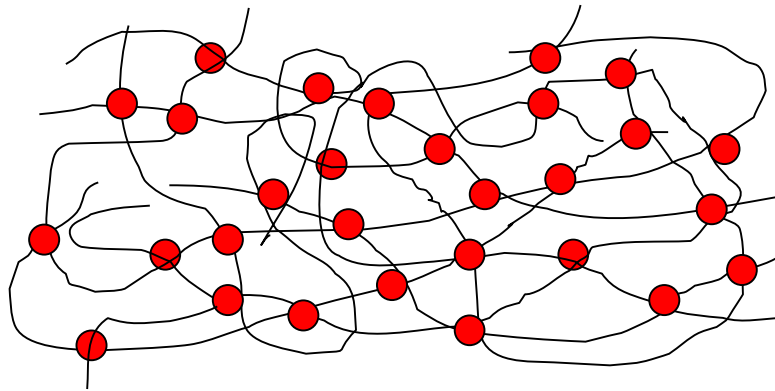
# Beispiele für Elastomere

- Naturkautschuk, natural rubber **NR**
- Butadien-Kautschuk, butadiene rubber **BR**
- Chloropren-Kautschuk, chloroprene rubber (neoprene) **CR**
- Styrol-Butadien-Kautschuk, styrene-butadiene rubber **SBR**



# Duromere

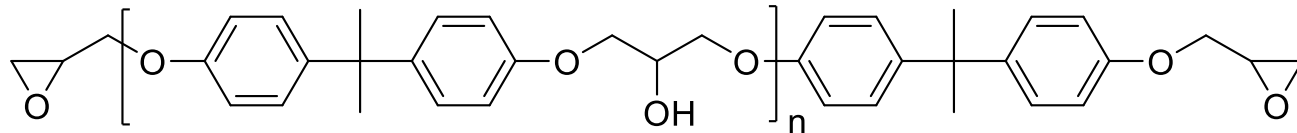
- viele Vernetzungsstellen → freie Beweglichkeit der Ketten ist stark eingeschränkt



- unlöslich, nicht bzw. kaum quellbar, unschmelzbar
- Zersetzungstemperatur  $T_z$

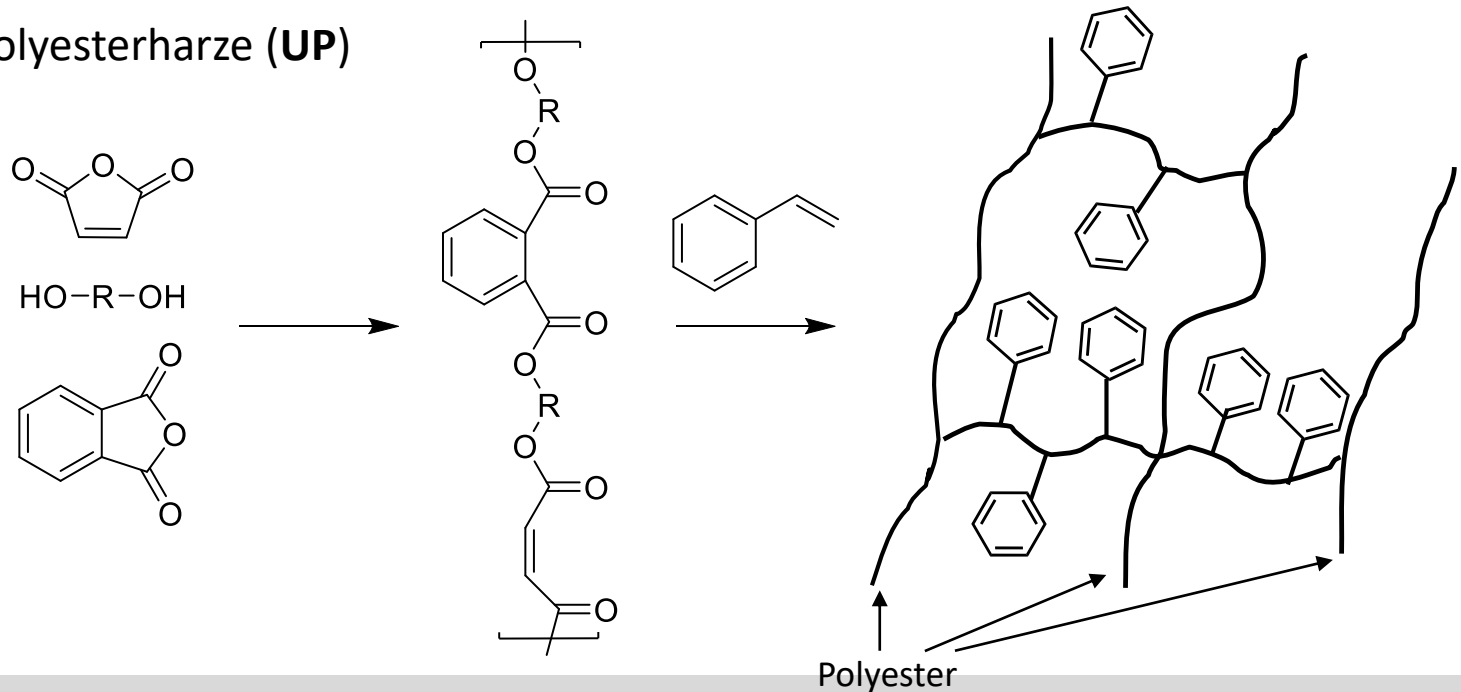
# Beispiele für Duromere

## Epoxidharze (EP)



Vernetzung z.B. mit polyfunktionellen Aminen

## ungesättigte Polyesterharze (UP)



# Polymeranalytik – Was will ich wissen?

- unbekanntes Polymer – bekanntes Polymer
- Identifizierung der Monomerbausteine (zusätzlich können Additive, Füllstoffe und Katalysatorreste enthalten sein) und Zusammensetzung
- Bestimmung der Molmassen, Molmassenverteilung
- Bestimmung der Taktizität, Überstrukturen, amorpher/kristalliner Anteil etc.
- Bestimmung der thermischen Eigenschaften ( $T_g$ ,  $T_m$ ,  $T_z$ ) und der Viskosität (wichtige Parameter für die Verarbeitung)
- Vernetzungsgrad bei vernetzten Polymeren
- .....



# Vorproben

- Vorstellung über chemische Zusammensetzung bzw. „die Polymerklasse“
- Aggregatzustand: flüssig – fest, weich – spröde
- Löslichkeit
- Dichte
- thermisches Verhalten, Zersetzung, Brennverhalten  
(Geruch, Färbung, Rauchentwicklung...)

**→ Entscheidung über anzuwendende instrumentelle Methoden**

# Gelpermeationschromatographie (GPC)

**auch Size Exclusion Chromatography (SEC)**

spezielle Form der Flüssigkeitschromatographie

apparativer Aufbau ähnlich HPLC (Pumpen, Detektoren etc.)

Säulenmaterial:

„Gele“ (inkompressible Substanzen, die hohe Druck aushalten)

aus z.B.: PS + DVB für organische LM

Cellulose und Dextrane für wässrige LM

Porendurchmesser: 5-500 nm

inert

**Keine Wechselwirkung zwischen Polymer und Säulenmaterial!**

**stationäre Phase: Lösungsmittel in den Poren**

# Trennprinzip

## Trennprinzip bei HPLC, GC

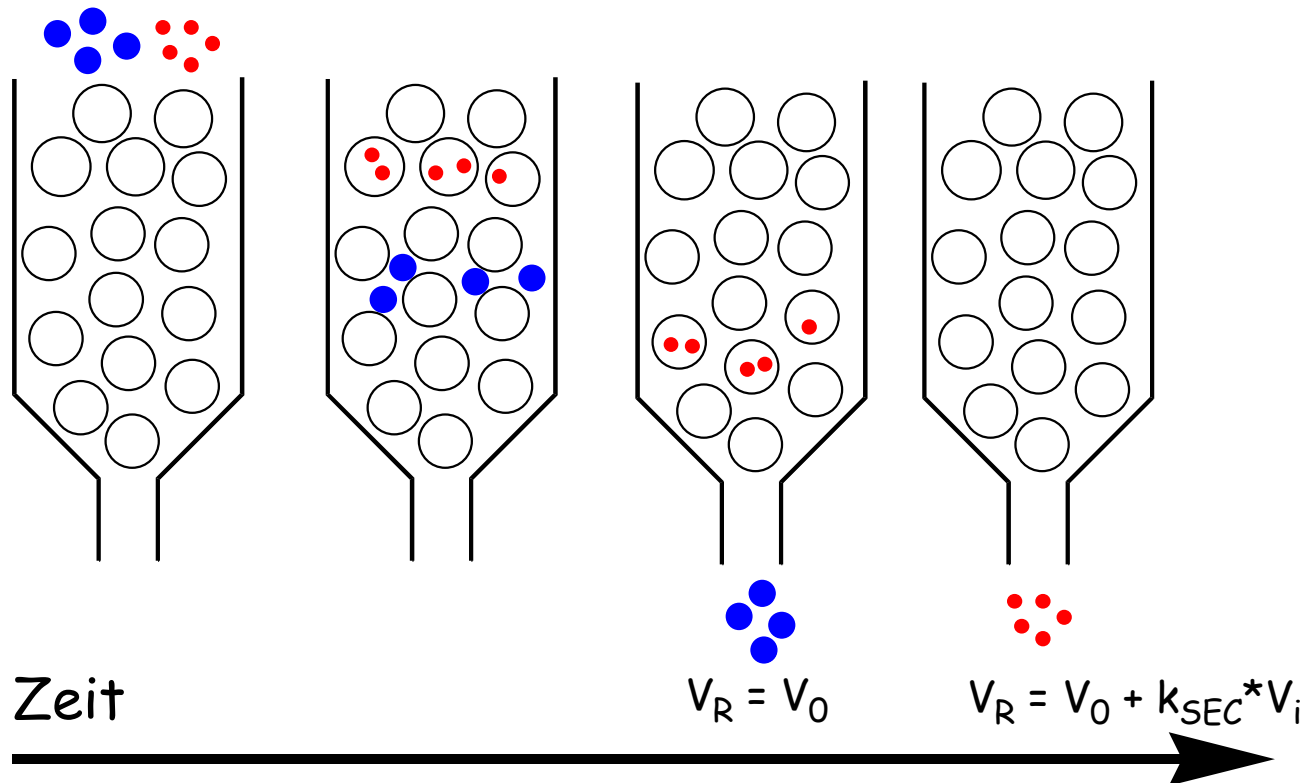
aufgrund eines Verteilungsgleichgewichtes,  
Wechselwirkungen zw. stationärer und mobiler Phase, nach Affinitäten

## Trennprinzip bei GPC

aufgrund der Molekülgröße, des hydrodynamischen Volumens  $V_h$ ,  
KEINE WECHSELWIRKUNG zwischen POLYMER und MATRIX  
Volumsausschlusschromatographie

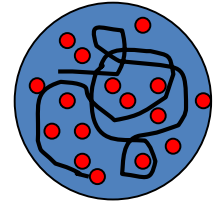
Laufmittel in den Poren weist eine andere Konzentration auf, als außerhalb der Poren. Kleine Moleküle diffundieren in die Poren und werden zurückgehalten, während Moleküle die größer als die Porengröße sind, ausgeschlossen sind.

# Trennkriterium



# Trennkriterium

**hydrodynamisches Volumen  $V_h$**  Polymer + Lösungsmittelmoleküle  
hängt stark vom Lösungsmittel ab!!



**Verteilungskoeffizient  $k_{SEC}$**   $k_{SEC} = \frac{c_{stationäre Phase}}{c_{mobile Phase}} \leq 1$

**Retentionsvolumen  $V_R$  einer Substanz**  $V_R = V_0 + k_{SEC} \cdot V_i$

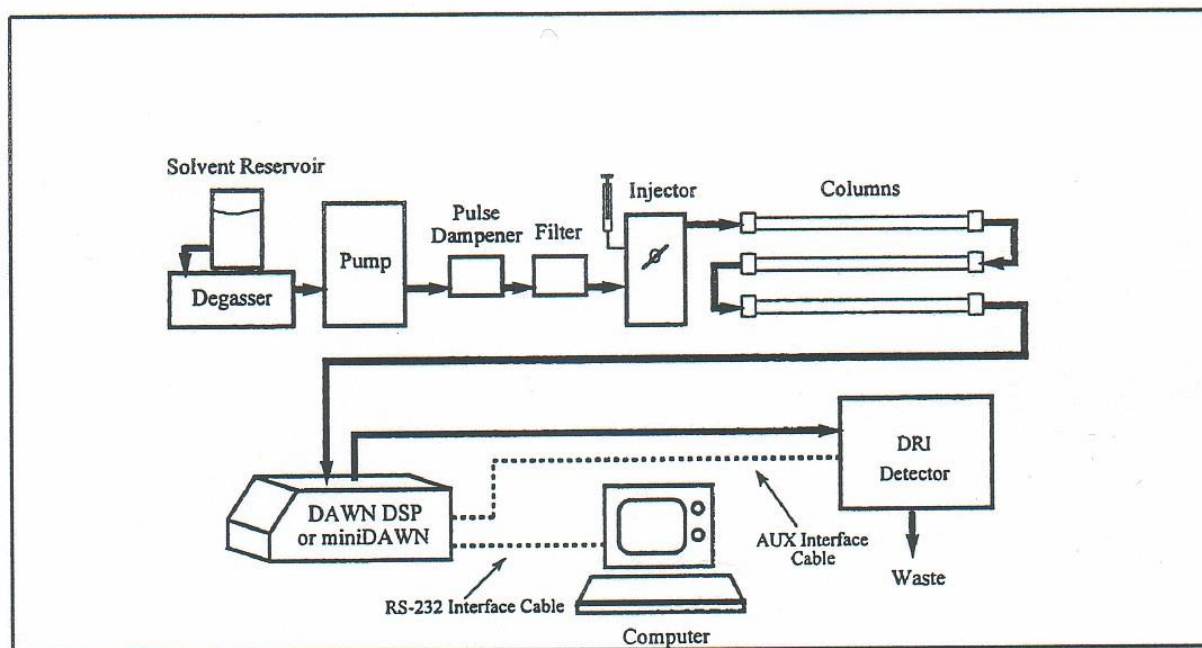
mit  $V_0$  = Zwischenkornvolumen und  $V_i$  = Porenvolumen

Ausschlussgrenze (exclusion limit):  $k_{SEC} = 0$  bei zu großen Polymeren

Trennschwelle (total permeations limit):  $k_{SEC} = 1$  unter einer gewissen Größe

# Experimentelles

- Laufmittel muss entgast werden und Säulen müssen mit Laufmittel gespült sein
- mehrere Säulen mit abnehmender Porenweiten des Gels hintereinander geschaltet



- Detektion:

Brechungsindex  
UV/VIS  
Lichtstreuung  
Viskosität  
Dichte  
Leitfähigkeit  
Fluoreszenz

# Kalibrierung

GPC ist eine Relativ- und keine Absolutmethode → Kalibrierung notwendig

## konventionelle Kalibrierung

- mit engverteilten Polymerstandards mit niedrigem PDI
- aus angegebenen Molmassen der Standards und der nach Analyse erhaltenen Elutionsvolumina ( $V_e$ ) wird die Kalibrierkurve erstellt

PROBLEM: Kalibrierung muss für jede Polymerart durchgeführt werden!

## Universalkalibrierung

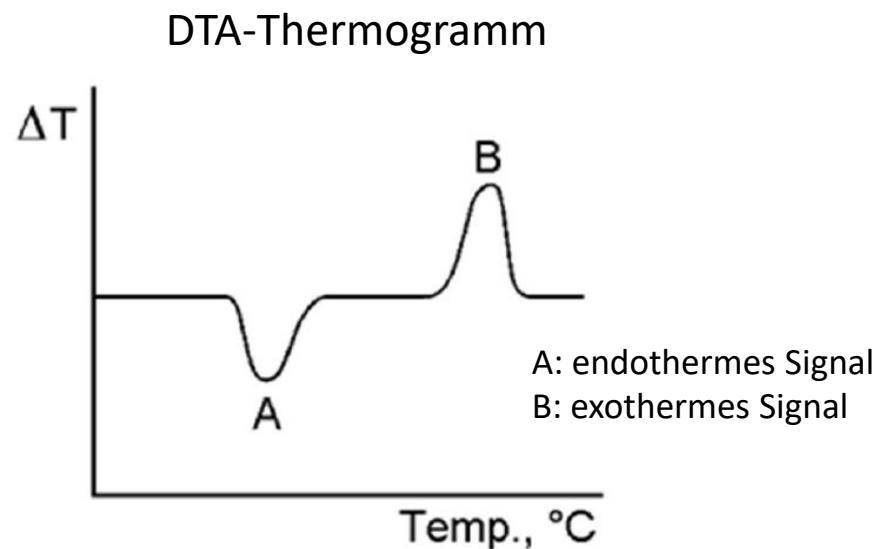
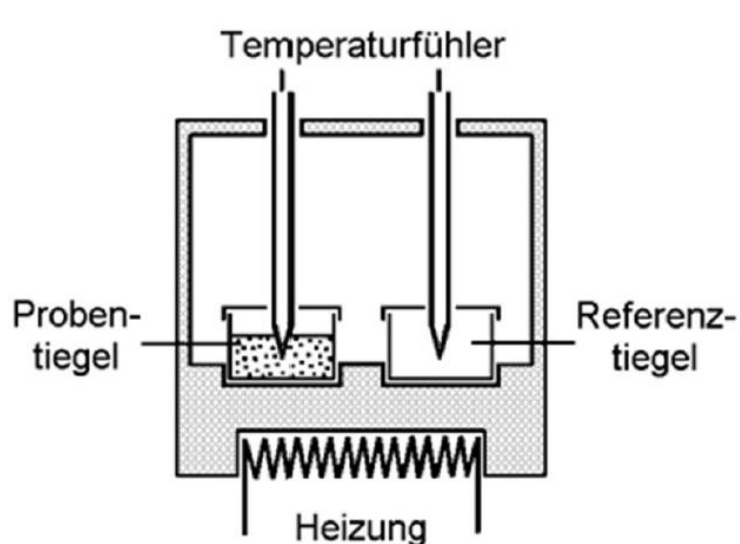
- Polymerstandards mit niedrigen PDI
- durch die Auftragung von  $\log([\eta] \cdot M)$  über den Elutionsvolumina ( $V_e$ ) wird eine universellen Kalibriergeraden aufgestellt

# Thermoanalyse

- Die Thermoanalyse ist eine kalorische Methode und befasst sich mit der Messung von Materialeigenschaften als Funktion der Temperatur.
- Wichtige Analyse für die Verarbeitung und Anwendungsmöglichkeiten von Polymeren.
- Schmelz- und Glaserweichungstemperaturen sind von der Molmasse abhängig.
- Bei Polymerblends und Blockcopolymeren hängen die thermische Eigenschaften von der Mischbarkeit der Polymere ab.



# Differentielle Thermoanalyse (DTA)



Probe und Referenz in einem Ofen

$\Delta T$  wird gemessen

Referenz zeigt innerhalb des Messbereichs keine Reaktionen

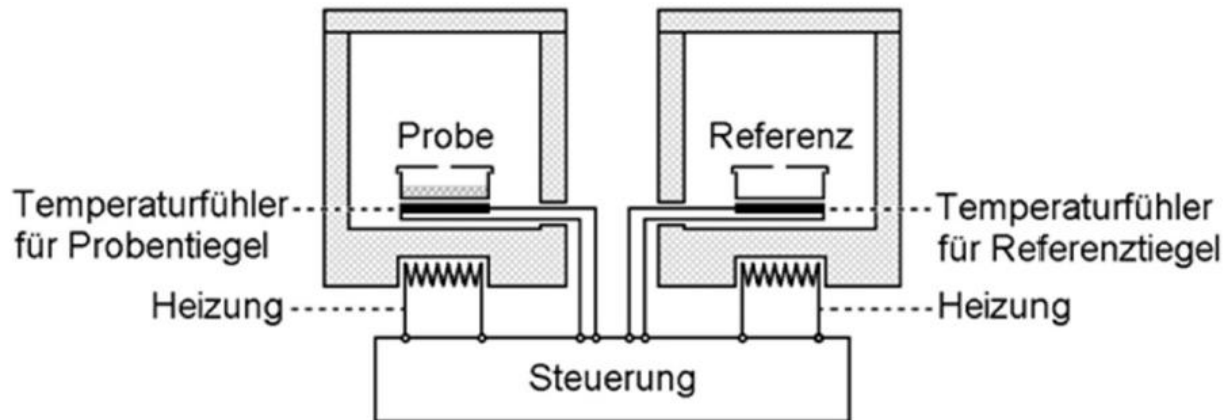
# Differential Scanning Calorimetry (DSC)

- Messung von abgegebener oder aufgenommener Wärmemenge einer Probe bei Aufheizung, Abkühlung oder einem isothermen Prozess
- Im Gegensatz zur (älteren) DTA wird bei der DSC nicht  $\Delta T$  als Messsignal verwendet, sondern die übertragene Wärmemenge  $\Delta Q$  angegeben
- zwei unterschiedliche Messprinzipien sind möglich:

**power-compensated (Leistungskompensierte) DSC**

**heat-flux (Wärmestrom) DSC**

# Power-compensated DSC

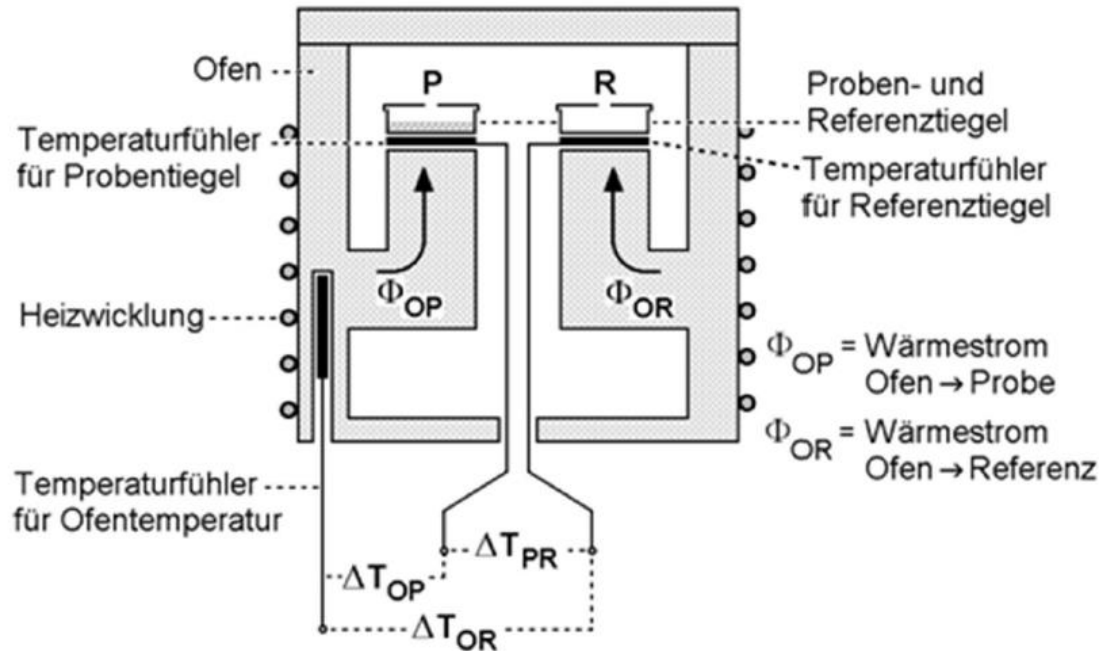


Probe und Referenz werden von zwei voneinander unabhängigen Öfen mit definierten Geschwindigkeit aufgeheizt, abgekühlt oder isotherm gehalten.

$\Delta T = 0$ , d.h. jede T-Differenz wird durch Gegenheizen ausgeglichen und die dafür benötigte Energiemenge  $\Delta Q$  liefert das Messsignal

sehr empfindlich, teuer

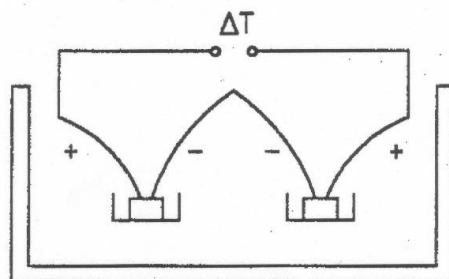
# Heat-flux DSC



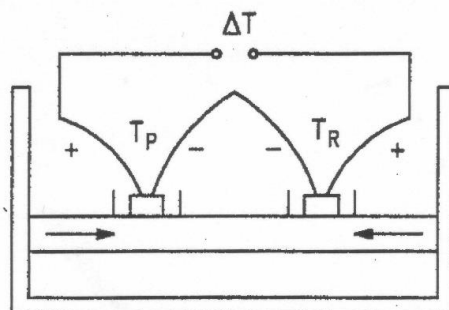
Probe und Referenz in einem Ofen auf einer Scheibe mit guter Wärmeleitfähigkeit besitzt und darunter sind die Temperatursensoren positioniert

Ofen erhitzt → die Wärme fließt durch die Probe/Referenz in die Scheibe und wird dort mittels der Sensoren detektiert, daraus wird  $\Delta Q$  zwischen Probe und Referenz ermittelt.

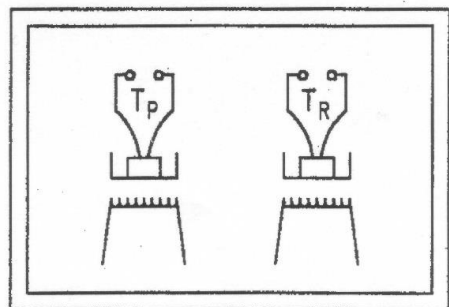
# Unterschiede: DTA - DSC



DTA Strahlungserwärmung  
 $\Delta T$



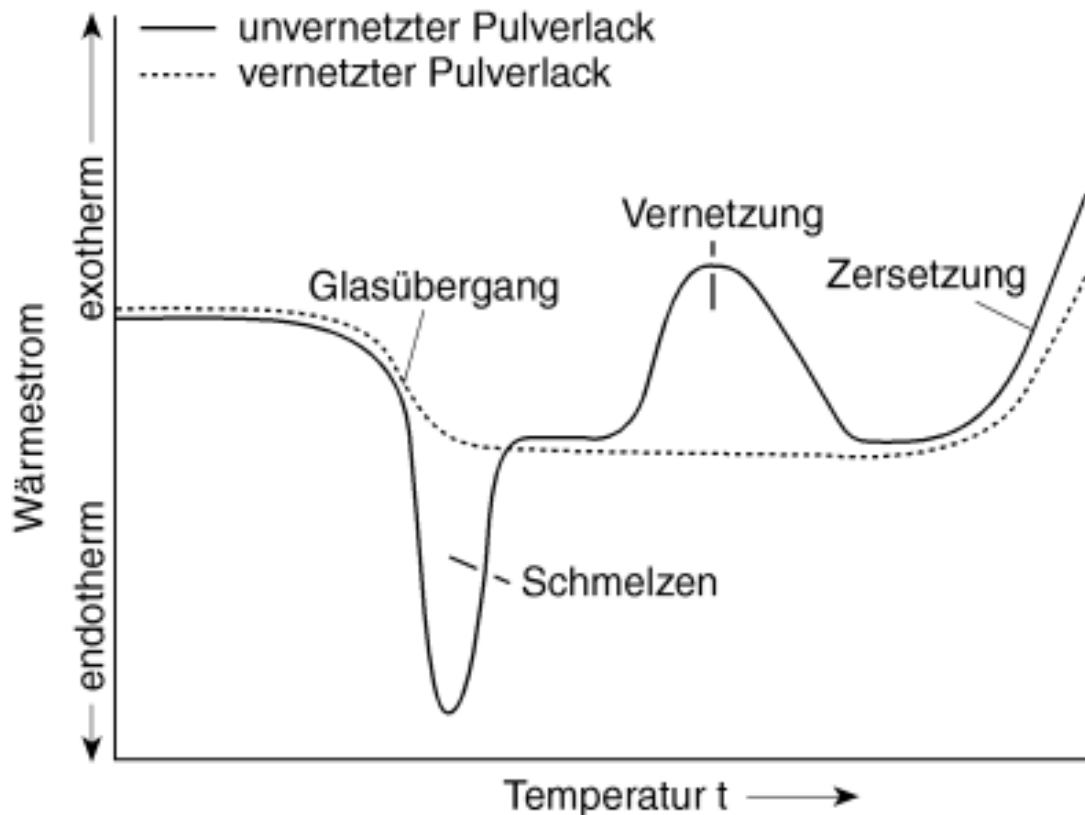
Heat-Flux-DSC  
 $\Delta T$   
 $\Delta \dot{Q} = k \cdot \Delta T$



Leistungskompensierte DSC  
(DPSC)

$\Delta \dot{Q}$

# DTA/DSC-Thermogramm



**endothermes Signal** bei:

Schmelzen  
Verdampfen  
chem. Reaktionen  
Glasübergang  
Relaxation von Spannungen

**exothermes Signal** bei:

Kristallisation  
chem. Reaktionen  
Kondensation  
Relaxation von Spannungen

# Thermogravimetrie (TG)

- Messgröße: Masse gegen Temperatur und Zeit
- Messanordnung: Präzisionswaage gekoppelt mit Ofen
- Probe wird in einem Ofen aufgeheizt oder isotherm gehalten, und die Änderung der Probenmasse wird gemessen.
- Bestimmung von Wassergehalt, Zersetzungstemperaturen und dabei auftretende Gewichtsverluste, Glührückstand etc.

Kombination mit DTA möglich

Kopplung mit MS, IR oder GC-MS, GC-IR möglich → Analyse der Zersetzungsprodukte

# Thermomechanische Analyse (TMA)

- Länge, Dicke bzw. Rückstellkräfte einer Probe werden als Funktion der Temperatur gemessen.
- Die Probe wird dabei unter Druck oder Spannung gehalten. Es werden damit Ausdehnungskoeffizienten, Schrumpfung und Erweichung erfasst.

## Dynamische TMA (DTMA)

- Probe wird einer periodischen Belastung ausgesetzt
- viskoelastisches Deformationsverhalten der Probe als Funktion der Temperatur: ermöglicht Aussagen der komplexen Moduln (Scher-Elastizitätsmodul) sowie Speicher- und Verlustmodul



# Infrarotspektroskopie (IR)

für Polymere und organische Moleküle:  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$

nahes IR:  $4000\text{-}12500\text{ cm}^{-1}$

fernes IR:  $10\text{-}650\text{ cm}^{-1}$

$$\lambda = c / \nu \quad \tilde{\nu} = 1 / \lambda = \nu / c \quad \Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

$\lambda$  ... Wellenlänge (cm)     $\nu$ ... Frequenz ( $\text{s}^{-1}$ )

$c$  ... Lichtgeschwindigkeit     $\tilde{\nu}$ ...Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )

$E$  ... Energie (J)

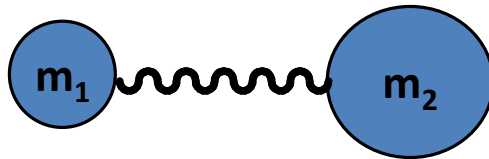
$$1\text{ J} = 6.242 \cdot 10^{18}\text{ eV} \text{ entspricht } 5.033 \cdot 10^{22}\text{ cm}^{-1}$$

$$1\text{ cm}^{-1} = 1.24 \cdot 10^{-4}\text{ eV}$$

$$\text{z.B. } 1000\text{ cm}^{-1} \quad 10.000\text{ nm} \quad 0,124\text{ eV} \quad 3 \cdot 10^{13}\text{ s}^{-1} \quad 12\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

# Infrarotspektroskopie (IR)

- Schwingungsspektrum eines Moleküls:
- mechanisches Modell (**Vereinfachung** Hooksche Feder, Harmonischer Oszillator)



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

$\nu$  = Schwingungsfrequenz                       $k$  = Kraftkonstante (Bindungsstärke)

$\mu$  = reduzierte Masse =  $m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$

- mögliche Grundschrwingungen:  $3N-5$  (lineare) und  $3N-6$  (nicht lineare Moleküle)  
     $N$  = Anzahl der Atome
- IR-Licht wird nur absorbiert, wenn das elektrische Dipolmoment des Moleküls während der Schwingung ändert!

# Schwingungsarten

- ν Valenzschwingungen (Streckschwingungen)
- δ Deformationsschwingungen (Beugeschwingungen)

„out-of-plane“ Deformationsschwingungen

Torsionsschwingungen

Gerüstschwingungen

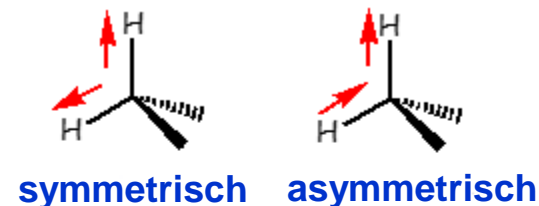
Oberschwingungen

Kombinationsschwingungen

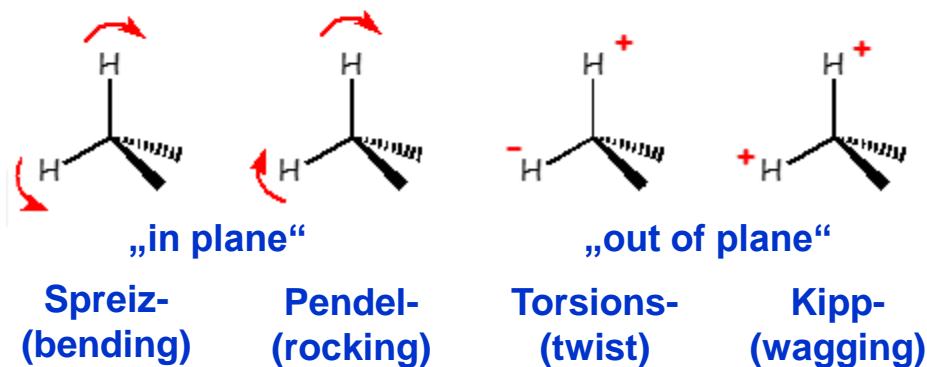
Beispiele:

$\tilde{\nu}$ (C≡C) $\approx$ 2200 cm <sup>-1</sup>	$\tilde{\nu}$ (C-H) $\approx$ 3000 cm <sup>-1</sup>
$\tilde{\nu}$ (C=C) $\approx$ 1640 cm <sup>-1</sup>	$\tilde{\nu}$ (C-D) $\approx$ 2100 cm <sup>-1</sup>
$\tilde{\nu}$ (C-C) $\approx$ 1000 cm <sup>-1</sup>	$\tilde{\nu}$ (C-Cl) $\approx$ 700 cm <sup>-1</sup>

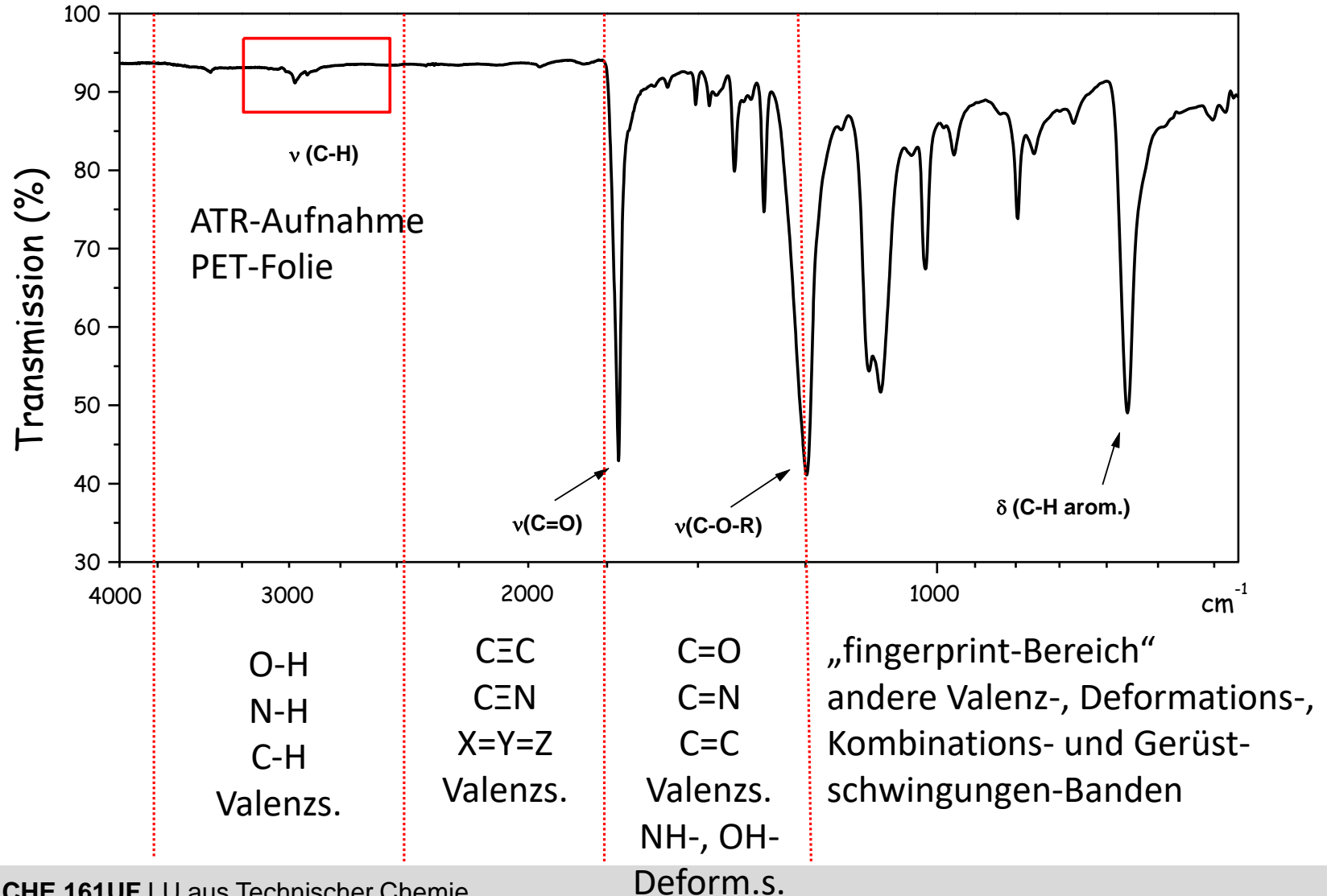
## Valenzschwingungen



## Deformationsschwingungen



# Beispiel IR-Spektroskopie



# Auswertung

## qualitativ:

Zuordnung der Schwingungsbanden, Vergleich mit Spektrendatenbanken

funktionelle Gruppen oft sehr intensiv, leicht zu identifizieren

sensitiv auf Symmetrien – ataktisch / isotaktisch / syndiotaktisch

## quantitativ:

**Lambert-Beer'sche Gesetz:**  $A = \log(I/I_0) = a \cdot c \cdot d$

A Absorption (Extinktion)                      a Absorptionskoeffizient

$I_0$  Intensität der einfallenden Strahlung      c Konzentration

I Intensität der transmittierten Strahlung      d Schichtdicke

Beispiele: cis/trans Verhältnisse in Polyalkenen, Monomerverhältnisse in Copolymeren, Kristallinität

# Probenvorbereitung

KBr-Presslinge nur bei spröden Polymeren möglich: 1-2 mg Polymer auf 100-200 mg KBr, gut vermischen, pressen, durch kalten Fluss entstehen durchsichtige Pastillen.

Polymerlösungen vermessen (meist schlechte Löslichkeit und Banden durch das Lösungsmittel)

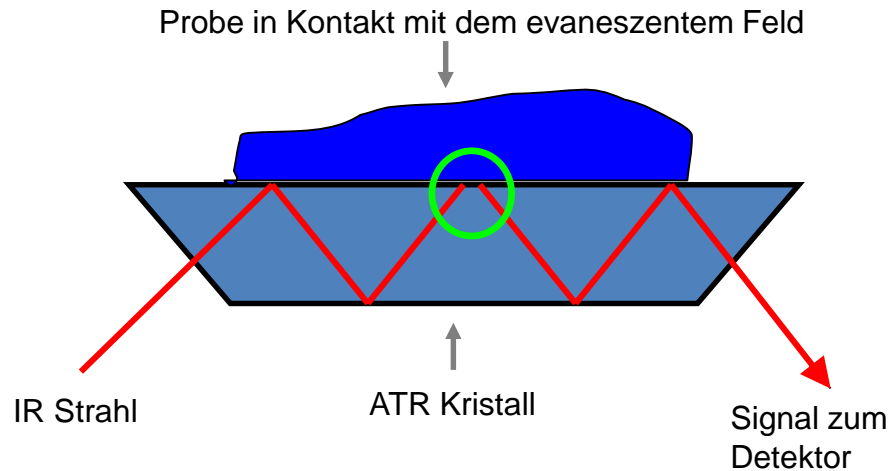
dünne Folien und Schichten aus Polymerlösungen:

durch langsames Ausfällen

durch Spincoaten

Thermoplaste: zu dünnen Folien pressen: bei hohem p, hoher T zwischen polierten Metallplatten in Heizpresse: Schichtdicke = 5-200  $\mu\text{m}$

# Abgeschwächte TotalReflexion (ATR)



Trifft ein Lichtstrahl in einem Medium mit hohem Brechungsindex in einem bestimmten Winkel auf ein optisch dünneres Medium tritt Totalreflexion ein.

Ein Teil des Lichts dringt in die oberflächennahen Bereiche der Probe ein und wird erst dann reflektiert.

Oberflächenanalyse: Eindringtiefe einige  $\mu\text{m}$

KRS-5, Ge, AgCl als Medium mit hohem Brechungsindex

Probe wird auf den Kristall gepresst

# Übungsablauf

## Eingangskolloquium

## Übungsaufgabe

- Probenidentifizierung: unbekannte Polymerproben
- Beurteilung nach: Aussehen, Löslichkeit, Dichte, Flammprobe, Glühtest, Beilsteinprobe

## Daten werden zugesendet

- ATR-IR-Spektren
- Thermoanalyse (an ausgewählten Proben)
- GPC (an ausgewählten Proben)

## Protokoll, Nachbesprechung

**Betreuerin:** Petra Hofstadler (E-Mail: [petra.hofstadler@tugraz.at](mailto:petra.hofstadler@tugraz.at))