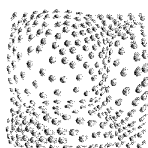


Rheologische Methoden zur Bestimmung der Molmasse und Molmassenverteilung

Rheological Methods for Determining Molecular Weight and Molecular Weight Distribution

H. Braun,
A. Eckstein,
K. Fuchs und
Chr. Friedrich*)



1 Einleitung

Die Bestimmung molekularer Größen von Polymeren wie z. B. deren Molmasse oder Molmassenverteilung (MMV) ist eine wichtige Aufgabe der Polymeranalytik. Diese Größen haben auch für das Verständnis einer Reihe von Verarbeitungsprozessen große Bedeutung. Die Molmasse ist nicht direkt bestimmbar, sondern wird über Messung anderer physikalischer Größen erhalten, die mit der Molmasse korrelieren. Die in Tabelle 1 gegebene Aufstellung nennt einige dieser physikalischen Größen und deren Abhängigkeit von der Molmasse für lineare Makromoleküle.

Da in der Regel Molmassenverteilungen vorliegen, entsprechen die in Tabelle 1 genannten Molmassen unterschiedlichen Mitteln der Verteilung. Für die Bestimmung der gesamten Molmassenverteilung muß man das zu untersuchende Polymer nach einzelnen Fraktionen trennen. Am weitesten verbreitet ist in diesem Zusammenhang die Gelpermeations-Chromatographie (GPC), bei der eine verdünnte Lösung des zu untersuchenden Polymers über eine Säule mit definierter Porenverteilung geschickt wird. Die Trennung erfolgt nach dem hydrodynamischen Volumen des Polymerknäuels. Die Charakterisierung der Molmassen der einzelnen Fraktionen, die entsprechend der Verweildauer in den Poren zu unterschiedlichen Zeiten eluiert werden, erfolgt meist durch Lichtstreuung oder Lösungsviskositätsbestimmung. Die Menge an eluiertem Polymer wird durch Konzentrationsmessung über den Brechungsindex gemessen. Verfügt die Anlage über keinen Sensor zur Absolutbestimmung der Molmasse, so muß mittels Eichpolymeren kalibriert werden.

Nahezu alle Verfahren zur Molmassenbestimmung setzen Löslichkeit voraus. Das stellt für eine Reihe von Polymeren eine wesentliche Einschränkung dar. In diesem Zusammenhang darf der umwelttechnische

1 Introduction

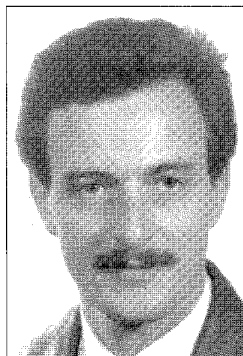
Determining polymer molecular parameters such as molecular weight and molecular weight distribution (MWD) is an important part of polymer analysis. These parameters are extremely significant in understanding a wide variety of processing operations. The molecular weight is not determined directly, but instead is deduced from other measurable physical parameters that correlate with it. Table 1 lists some physical quantities related to molecular weight and shows the functional dependence for the case of linear macromolecules.

Because there is generally a distribution of molecular weights for any given polymer, the molecular weights shown in Table 1 correspond to different mean values of the molecular weight distribution. In order to determine the general molecular weight distribution, one must fractionate the polymer. The most widely used method is gel permeation chromatography (GPC), in which a dilute solution of the polymer is pumped across a column with a defined distribution in porosity. The polymer is separated based on the hydrodynamic volume of the polymer coils. The molecular weight of the individual fractions (which have different elution times corresponding to their residence time in the pores) is usually characterized via light scattering or solution viscosity measurements. The amount of eluted polymer is determined by measuring the concentration by means of the refractive index. If the available equipment is not equipped with a sensor to determine absolute molecular weight, then standard polymers are used to calibrate the instrument.

Nearly all methods for determining molecular weight require that the polymer be soluble. This is a considerable challenge in the case of a whole series of polymers. In addition, one shouldn't forget the disadvantages to the environment of using solvents. Many of the methods mentioned are costly in terms of both equipment and operation. These considerations have led us to examine the relationship between polymer melt properties and polymer molecular weight. As shown in Table 1, such techniques, which we term rheological methods, have very high sensitivity for determining the higher molecular weight fraction, which are usually of greater significance for industrial processing problems [1]. The elastic properties, as represented by the first coefficient of the normal stress difference, actually correlate to the molecular weight raised to approximately the 7th power. Only in recent years have these methods for polymer characterization been established. This has been made possible, on the one hand, by the considerable progress in developing theoretical relationships

Dr. Hartmut Braun

- geb. 1959
- Physikstudium an der TU Dresden
- 1990 Promotionsarbeit zur Rheologie am Institut für Mechanik der Akademie der Wissenschaften in Chemnitz
- Nach 3jähriger wissenschaftlicher Projektarbeit am Freiburger Materialforschungszentrum 1993 Beginn der Industrietätigkeit beim Gerätehersteller HAAKE.
- Heute als Entwicklungsleiter Rheologie beschäftigt.
- born in 1959
- studied physics at the Technical University, Dresden
- In 1990 he completed his doctoral work in rheology at the Institute of Mechanics at the Academy of Sciences in Chemnitz
- After three years as a staff scientist at the Freiburg Materials Research Center, in 1993 Braun accepted a position with HAAKE, manufacturer of rheological instruments.
- Today he is a development leader in rheology at HAAKE.



*) Institut für Makromolekulare Chemie,
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., Germany

Tabelle 3:
Vergleich der
Charakterisierungsmethoden
GPC und Rheologie für die
Reinkomponenten und das
Blend M4.

Table 3:
Comparison of GPC and
rheological characterization
methods for determining the
molecular weight and MWD
of the pure components and
blend M4.

	PMMA 45			PMMA 150		
	M_w	M_n	M_w/M_n	M_w	M_n	M_w/M_n
GPC der Einzelkomponenten SEC of the individual components	45000	44000	1.03	155000	144500	1.08
rheol. MMV der Einzelkomponenten rheological MWD of the individual components	44000	40000	1.1	156000	148000	1.03
rheol. MMV der Komponenten im Blend rheological MWD of the components in the blend	46100	44800	1.03	118000	115000	1.03
eingewogene Blendzusammen- setzung as-weighed blend composition	60%			40%		
Rheol. Analyse der Blend- zusammensetzung rheological analysis of the blend composition	59.3%			40.7%		

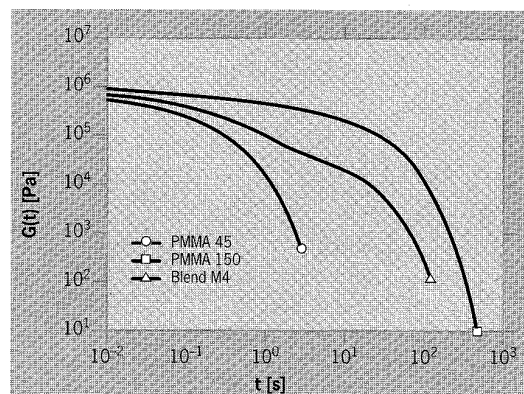


Fig. 6:
Relaxationsfunktionen $G(t)$ für PMMA45 und PMMA150
sowie das Blend M4

Fig.6.
Relaxation function $G(t)$ for PMMA45, PMMA150,
and the blend M4

Integriert man die Gleichung (8) mit dem Integralkern ausgewählt werden (siehe dazu auch [15]) und c) der Parameter K_4 der Gleichung (8) bekannt sein. Bei der numerischen Lösung der Aufgabe handelt es sich um ein sogenanntes schlechtgestelltes Problem ('ill-posed problem'), das zuverlässig mit der mathematischen Methode der nichtlinearen Regularisierung [3] gelöst werden kann. Analytische Lösungen sind nur unter vereinfachenden Annahmen möglich [1], [13], [16].

4.3 Beispiel für die Berechnung der MMV

Betrachtet werden 1.) zwei engverteilte, anionisch polymerisierte Polymethylmethacrylate (PMMA 45 und PMMA 150) und 2.) ein bimodales PMMA-Blend bestehend aus 60 % PMMA 45 und 40 % PMMA 150 (Mischung M4). Alle Berechnungen wurden mit dem MS WINDOWS-Programmpaket PolySoft [5] durchgeführt. Auf einem 486er PC (50 MHz, 16MB RAM) betrug die Bearbeitungszeit (incl. Benutzer-Dialoge) von den Rohdaten (Masterkurven) bis zu den dargestellten Verteilungen ca. 45 min, wobei etwa 1/3 der Zeit auf die Umrechnung der Oszillationsdaten in die Relaxationsfunktion (via Relaxationszeitspektrum) und 2/3 auf die eigentliche Berechnung der Molmassenverteilung entfielen. Die Dauer der Berechnung

a manner analogous to the scaling relationship for the terminal relaxation time of Equation (2b) (see Equation 8). Because this relationship must be known for the polymers being studied, the rheological method is only a relative technique for determining the molecular weight distribution. The calibration difficulty is magnified because the factor K_4 also depends on the polymer's tacticity [6].

To determine $P(M)$, one must (a) know the relaxation function (via measurement or calculation from H – see Fig. 6), (b) the integral kernel must be selected (see [15]), and (c) the parameter K_4 from Equation (8) must be known. The numerical solution of this problem is known as the so-called "ill-posed problem"; it is, however, solvable using the mathematical method of non-linear regularization [3]. Analytical solutions are only possible when certain simplifying assumptions are made [1], [13], [16].

4.3 Example for Calculating the MWD

The materials consisted of 1.) two narrowly distributed, anionically polymerized polymethylmethacrylates (PMMA45 and PMMA150) and 2.) a bimodal PMMA blend consisting of 60% PMMA45 and 40% PMMA150 (mixture M4). All calculations were conducted with the MS WINDOWS PolySoft program [5]. Using a 50 MHz 486PC with 16 MB RAM, the calculation time, including user inputs, from raw data (mastercurves) to a predicted distribution was approximately 45 minutes. Approximately 1/3 of this time was spent reducing the dynamic data into a relaxation function (via a relaxation spectrum), while the other 2/3 was devoted to calculating the molecular weight distribution. The length of the calculation naturally depends on the selected number of given points and can be optimized for specific applications.

Because the method described is solely applicable to polymers capable of entangling, in the plateau region only data up to a threshold frequency are considered; this frequency corresponds to three times the entanglement molecular weight. For the reference temperature selected (190 °C) this frequency was 900 Hz. Cutting off the data in the plateau region should help eliminate the consideration of irrelevant internal chain relaxations when calculating the molecular weight. Fig. 7 shows the calculated molecular weight distributions using the described rheological methods for the three PMMA samples. Table 3 provides a comparison of the data with that obtained by SEC measurements. One can apparently obtain

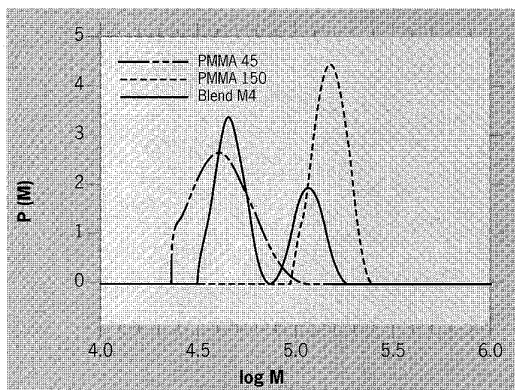


Fig. 7:
Molmassenverteilungen für PMMA45 und PMMA150 sowie das Blend M4 entsprechend der rheologischen Methode

Fig. 7.
Molecular weight distribution for PMMA45, PMMA150, and the blend M4 determined via rheological methods.

ist natürlich von der gewählten Stützstellenanzahl abhängig und kann für bestimmte Anwendungsfälle optimiert werden.

Da die Methode ausschließlich für verschlaufungs-fähige Polymerketten gilt, wurden im Plateaubereich nur die Daten bis zu einer Frequenz berücksichtigt, die der dreifachen Verschlaufungsmolmasse entspricht. Bei der betrachteten Referenztemperatur von 190 °C sind das etwa 900 Hz. Das Abschneiden im Plateaubereich soll helfen, irrelevante ketteninterne Beiträge des Relaxationszeitspektrums zur Molmasse zu eliminieren. Abb. 7 zeigt die mittels der beschriebenen rheologischen Methode berechneten Molmassenverteilungen für die drei PMMA-Proben. In Tabelle 3 ist der Vergleich zu den aus der GPC erhaltenen Daten gegeben. Es zeigt sich, daß man mit rheologischen Methoden zu sehr guten Ergebnissen bei der Bestimmung der Molmassenverteilung, zumindest für bestimmte Polymere, kommen kann.

5 Ausblick

Um die Rheologie zukünftig noch stärker als analytisches Werkzeug zur Molmassenbestimmung von Polymeren nutzen zu können, müssen noch eine Reihe von Problemen gelöst werden. Dazu gehört, daß mehr experimentelle Daten über das rheologische Mischungsverhalten verschiedenster Polymere zur Verfügung stehen. Die Analyse dieser Daten sollte es erlauben, die Gültigkeit von Gleichung (6) im Zusammenhang mit bestimmten Integralkernen zu überprüfen. Damit verbunden ist die Frage, inwieweit die vorliegenden Ergebnisse auf andere Polymersysteme, auch mit breiten Verteilungen, übertragen werden können. Noch effizientere numerische Methoden werden ebenfalls benötigt.

Trotz dieser noch ungelösten Probleme ist jetzt ein Stand erreicht, der die rheologische Methode zur Molmassenbestimmung, zumindest für bestimmte Polymergruppen, anwendungsreif erscheinen läßt.



very good results by using rheological methods to determine molecular weight distribution, at least for certain types of polymers.

5 Conclusion

In order to improve the use of rheology as an analytical method for determining the molecular weight distribution of polymers, a series of problems must be solved. Progress is needed to increase availability of experimental data on the rheological behavior of various polymer mixtures. Analysis of such data should make it possible to test the validity of Equation (6) in conjunction with specific integral kernels. Another related question is the applicability of the data shown here for other polymer systems, particularly those with wider distributions. Another need is for yet more efficient numerical analysis methods.

Despite the unsolved problems, we now have a proven example showing that rheological techniques are ready for application in determining molecular weight distributions, at least for certain types of polymers.



- [1] Mead, D.W.: J. Rheol. 38 (1994) 1797
- [2] Tsenoglou, C.: Macromolecules 24 (1991) 1762
- [3] Weese, J.: Comput. Phys. Commun. 69 (1992) 69
- [4] Gordon, G.V.; Shaw, M.T.: Computer Programs for Rheologists, Carl Hanser Verlag, München (1994). S. 72 ff
- [5] Programm „PolySoft“, Gebrüder HAAKE GmbH, 1996
- [6] Fuchs, K.; Weese, J.; Friedrich, Chr.: Macromolecules, eingereicht
- [7] Eckstein, A., et al.: J. Polym. Sci. Polym. Phys., eingereicht
- [8] Mills, N.J.: Europ. Polym. J. 5 (1969) 675
- [9] Agarwal, P.K.: Macromolecules 12 (1979) 342
- [10] Friedrich, Chr.; Schwarzwalder, C.; Riemann, R.-E.: Polymer 37 (1996) im Druck
- [11] des Cloizeaux, J.: Europhys. Lett. 5 (1988) 437
- [12] Tuminello, W.H.: Polym. Eng. Sci. 26 (1986) 1339
- [13] Braun, H.; Friedrich, Chr.: Proc. Pacific Conf. on Rheol. and Polymer Processing, Kyoto (1994), S.113-114
- [14] Braun, H.; Friedrich, Chr.; Maier, D.: Proc. Int. Conf. Quebec 1996
- [15] Wasserman, S.H.; Graessley, J. Rheol. 36 (1992) 543
- [16] Braun, H.; Friedrich, Chr.; Maier, D.: Proc. SPE ANTEC 1995, Vol.1, 1172
- [17] Wasserman, S.H.: J. Rheol. 39 (1995) 601