

GPC/SEC mit Dreifachdetektion Tipps & Tricks Ausgabe Nr. 22

Wie können Mark-Houwink Strukturplots erzeugt werden?

Problemstellung

Wir betreiben in unserem Labor eine GPC/SEC-Anlage mit Dreifachdetektion. Wir interessieren uns neben den absoluten Molekulargewichten besonders für die Polymerstrukturen und die Verzweigungsgrade der Proben. Für breit verteilte Proben lassen sich sehr schöne Mark-Houwink-Plots erzeugen, für eng verteilte Proben erhält man in der Regel aber keine auswertbaren Strukturplots.

Frage

Warum erhält man mit der GPC/SEC mit Dreifachdetektion für eng verteilte Proben keine verwertbaren Mark-Houwink Strukturplots?

Lösung

Der Mark-Houwink-Plot ist der zentrale Strukturplot in der GPC/SEC. Es werden logarithmisch die Intrinsic Viskositäten gegen das Molekulargewicht der Probe aufgetragen. Die Mark-Houwink-Gleichung lautet:

$$\log IV = \log k + a \times \log Mw$$

Für ein Polymer oder Biopolymer das eine lineare Kette ohne Verzweigungen ausbildet muss sich eine Gerade ergeben mit einer Steigung von 0,6-0,8 (a-Wert). Für verzweigte Polymere resultiert ein geringerer a-Wert.

Aus dem Mark-Houwink-Plot können über die Zimm-Stockmayer-Theorie letztendlich die Verzweigungsgrade von Polymer- und Biopolymerproben ermittelt werden. Prinzipiell gilt dass ein Polymermolekül mit einer größeren intrinsic Viskosität bei gleichem Molekulargewicht eine geringere molekulare Dichte und somit eine offenere, eventuell gestrecktere Form aufweist mit ggf. weniger Verzweigungen im Molekül.

Mit der GPC/SEC mit Dreifachdetektion können einfach und schnell die Mark-Houwink-Plots von Proben erstellt werden. Wichtige Voraussetzung dafür ist allerdings dass die Probe mindestens einen Polydispersitätsfaktor von ca.

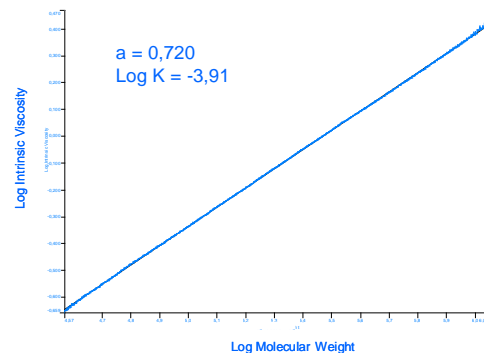
1,1 aufweist. Da es sich im Fall des Mark-Houwink-Plots um eine doppelt logarithmische Auftragung handelt (beide Achsen sind logarithmierte Achsen) muss eine Mindestbreite der Auftragung gegeben sein damit ein verwertbarer Plot entsteht. Diese Voraussetzung ist bei sehr eng verteilten Proben nicht erfüllt, daher resultieren in diesem Fall meist seltsam gekrümmte Kurven ohne Aussagekraft.

Schlussfolgerung

Wenn man den Mark-Houwink-Strukturplot einer makromolekularen Probe darstellen möchte muss man darauf achten dass dies nur für Proben möglich ist die eine bestimmte Mindestgröße für die Polydispersität (Breite der Verteilung) aufweisen. Dieser Wert sollte größer als ca. 1,1 sein. Für eng verteilte Proben ist dieser Plot nicht aussagefähig. Moderne Softwarepakete wie die OmniSEC™-Software von Viscotek weisen den Anwender ggf. darauf hin dass eine Probe zu eng verteilt ist und der Mark-Houwink-Strukturplot daher nicht dargestellt werden kann.

Author: Dr. Gerhard Heinzmann,
Viscotek, a Malvern company

Abb.1: Mark-Houwink-Strukturplot einer breit verteilten Polystyrolprobe



Für weitere Informationen können Sie jederzeit sehr gerne Kontakt zu uns aufnehmen!