

Verzweigt oder linear?

Bestimmung von Polymerstrukturen mit der GPC/SEC

G. Heinzmann

Viscotek, a Malvern company / Carl-Zeiss-Str. 11 / 68753 Waghäusel

Moderne Hochleistungskunststoffe ersetzen heute in vielen Bereichen herkömmliche Werkstoffe. Der Vorteil dieser modernen Materialien: die Eigenschaften des Kunststoffs lassen sich in der Synthese gezielt beeinflussen. Ein solch steuerbarer Syntheseparameter ist z. B. der Verzweigungsgrad eines Makromoleküls, der durch definierte Zugaben von Vernetzungsreagenzien eingestellt werden kann. Ein höherer Verzweigungsgrad der Polymermoleküle führt beispielsweise bei Polyolefinen (Polyethylen, Polypropylen) zu einer geringeren Kristallisierbarkeit der Moleküle und somit zu veränderten Materialeigenschaften (Reißfestigkeit, Dehnbarkeit, ...) im Vergleich zu Produkten die aus linearen Polyethylen- und Polypropylen-Molekülen aufgebaut sind. Eine moderne Polymeranalytik muss in der Lage sein, diese Parameter zuverlässig zu bestimmen. Anhand von linearen und verzweigten Polycarbonat-Molekülen wird im Folgenden aufgezeigt wie eine solche Verzweigungsanalyse mit der GPC/SEC mit Dreifachdetektion (Detektion der Lichtstreuung, Viskositätsdetektion und Brechungsindexdetektion) durchgeführt werden kann

Einleitung

Seit einigen Jahrzehnten ist die Gelpermeationschromatographie (GPC) oder Größenausschlusschromatographie (SEC= Size Exclusion Chromatography) eine der wichtigsten Analysemethoden für alle Arten von natürlichen und synthetischen makromolekularen Stoffen. Durch den Einsatz von molekulargewichtssensitiven Detektoren wie Viskositätsdetektoren und Lichtstredetektoren können nicht nur absolute Molekulargewichte sondern auch Strukturinformationen wie Verzweigungsgrade oder Kettenflexibilitäten erhalten werden [1,2]. Die physikalische Grundlage für die Struktur- oder

Verzweigungsanalyse in der GPC/SEC ist die Änderung der molekularen Dichte der verzweigten Probe im Vergleich zur linearen Probe bei gleichem Molekulargewicht. In Abbildung 1 ist dieser Zusammenhang anschaulich dargestellt.

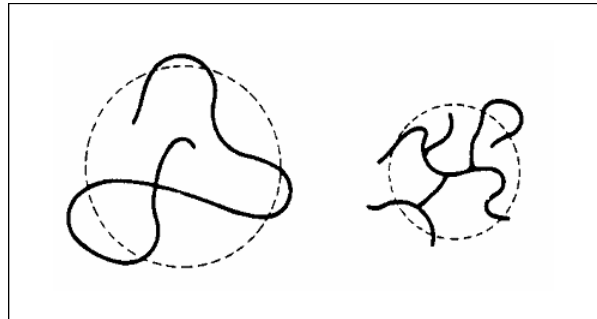


Abbildung 1: Verzweigungen innerhalb eines Moleküls führen im Vergleich zum linearen Molekül (links im Bild) bei gleichem Molekulargewicht zu einer Verringerung des hydrodynamischen Volumens und somit zu einer höheren Dichte.

Die gleichzeitige Messung der Molekulargewichtsverteilung einer Probe sowie die Verteilung der molekularen Dichte über die intrinsischen Viskositäten bildet die Basis. Im Folgenden wird anhand eines Beispiels aufgezeigt, wie aus diesen Messwerten mittels der Zimm-Stockmayer-Theorie [3] der Verzweigungsgrad einer makromolekularen Probe ermittelt werden kann.

Strukturbestimmung durch Dreifachdetektion

Ein modernes, für die Strukturbestimmung geeignetes GPC/SEC-System enthält neben einem Brechungsindexdetektor (RI) auch einen Lichtstreuendetektor (LS) sowie einen Viskositätsdetektor. Abbildung 2 zeigt ein mit einem solchen System aufgenommenes Dreifach-Chromatogramm für eine Polycarbonatprobe. Aus dem Lichtstreuendetektor resultiert das absolute Molekulargewicht der Probe, der Viskositätsdetektor ermittelt die intrinsische Viskosität und der Brechungsindexdetektor bestimmt die Probenkonzentration an jedem Punkt der Verteilung.

Der erste Schritt hin zu einer Analyse des Verzweigungsgrades einer Polymerprobe ist nun die jeweils logarithmische Auftragung der Intrinsischen Viskositäten über das Molekulargewicht (sog. Mark-Houwink-Plot, siehe Abb. 3). Die Mark-Houwink Beziehung besagt, dass sich im Fall eines linearen Polymermoleküls in diesem Plot eine Gerade mit der Steigung a und dem Achsenabschnitt $\log k$ ergeben muss, wie dies für die Polycarbonatprobe 1 (blaue Kurve in Abb. 3) auch gefunden wird.

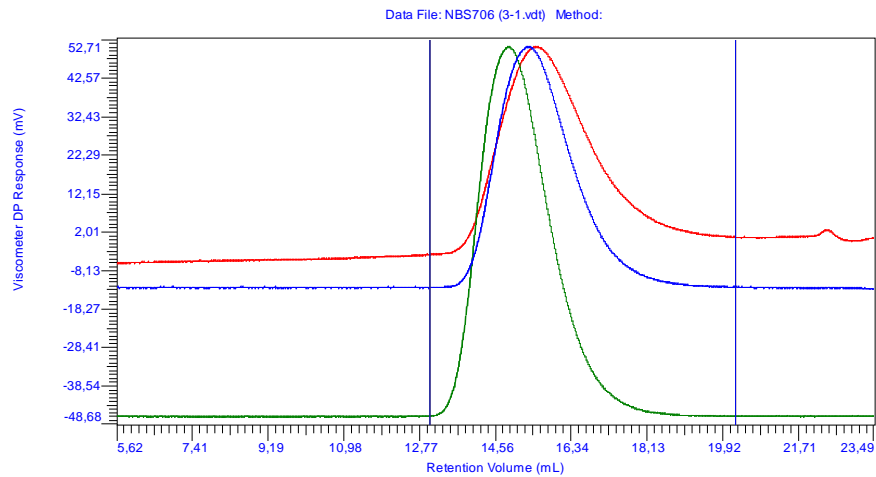


Abbildung 2: Dreifachchromatogramm einer verzweigten Polycarbonat-Probe ($M_w = 63.300 D$, $IV = 0,719 dl/g$, $R_h = 8,24 nm$).
 Rot: Brechungsindexchromatogramm / Grün: Lichtstreuungchromatogramm
 Blau: Viskositätschromatogramm

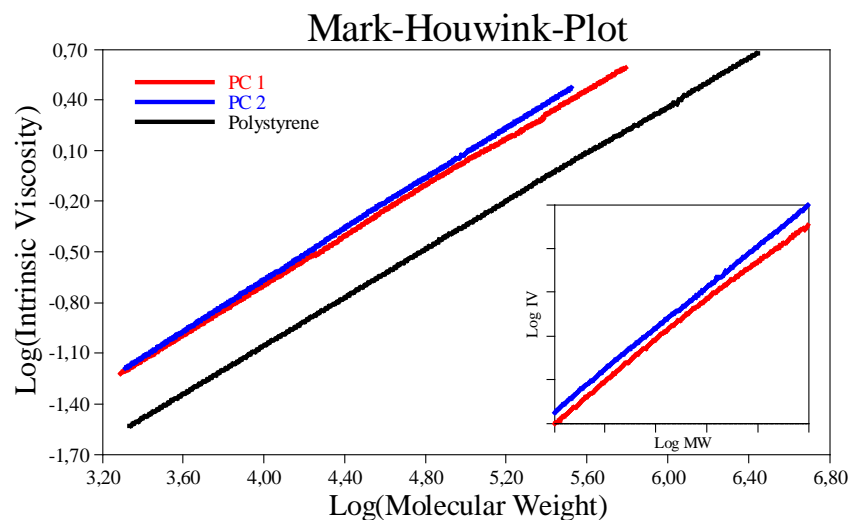


Abbildung 3: Mark-Houwink-Plots für 2 Polycarbonatproben (blau=lineare Probe, rot=verzweigte Probe) und eine Polystyrol-Probe (schwarz)

Probe 2 hingegen (rote Kurve in Abb. 3) zeigt zu höheren Molekulargewichten hin einen geringeren Anstieg der Intrinsic Viskositäten, was qualitativ zunächst auf eine höhere Dichte der Polymermoleküle und somit bei gleicher chemischer Struktur der beiden Proben auf eine mit dem Molekulargewicht wachsenden Zahl an Verzweigungen schließen lässt.

Quantitativ kann nun im nächsten Schritt aus den Viskositäten der linearen Probe und der verzweigten Probe an jedem Punkt der Verteilung ein g-Faktor berechnet werden:

Gleichung 1

$$g = \left(\frac{[\eta]_{b,M}}{[\eta]_{l,M}} \right)^{1/\varepsilon}$$

Der Strukturfaktor ε im Exponent von Gleichung 1 kann für verschiedene Polymere der Literatur entnommen werden; für Polystyrol in THF beträgt er 0,75, ebenso wie z. B. für Dextrane in wässrigem Laufmittel.

Der in Gleichung 1 ermittelte g-Faktor kann nun wiederum mittels Gleichungen aus der Zimm-Stockmayer Theorie mit der Verzweigungszahl B_n ins Verhältnis gesetzt werden. Hierzu muss aber zunächst geklärt werden ob man ein sternförmiges Polymer untersucht und als Antwort auf die Verzweigungsanalyse eine Anzahl an Armen erhält oder ob man ein willkürlich verzweigtes Polymer analysiert und somit als Antwort eine Anzahl an Verzweigungen erhält. Beide Fälle führen physikalisch zu demselben Effekt: einer Verringerung der Intrinsischen Viskosität bei gegebenem Molekulargewicht; daher kann die Technik alleine diese Fälle nicht unterscheiden. Diese Aufgabe obliegt dem Anwender.

Hat man sich für eine Verzweigungsart entschieden, dann kann die Berechnung des Verzweigungsgrades mit verschiedenen Gleichungen durchgeführt werden:

Gleichung 2 (sternförmige Verzweigungen; f = Anzahl der Arme):

$$g = (3f-2) / f^2$$

Gleichung 3 (willkürliche Verzweigungen, trifunktional, monodispers; B_n = Anzahl der Verzweigungen):

$$g = \left[\left(1 + \frac{B_n}{7} \right)^{1/2} + \frac{4B_n}{9} \right]^{-1/2}$$

Gleichung 4 (willkürliche Verzweigungen, trifunktional, polydispers):

$$g = \frac{6}{B_n} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2 + B_n}{B_n} \right)^{\frac{1}{2}} \ln \left(\frac{(2 + B_n)^{\frac{1}{2}} + B_n^{\frac{1}{2}}}{(2 + B_n)^{\frac{1}{2}} - B_n^{\frac{1}{2}}} \right) - 1 \right]$$

In Abb. 4 ist das Ergebnis einer solchen Verzweigungsanalyse abgebildet. Es handelt sich um eine verzweigte Polycarbonatprobe; zur Auswertung wurde Gleichung 4 für polydisperse Proben gewählt. Deutlich ist in Abb. 4a zu erkennen, dass die Anzahl an Verzweigungen mit steigendem Molekulargewicht der Probe zunimmt.

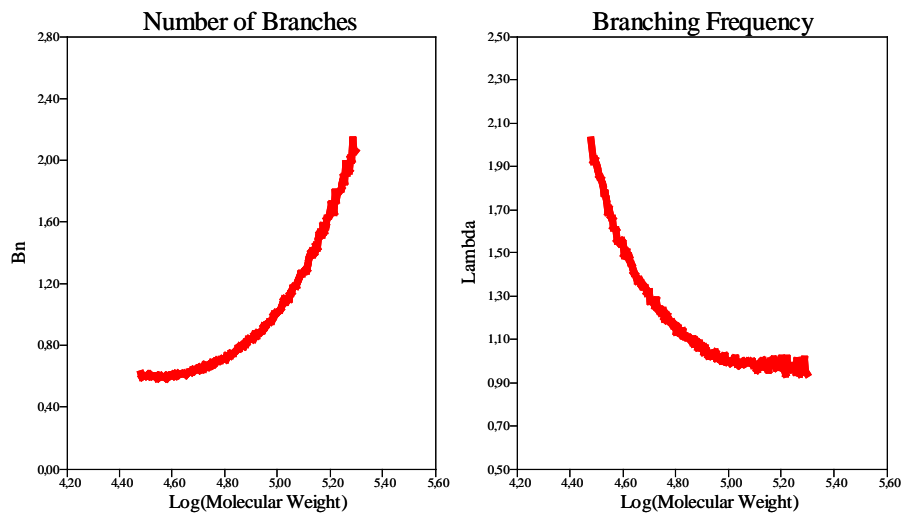


Abb. 4 a

Abb. 4 b

Abbildung 4: Verzweigungsanalyse für Polycarbonatprobe Nr. 2
 a: Verzweigungszahlen über Verteilung der Molekulargewichte
 b: Verzweigungsfrequenz über Verteilung der Molekulargewichte

Bezieht man die Anzahl der Verzweigungen nun noch auf eine Wiederholffrequenz, dann kann noch eine Verzweigungsfrequenz λ für die Probe ermittelt werden.

Gleichung 5 $\lambda (M) = RB_n / M$

Als Wiederholffrequenz ist z. B. das 1000-fache Molekulargewicht der monomeren Einheit sinnvoll, dann resultiert als Ergebnis eine Anzahl an Verzweigungen pro 1000 Monomereinheiten.

Abb. 4b zeigt die Verzweigungsfrequenz für die Polycarbonatprobe. Interessant ist, dass die Verzweigungsfrequenz bei dieser Probe nicht mit steigendem Molekulargewicht zu- sondern abnimmt, was quasi bedeutet dass die Polycarbonatmoleküle mit steigendem Molekulargewicht zwar absolut gesehen mehr Verzweigungen ausbilden, allerdings ist das lineare Kettenwachstum stärker als das Wachstum der Verzweigungen, deshalb sinkt die Verzweigungsfrequenz mit steigendem Molekulargewicht.

Zusammenfassung

Mit der Technik der GPC/SEC mit Dreifachdetektion kann der Verzweigungsgrad einer Polymer- oder Biopolymerprobe zuverlässig bestimmt werden. Durch die Auftrennung der Probe nach dem hydrodynamischen Volumen der einzelnen Polymermoleküle kann nicht nur ein Mittelwert für den Verzweigungsgrad sondern die Verteilung der Verzweigungen über das Molekulargewicht ermittelt werden. Bezüglich der Mindestgröße der messbaren Polymermoleküle unterliegt diese Technik weitestgehend keinen Begrenzungen wie dies z. B. im Fall der Mehrwinkel-Lichtstreuung gilt, wo die Moleküle mindestens eine Trägheitsradius von ca. $1/20$ der verwendeten Laserwellenlänge aufweisen müssen (was für Polystyrol immerhin einem Molekulargewicht von ca. 100.000 D entspricht). Dies ist besonders für den Bereich der technischen Polymere (Polycarbonate, PET, Polyurethane, Polyamide, ...) wichtig, da diese Polymere oft in diesen kritischen Molekulargewichtsbereich fallen.

Literatur:

- [1] S. Mori, H.G. Barth: Size Exclusion Chromatography, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1999)
- [2] Walkenhorst, R.: Polymercharakterisierung mit drei Augen, GIT, (1998)
- [3] Zimm, B.H., Stockmayer, W.H.: J. Chem. Phys. 17, 1301, (1949)