

# Nicht verzweifeln bei Verzweigungs-Analysen

PETER KILZ, PSS

**Problemstellung**

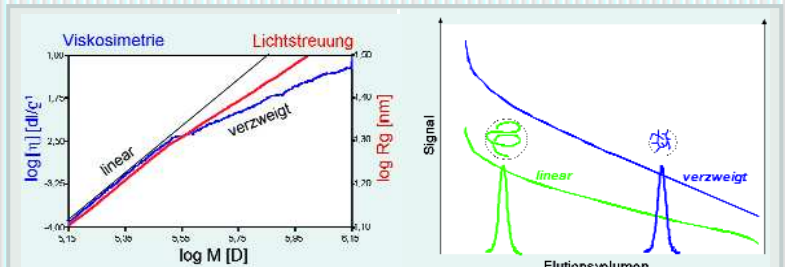
Verzweigte Makromoleküle werden wegen ihrer interessanten Eigenschaften in vielen Bereichen eingesetzt. Die GPC-Analyse erlaubt deren schnelle und einfache Untersuchung. Allerdings ist die exakte Molmasse nur über eine Kalibration zugänglich und Informationen über die Molekülstruktur sind bei einem einfachen Setup nicht ermittelbar.

**Frage**

Welche Ausrüstung braucht man und welche Gerätetypen sind für hohe und niedrige Verzweigungsgrade am sinnvollsten einzusetzen?

**Antwort**

Die GPC-Methodik ist eine Relativmethode die i.d.R. eine Kalibration erfordert. Die Trennung beruht auf Unterschieden in der Größe der Makromoleküle in Lösung. Wenn es Kalibrierstandards für die zu untersuchende Probenart gibt, ist die Charakterisierung sehr einfach möglich. Wenn nicht, müssen erweiterte Methoden angewendet werden um richtige Molekulargewichte zu bestimmen. Dann sind informationsreiche, molmassensensitive Detektoren wie (Mehrwinkel-)Lichtstredetektoren oder Viskosimeter nötig, mit denen sowohl die exakte Molmasse, wie auch Verzweigungsgrade und Molekülstrukturen bestimmt werden können. Diese Detektoren können in jedes vorhandene GPC-System integriert werden. Wichtig bei der Detektorauswahl sind die hohe Empfindlichkeit und Stabilität sowie die einfache Bedienung und Systemintegration. Je verzweigter ein Makromolekül bei konstanter Molmasse ist, desto weniger Raum nimmt es in Lösung ein. Es wird im GPC-Experiment später als weniger verzweigte oder lineare Moleküle eluieren (s. Abb. 1 rechts). Bei der Mehrwinkel-Lichtstredetektion wird die Molekülgröße über den Trägheitsradius  $R_g$ , bei der Viskositätsdetektion über die intrinsische Viskosität  $[\eta]$  gemessen. In beiden Fällen wird der Verzweigungsgrad dann über einen Vergleich mit linearen Molekülen abgeleitet. Am einfachsten und ohne Modellannahmen geht das über die sog. Verzweigungsfaktoren:



**1 GPC-Experiment mit verzweigten und linearen Molekülen (links); Methodenvergleich von Lichtstreuung und Viskosimetrie (rechts)**

Lichtstreuung:  $g = R_g (\text{verzweigt}) / R_g (\text{linear})$

Viskosimetrie:  $g' = [\eta] (\text{verzweigt}) / [\eta] (\text{linear})$

Beide Methoden sind für hohe und niedrige Verzweigungsgrade nicht gleich gut geeignet. Es hat sich gezeigt, dass die Viskosimetrie auch bei kleinen Molmassen und auf niedrige Verzweigungsgrade schon empfindlich anspricht, während die Lichtstreuung erst für relativ hohe Molmassen (ab etwa 200 000 D) und bei höheren Verzweigungen eingesetzt werden kann. Die Verzweigung eines Polysaccharids in Abhängigkeit von der Molmasse ist in Abb. 1 rechts im Methodenvergleich gezeigt. Die Viskosimetrie ist hier empfindlicher (stärkere Krümmung der Kurve als Indiz für die Verzweigung des Moleküls).

**Fazit**

- Verzweigungen können mit Lichtstreu- und Viskositäts-GPC-Detektoren gemessen werden.
- Lichtstreuung und Viskosimetrie besitzen unterschiedliche Einsatzgebiete.
- Detektoren sollen einfach im Handling und leicht nachrüstbar sein.

Tel. +49 (0 61 31) 9 62 39 - 31

**InfoClick**

183680

Die nächste Ausgabe beschreibt die Copolymer-Analytik.