

GPC/SEC mit Dreifachdetektion

Tipps & Tricks Ausgabe Nr. 5

Analyse von Verzweigungsgraden mit der GPC/SEC

Problemstellung

Oft werden Polymere mit definierten oder willkürlichen Verzweigungsstrukturen hergestellt. Diese Proben sollen mit der GPC/SEC analysiert werden wobei neben der Bestimmung der absoluten Molekulargewichte auch eine Analyse des Verzweigungsgrades von Interesse ist.

Frage

Wie kann man mit der GPC/SEC den Verzweigungsgrad eines Makromoleküls bestimmen und welche Detektoren werden dafür benötigt?

Lösung

Mit einer GPC/SEC-Anlage können nicht nur die Molekulargewichte von Makromolekülen bestimmt werden sondern es können auch die Größen der Polymerknäuel in Lösung bestimmt werden und die Verzweigungsgrade von Polymerproben. Dafür ist aber neben dem Brechungsindexdetektor zumindest noch ein Viskositätsdetektor oder ein Lichtstredetektor mit mindestens 2 Detektionswinkeln zwingend notwendig. Nur mit Brechungsindexdetektion allein ist eine direkte Analyse der Verzweigungsstruktur einer Probe nicht möglich.

Die Grundlage der Verzweigungsanalyse ist die gleichzeitige Messung des Molekulargewichtes und der molekularen Größe bzw. der molekularen Dichte der Polymerknäuel und deren Vergleich mit einer linearen Referenzprobe. Ist keine lineare Referenzprobe gleicher chemischer Zusammensetzung verfügbar kann auch auf Literaturwerte zurückgegriffen werden.

Zur Analyse der Verzweigungsstruktur einer Probe wird zunächst die intrinsische Viskosität (IV) oder der Trägheitsradius (Rg) der verzweigten Probe mit der IV oder dem Rg der linearen Probe ins Verhältnis gesetzt. Daraus resultiert ein g-Faktor aus dem mittels der Zimm-Stockmayer-Theorie [1] die Anzahl der Verzweigungen berechnet werden kann. Es obliegt aber dem Anwender zu entscheiden ob es sich um eine sternförmige Verzweigung handelt und daher als Ergebnis eine Anzahl

an Armen resultiert oder ob es sich um eine netz- oder kammförmige Verzweigung handelt und als Ergebnis dann z. B. die Anzahl an Verzweigungen pro Molekül oder eine Verzweigungsfrequenz resultiert.

Die Bestimmung des Verzweigungsgrades über die intrinsischen Viskositäten von Probe und linearer Referenz hat den wesentlichen Vorteil dass man Verzweigungsgrade auch von kleinen Molekülen (bis zu einem Molekulargewicht von weniger als 1.000 D) analysieren kann. Die Lichtstreuung mit mehreren Winkeln ist aus physikalischen Gründen auf einen Rg von ca. 1/20 der verwendeten Laserwellenlänge beschränkt was z. B. bei Polystyrol einem Molekulargewicht von 150.000 D entspricht. Erst wenn die Moleküle diese Grenze deutlich überschreiten kann die Verzweigungsstruktur der Probe mit der Lichtstreuung zuverlässig bestimmt werden.

Die eleganteste Methode zur Verzweigungsanalyse ist die GPC/SEC mit Dreifachdetektion (Kleinwinkel-Lichtstreuung, Brechungsindexdetektion und Viskositätsdetektion). Hier resultieren die absoluten Molekulargewichte direkt aus dem Lichtstreusignal, der Viskositätsdetektor liefert die molekulare Dichte an jedem Punkt der Verteilung und der Brechungsindexdetektor die zugehörige Konzentration. Über den so genannten Mark-Houwink-Plot [2] können dann die Verzweigungsstrukturen der Proben ermittelt werden.

Schlussfolgerung

Die Verzweigungsstruktur eines Makromoleküls kann mit der GPC/SEC mit Viskositätsdetektion oder Lichtstredetektion bestimmt werden. Die Viskositätsdetektion hat den wesentlichen Vorteil dass mit Ihrer Hilfe auch kleine Moleküle untersucht werden können während die reine Lichtstreuung erst für Moleküle mit einem Molekulargewicht von mehr als 150.000 D einsetzbar ist. Grundlage der Verzweigungsanalyse ist die Zimm-Stockmayer-Theorie.

GPC/SEC mit Dreifachdetektion Tipps & Tricks Ausgabe Nr. 5

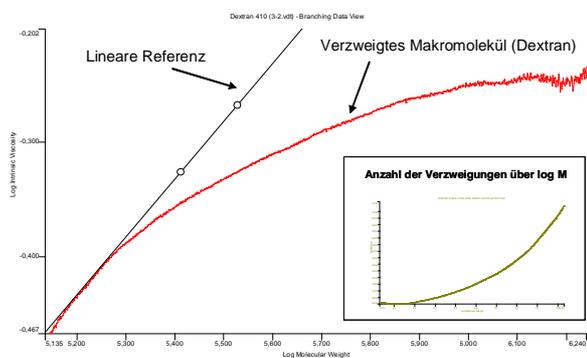


Abb. 1: Mark-Houwink-Plot eines verzweigten Makromoleküls (Dextran) mit linearer Referenz und Auftragung der Verzweigungen über der Molekulargewichtsverteilung ($\log M$)

Author: Dr. Gerhard Heinzmann, Viscotek GmbH

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