

Statische Lichtstreuung

1. Aufgabenstellung

Ermitteln Sie die massenmittlere Molmasse M_w , das z-Mittel des Trägheitsradius $\langle r^2 \rangle_z$ und den zweiten Virialkoeffizienten A_2 eines Polystyrolstandards über ein ZIMM-Diagramm! Alle rechnerischen Zwischenschritte sind übersichtlich anzugeben.

2. Motivation

Die Analytik von Polymeren erfordert, durch deren hohe Molmassen und ihre Uneinheitlichkeit, andere Analyseverfahren als die für kleine organische Moleküle. Neben bekannten Analysemethoden wie NMR- und Schwingungsspektroskopie werden Methoden benötigt, mit denen Aussagen über die Molmassenverteilung, Lösungszustand und Molekülgeometrie zugänglich sind. Durch die statische Lichtstreuung in verdünnten Lösungen können Informationen über Molmassenverteilung (M_w), Moleküldimension ($\langle r^2 \rangle_z$) und die Wechselwirkungen des Polymers mit dem Lösemittel (A_2) gewonnen werden.

3. Grundlagen

Die Streuung von sichtbarem Licht an kleinen Teilchen oder Partikeln ist die Ursache für zahlreiche Naturereignisse, wie Himmelblau und Abendrot (RAYLEIGH-Streuung) oder der sichtbare Laserlichtkegel in Dunst oder Nebel (durch MIE-Streuung an kleinen Partikeln und TYNDALL-Effekt). Die Streustrahlung entsteht durch induzierte Dipolmomente von Atomen und Molekülen, deren Valenzelektronen durch elektromagnetische Wellen (Licht) zum Schwingen angeregt werden.^[1,2] Die Valenzelektronen schwingen mit der Frequenz des eingestrahlteten Lichtes und bilden somit den Ausgangspunkt für Streustrahlung. In Analogie zum Stoß unterscheidet man elastische und inelastische Streuprozesse. Bei elastischen Streuprozessen findet keine Änderung der inneren Energie statt. In ruhenden Systemen führt dies zu kohärenter elastischer Streuung, bei der einlaufende und gestreute Wellen die gleiche Frequenz besitzen. Kohärent elastisch gestreute Wellen können interferieren. Bewegt sich das Streuzentrum, findet aufgrund des Doppler-Effektes eine Frequenzverschiebung statt und die Streuung wird als inkohärent elastisch bezeichnet. Bei inelastischen Streuprozessen ändert sich die innere Energie des streuenden Atoms oder Moleküls.^[1,2] Beispiele dafür sind die Ionisierung leichter Atome durch energiereiche Strahlung (COMPTON-Effekt)^[3] oder die Änderung der Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen durch Raman-Streuung. Inelastische Streuprozesse sind dabei stets inkohärent. Die Analyse des gestreuten Lichtes ermöglicht es,

Aussagen über charakteristischen Größen von Polymeren zu treffen. Im Folgenden soll nur elastisch gestreutes Licht eine Rolle spielen.

Um Polymere durch Lichtstreuung charakterisieren zu können, müssen diese als einzelne Moleküle vorliegen, um Interferenzeinflüsse oder falsches Abschätzen der Molmassen durch Verschlaufungen zu vermeiden. Dies gilt für eine verdünnte Polymerlösung. Im Lichtstreuexperiment misst man die Intensität des gestreuten Lichtes über alle Frequenzen gemittelt. Dies geschieht in einem Zeitintervall, das größer als die charakteristische Zeitskala für Molekülbewegungen ist. Zerlegt man die zu untersuchende verdünnte Lösung in Elementarvolumina ($V \ll \lambda^3$), mitteln sich inkohärente Streuanteile aus, da zu jedem Teilchen, das sich in eine Richtung bewegt, ein Teilchen mit genau der entgegengesetzten Bewegung gefunden werden kann. Somit betrachtet man nur die kohärente elastische Streustrahlung des Elementarvolumens. Im Gesamtvolumen der Lösung könnte sich damit durch Interferenz die gesamte Streustrahlung auslöschen. Durch die BROWNSche Molekularbewegung entstehen Dichte- und Konzentrationsschwankungen innerhalb der Elementarvolumina. Streulicht das durch diese Schwankungen entsteht wird nicht durch Interferenz gelöscht und kann daher detektiert werden. In polymeren Lösungen wird der überwiegende Anteil der Streustrahlung durch Konzentrationsschwankungen verursacht, da die Dichteschwankungen von Lösung und Lösemittel in etwa gleich sind.^[1]

Streustrahlung wird als Kugelwelle in alle Raumrichtungen ausgesandt. Deren Intensität nimmt allerdings mit zunehmender Entfernung vom Streuzentrum ab. Daher spielt die Entfernung des Detektors vom Streuzentrum eine wesentliche Rolle für die Messung und die Vergleichbarkeit verschiedener Messungen. Im Lichtstreuexperiment wird daher das sogenannte Rayleigh-Verhältnis R_θ , mit:

$$R_\theta = \frac{I(\theta)r^2}{I_0V_0}$$

$I(\theta)$ Intensität der Streustrahlung bei Winkel θ

I_0 Intensität der Eingangsstrahlung

r Abstand zwischen Detektor und Streuvolumen

V_0 vom Detektor erfasstes Streuvolumen

gemessen.^[1,2] Durch diese Beziehung werden die Messwerte vom Messaufbau unabhängig und dadurch mit Ergebnissen anderer Messungen vergleichbar. Das Rayleigh-Verhältnis für die Streuung an Makromolekülen setzt sich aus der Differenz der Rayleigh-Verhältnisse aus Gesamtlösung und Lösemittel zusammen. Für die Berechnung von R_θ gilt weiterhin:

$$\frac{Kc_p}{R_\theta} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial c_p} \right)_T$$

Mit der optischen Konstante

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{\delta n}{\delta c_P} \right)^2$$

c_P Polymerkonzentration n_0 Brechungsindex des Lösemittels

$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial c_P} \right)_T$ Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes einer Polymerlösung

$\left(\frac{\partial n}{\partial c_P} \right)$ Brechungsindexinkrement

Durch die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes wird letztlich die Beziehung zur Molmasse und der Virialkoeffizienten hergestellt.^[1,2] Bricht man die Virialentwicklung nach dem zweiten Glied ab (dieses ist viel größer als die Folgenden) und berücksichtigt die Dispersität der Molmasse erhält man:

$$\frac{K c_P}{R_\theta} = \frac{1}{M_W} + 2A_2 c_P$$

Die optische Konstante K fasst die optischen Parameter des Systems zusammen und ist abhängig vom Brechungsindexinkrement. Dieses gibt den Unterschied zwischen der Brechzahl des Lösemittels und des gelösten Polymers an. Stimmen die Brechzahlen überein, spricht man von einem isorefraktiven Lösemittel und es kann keine Streustrahlung gemessen werden.^[1]

Entscheidend für die Analyse der Streuprozesse sind die Verhältnisse zwischen der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes (λ) und der charakteristischen Dimension D der streuenden Moleküle. Ist der Durchmesser kleiner als $\lambda/20$ besitzt das Teilchen nur ein Streuzentrum, d.h. es tritt keine intramolekulare Interferenz auf und die Intensität des Streulichtes ist unabhängig vom Beobachtungswinkel. Bei Polymeren mit mehreren Streuzentren ($D > \lambda/20, M_W > 10^6 \text{ g/mol}$) hängt die Intensität des Streulichtes vom Beobachtungswinkel ab.^[1,2] Da durch die unterschiedlichen optischen Weglängen des Lichtes von der Lichtquelle über die Streuzentren zum Detektor ein Gangunterschied entsteht (siehe Abbildung 1), können die Lichtwellen intramolekular (destruktiv) interferieren. Der Gangunterschied nimmt mit zunehmenden Beobachtungswinkel zu.

Die Streuung an Makromolekülen die intramolekulare Interferenz aufweisen wird auch als DEBYE-Streuung bezeichnet.^[1] Um die Schwächung der Streuintensität durch Interferenz zu berücksichtigen, wird ein Formfaktor $P(\theta)$ eingeführt. Dieser berücksichtigt das Verhältnis der Intensität bei einem Streuwinkel $\theta = 0$.

Die Streugleichung wird um den Formfaktor erweitert:

$$\frac{K c_P}{R_\theta} = \frac{1}{M_W P(\theta)} + 2A_2 c_P$$

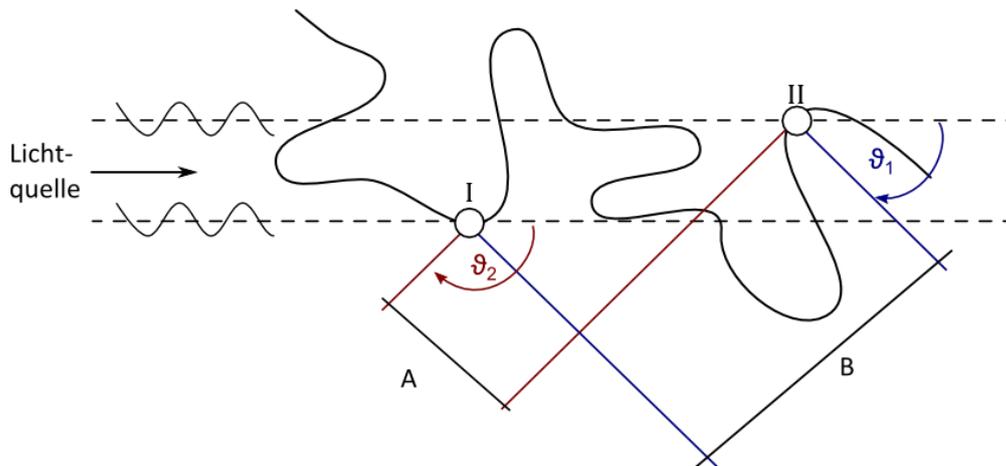


Abbildung 1: Intramolekulare Streuung bei großen Makromolekülen ($M_w > 10^6$ g/mol). Die optische Weglänge von der Lichtquelle über die Streuzentren I und II zu den Detektoren in Position A bzw. B sind unterschiedlich lang (rot über I und II, bzw. blau über I und II). Der daraus entstehende Gangunterschied der Lichtwelle führt zur (destruktiven) Interferenz wodurch sich $I_s(A)$ und $I_s(B)$ unterscheiden.

Nach Auflösen des Formfaktors nach DEBYE und Reihenentwicklung ergibt sich:

$$P(\theta) = 1 - \frac{1}{3} q^2 \langle r^2 \rangle$$

Mit: $\langle r^2 \rangle$ mittlerer Trägheitsradius
 q Betrag des Streuvektors $q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin(\theta/2)$

Mit diesem Ausdruck für $P(\theta)$ und der Berücksichtigung der Dispersität von Makromolekülen, erhält man schließlich die Streugleichung:

$$\frac{Kc_p}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle r^2 \rangle_z \sin^2(\theta/2) \right] + 2A_2c_p$$

Die für den Polymerchemiker relevanten Größen M_w , A_2 und $\langle r^2 \rangle_z$ hängen nach dieser Gleichung von θ und c_p ab. Eine Extrapolation $\theta \rightarrow 0$ (entspricht einem Interferenzfreien System) und $c_p \rightarrow 0$ (entspricht der Streuintensität eines wechselwirkungsfreien Systems) liefert M_w . Diese doppelte Extrapolation wird üblicherweise grafisch ausgeführt. Die gebräuchlichste Variante ist das ZIMM-Diagramm. Zusätzlich zur Molmasse kann aus dem Anstieg der Extrapolation $\theta \rightarrow 0$ der 2. Virialkoeffizient und aus dem Anstieg $c_p \rightarrow 0$ das z-Mittel des Trägheitsradius gewonnen werden.

4. Versuchsdurchführung

Die Streuintensität der Probenlösungen sowie des Lösungsmittels werden mit dem Lichtstreugerät SOFICA gemessen. Eine zylindrische Küvette, in der sich die zu untersuchende Lösung befindet, wird mit dem Primärlicht durchstrahlt. Mit einem lichtempfindlichen Detektor, der sich im festen Abstand um die Küvette bewegt, wird bei ausgewählten Streuwinkeln die Intensität des Streulichtes gemessen. Wegen der Wechselwirkungseinflüsse und der intramolekularen Interferenz muss die Winkelabhängigkeit ($\theta = 30^\circ - 145^\circ$) einer Konzentrationsreihe (1 - 5 g/l) gemessen werden. Um die reduzierte Streuintensität ohne absolute Intensitätsmessung in physikalisch sinnvollen Einheiten zu bestimmen, bedient man sich eines Streustandards in Form von staubfreien Toluol. Die reduzierte Streuintensität von hochreinem Toluol ist bei entsprechenden Wellenlängen vermessen worden und als RAYLEIGH-Verhältnis tabelliert. Das Lichtstreugerät wird nun zuerst mit Hilfe des Toluolstandards nach Anweisungen der Software kalibriert.

Die Streuintensität von großen Partikeln ist besonders bei kleinen Streuwinkeln sehr groß, die für die auszuführenden Extrapolationen besonders interessant sind. Die Reinigung der Lichtstreulösungen von Staub und anderen mechanischen Verunreinigungen ist deshalb notwendig, um tatsächlich das Streuverhalten der Makromoleküle zu messen. Das Reinigungsproblem ist in vielen Fällen schwer zu lösen, da Verunreinigungen und Probe oft von gleicher Größenordnung sind und schwer zu entscheiden ist, ob z.B. Staubpartikel oder große Polymerpartikel vorliegen. Die Reinigung kann durch Filtrieren (Membranfilter, Glasfritten mit einer an das Messproblem angepassten Porengröße) oder Zentrifugieren erfolgen. Die Lösungen für diesen Versuch wurden durch einen Spritzenfilter mit einer $0,22 \mu\text{m}$ PTFE Membran filtriert. Durch die Reinigungsprozeduren kann die Zusammensetzung der zu messenden Probe geändert werden, so dass in problematischen Fällen auch von der Vorgehensweise abhängige Resultate erhalten werden.

Es ist stets zu bedenken, dass die gemessenen Werte nur für die in der Lösung enthaltenen Makromoleküle charakteristisch sind! Besonders bei gekrümmten Winkelabhängigkeiten ist eine kritische Diskussion der Messwerte zu empfehlen, um eventuelle Einflüsse von Verunreinigungen zu erkennen. Für die Messung wird weiterhin das Brechungsindexinkrement der Polymerlösung benötigt.

Um dieses zu bestimmen, wird zunächst eine zweigeteilte Küvette auf beiden Seiten mit staubfreiem Lösungsmittel befüllt und eine Referenzmessung im Brechungsindexinkrementmesssystem durchgeführt. Anschließend wird eine Seite nacheinander mit den unterschiedlich verdünnten Polymerlösungen befüllt und über den gleichen Konzentrationsbereich gemessen wie bei der statischen Lichtstreuung.

5. Auswertung

Kennwerte für Polystyrol PS 70 in Toluol

$$n_A \quad 1,49406$$

$$\lambda_0 \quad 633 \text{ nm}$$

Die Messwerte werden in Form des reduzierten Rayleigh-Verhältnisses ausgegeben:

$$R_\theta(\theta, c_P) = \frac{I_{\text{Lösung},\theta} - I_{\text{Lösungsmittel},\theta}}{I_{0,\theta}} \cdot I_{\text{abs}}$$

I_{abs} absolute Streuintensität des Standarts

Es wird $\frac{Kc_P}{R_\theta(\theta, c_P)}$ als Funktion von $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + kc_P$ aufgetragen. Dabei ist k ein Skalierungsfaktor der so zu wählen ist, dass kc_P maximal Werte zwischen 0,5 und 1 annimmt (bei einer Auftragung in g/cm^3 entspricht das 50 - 100 g/cm^3). Nach der Berechnung von K können die zur Auftragung benötigten Größen in einer Tabelle zusammengestellt und im Diagramm eingetragen werden. Es werden die Punkte verbunden, die bei gleicher Konzentration bzw. gleichem Winkel gemessen wurden. Im Idealfall entsprechen diese Verbindungskurven Geraden und stehen für die Winkelabhängigkeit der reziproken Streuintensität bei konstanter Konzentration bzw. die Konzentrationsabhängigkeit bei konstantem Streuwinkel. Die Extrapolationskurve auf $c_P \rightarrow 0$ erhält man, wenn man die Kurven konstanter Winkel über den Punkt der niedrigsten Konzentration hinaus verlängert. Der zu $c_P = 0$ und $\theta = 30^\circ$ gehörende Wert ist der Verlängerung bei $\sin^2(30/2) = 0,067$ zu entnehmen. Analog ergeben sich für alle Winkel die $\frac{Kc_P}{R_\theta(\theta, c_P)}$ - Werte, deren Verbindung die Extrapolationskurve auf $c_P = 0$ ist. Verlängert man die Kurven gleicher Konzentration über den kleinsten Beobachtungswinkel (30°) hinaus, ist beim Abszissenwert kc_P der bei $\theta = 0^\circ$ und zu c_P gehörende $\frac{Kc_P}{R_\theta(\theta, c_P)}$ -Wert zu entnehmen. Die Verbindung aller auf diese Weise erhaltenen Punkte ist die gesuchte Extrapolationskurve für $c_P = 0$.

Aus der Streugleichung ergibt sich demnach:

$$\lim_{\substack{\theta \rightarrow 0 \\ c_P \rightarrow 0}} \frac{Kc_P}{R_\theta(\theta, c_P)} = \frac{1}{M_W}$$

Der Schnittpunkt der beiden Extrapolationskurven mit der Ordinate ergibt als Achsenabschnitt $1/M_W$. Aus dem Anstieg der Kurve $c_P = 0$ kann das z-Mittel des Trägheitsradius $\langle r^2 \rangle_z$ und aus dem Anstieg der Kurve $\theta = 0^\circ$ der 2. Virialkoeffizient A_2 berechnet werden.

6. Fragen

- Welche charakteristischen Größen können über statische Lichtstreuung ermittelt werden?
- Welche anderen Streumethoden gibt es? Welche Strahlung wird gestreut?
- Wo liegen die Grenzen der Lichtstreuung?
- Erläutern Sie den apparativen Aufbau eines Lichtstreuexperimentes!
- Was ist der Unterschied zwischen einer Absolut- und einer Relativmethode? Wo ordnen Sie die SLS ein?

7. Literatur

- [1] K.-F. Arndt, G. Müller, *Polymercharakterisierung - ein Lehrbuch*, Carl Hanser Verlag, **1996**.
- [2] P. C. Hiemez, T. P. Lodge, *Polymer Chemistry*, Taylor & Francis Group, **2007**.
- [3] A. H. Compton *Phys. Rev.*, **1923**, 21, 483-502.
- B. Tieke, *Makromolekulare Chemie – Eine Einführung*, Wiley-VCH, **2005**.