

# Gelpermeationschromatographie

## 1. Aufgabenstellung

Im Rahmen dieses Versuches sollen die Grundlagen der Gelpermeationschromatographie (GPC) kennengelernt werden. Dafür wird zunächst eine Standardkalibrierung für die GPC erstellt. Unter Verwendung dieser werden die mittels radikalischer Polymerisation hergestellten PMMA-Proben analysiert. Außerdem wird eine mittels lebender kationischer Ringöffnungspolymerisation synthetisierte Poly(2-oxazolin)-Probe analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse werden miteinander verglichen.

## 2. Motivation

Polymere lassen sich im Allgemeinen nicht mit einer diskreten Molmasse, sondern mit einer Molmassenverteilung beschreiben. Sie werden daher als polydispers bezeichnet.<sup>[1]</sup> Im Gegensatz zu niedermolekularen Verbindungen mit einer definierten Molmasse setzen sich Polymerproben also aus hunderttausenden Ketten verschiedener Molmassen zusammen. Nur wenige Polymere (z.B. spezifische Nukleinsäuren und die meisten Proteine) weisen eine diskrete Molmasse auf (monodispers).<sup>[1, 2]</sup> Form und Breite der Molmassenverteilung sind vom Polymerisationsmechanismus, den Reaktionsbedingungen und, vor allem bei natürlich auftretenden Polymeren, von der Rohstoffquelle und der Art der Isolierung abhängig.<sup>[2]</sup> Ein Großteil der Eigenschaften polymerer Materialien (z.B. Schmelzviskosität, Glasübergangstemperatur, Bruchfestigkeit) werden durch ihre Molmassenverteilung bestimmt.<sup>[1, 2]</sup> Weiterhin lässt sich an ihr oft der Erfolg einer Polymersynthese ablesen und Rückschlüsse auf Nebenreaktionen oder den Mechanismus sind möglich. Als eine der einfachsten und verbreitetsten Methoden erlaubt die GPC innerhalb kürzester Zeit die Erfassung der gesamten Molmassenverteilung.<sup>[2]</sup>

### 3. Grundlagen

Die GPC, auch Größenausschlusschromatographie (engl. *size exclusion chromatography*, SEC) genannt, ist eine spezielle Form der Flüssigchromatographie.<sup>[3]</sup> Ähnlich der HPLC wird Eluent kontinuierlich durch eine (temperierte) Trennsäule gepumpt. Durch eine vorgeschaltete Injektionseinheit kann der Analyt, gelöst im Eluent, auf die Säule gebracht werden. Am Säulenausgang wird die aufgetrennte Probe mittels geeigneter Detektoren (z.B. Differentialrefraktometer) erfasst und das Signal am Computer umgewandelt und ausgewertet.<sup>[2, 3, 4]</sup> Im Gegensatz zur HPLC erfolgt die Trennung nicht durch unterschiedlich starke Wechselwirkungen des Analyten mit der stationären und der mobilen Phase, sondern allein durch entropische Effekte. Prinzipiell erfolgt die Trennung eines Stoffgemisches nach der Teilchengröße, genauer dem hydrodynamischen Volumen im verwendeten Eluent.<sup>[3]</sup>

GPC-Trennsäulen sind mit hochporösen Gel-Körnchen gefüllt. Wechselwirkungen zwischen dem Analyten und diesem Säulenmaterial dürfen nicht auftreten.<sup>[2, 3]</sup> Polymermoleküle können sich, entsprechend ihrer (Knäuel-)Größe im verwendeten Eluent, in die Poren des Gels einlagern und werden dadurch beim Durchfließen der Säule unterschiedlich stark zurückgehalten. Es entsteht ein Verteilungsgleichgewicht zwischen dem Eluent (mobile Phase) und dem „unbeweglichen“ Lösemittel in den Poren (stationäre Phase). Innerhalb der Poren können sich Moleküle nur durch Diffusion bewegen.<sup>[2, 3]</sup> Sehr große Polymermoleküle, welche in keine der Poren passen, verlassen die Säule ungetrennt als erstes. Das dafür nötige Volumen entspricht dem Zwischenkornvolumen und wird auch als Totvolumen bezeichnet. Es markiert die sogenannte Ausschlussgrenze. Auch sehr kleine Moleküle, welche in allen Poren Platz finden, werden ungetrennt, jedoch als letztes eluiert. Das entsprechende maximale Elutionsvolumen bezeichnet man auch als Trennschwelle. Allen anderen Moleküle, die ein hydrodynamisches Volumen zwischen diesen Grenzen aufweisen, steht ein Anteil des gesamten Porenvolumens zur Verfügung.<sup>[2, 3]</sup>

Nach der Auftrennung und Durchlauf des Eluats durch einen konzentrationsabhängigen Detektor entsteht ein Chromatogramm, welches in guter Näherung die Abhängigkeit des Massenanteils der entsprechende Molmasse ( $M$ ) vom Elutionsvolumen ( $V_e$ ) darstellt.<sup>[3, 4]</sup> Zwischen Molmasse und Elutionsvolumen besteht ein logarithmischer Zusammenhang:

$$\lg M = f(V_e) \quad (1)$$

Dieser lässt sich, für ein gegebenes chromatographisches System, durch Kalibrierung mit eng verteilten, linearen Polymerstandards bekannter Molmasse in der Form:

$$\lg M = A + B V_e (+C V_e^2 + D V_e^3) \dots \quad (2)$$

bestimmen.<sup>[2, 3]</sup> Zwischen Ausschlussgrenze und Trennschwelle sollte dieser Zusammenhang linear verlaufen. Für eine bessere Genauigkeit wird jedoch meist mit einem Polynom dritten Grades angenähert. Diese sogenannte Standardkalibrierung ist streng genommen nur für die Polymerart gültig mit der sie aufgestellt wurde, da unterschiedlich Polymere im gleichen Lösemittel unterschiedliche Knäueldimensionen bei gleicher Molmasse aufweisen können. Dieser Umstand kann in einer universellen Kalibrierung erfasst werden, welche einen Zusammenhang zwischen hydrodynamischem Volumen und dem Elutionsvolumen aufstellt.<sup>[3]</sup> Die Qualität der Auftrennung und Reproduzierbarkeit von GPC Messungen kann durch verschiedenen Faktoren beeinflusst werden, z.B. Temperatur, Fließgeschwindigkeit des Eluenten und die Probenkonzentration.<sup>[2, 3, 4]</sup>

Zusätzlich zur Bestimmung der Molmassenverteilung lässt sich die GPC auch zur Verzweigungsanalytik und Untersuchung von Copolymerzusammensetzungen einsetzen. Weiterhin findet sie neben ihrer analytischen Funktion auch Anwendung in der präparativen Chemie. So lassen sich Polymerproben fraktionieren oder niedermolekulare Verunreinigungen entfernen.<sup>[2, 3, 4]</sup>

## 4. Versuchsdurchführung

### Geräte und Chemikalien

Die GPC-Messungen werden an einem SECurity GPC-System bestehend aus einer Pumpe, einem Säulenofen (50 °C), einem UV/Vis- Detektor, einem MALS- Detektor, Viskositätsdetektor und einem RI-Detektor durchgeführt. Als Eluent wird Dimethylacetamid (DMAc) mit 5 g/L LiBr und 1 Vol-% H<sub>2</sub>O verwendet. Die Flussrate beträgt 1,0 mL/min. Als Trennsäulen kommen eine PSS-GRAM 3000 und eine PSS-GRAM 30 zum Einsatz (Trennbereich 100 – 5.000.000 g/mol). Das System wurde kalibriert mit PMMA-Standards im Bereich von 602 – 2.200.000 g/mol. Alle PMMA-Standards im Bereich von 602 bis 2.200.000 g/mol, die in diesem Versuch zum Einsatz kommen, wurden von POLYMER STANDARD SOLUTIONS oder POLYMER

LABORATORIES gekauft und in Kits von drei bis vier Standards zu je einer Konzentration von ca. 2 g/L verarbeitet. Zur Auswertung aller Spektren wird die Software *WinGPC* verwendet.

### **Messungen zur Erstellung einer Standardkalibrierung**

Ein Kit, bestehend aus drei bis vier PMMA Standards, wird vom Assistenten vorbereitet und Ihnen zur Verfügung gestellt. Das Kit wird unter Anleitung in die GPC injiziert und anschließend analysiert. Aus den erhaltenen Elugrammen wird mittels *WinGPC* das Elutionsvolumen am jeweiligen Peakmaximum bestimmt. Die dazugehörigen Molmassen werden am Versuchstag vom Assistenten bekannt gegeben.

### **Untersuchung selbst hergestellter PMMA- und POx-Proben**

Aus den selbst hergestellten PMMA-Proben des Versuches Radikalische Polymerisation werden zunächst Analytlösungen mit einer Konzentration von etwa 2-4 g/L hergestellt. Die Lösungen werden durch einen 0,2  $\mu\text{m}$  PTFE-Spritzenfilter gefiltert und daraufhin unter Anleitung in die GPC injiziert und anschließend analysiert. Mittels *WinGPC* werden jeweils  $M_n$ ,  $M_w$  und  $\bar{D}$  aus den erhaltenen Elugrammen bestimmt. Mit der gleiche Vorgehensweise wird die POx-Probe aus dem Versuch LCROP vorbereitet und analysiert.

Alle erhaltenen Elugramme werden zum Abschluss für die weitere Bearbeitung ins ASCII-Format exportiert.

## **5. Fragen**

Was ist eine Molmassenverteilung? Welche Formen der Molmassenverteilung kennen Sie?

Welche Molmassenmittelwerte (Momente der Molmassenverteilung) kennen Sie und wie werden diese berechnet?

Welche Molmassenbestimmungsmethoden für Polymere gibt es und welche Vor- und Nachteile bringen sie mit sich? Handelt es sich jeweils um Absolut- oder Relativmethoden?

Welchen Einfluss haben die einzelnen Molmassenmittelwerte auf die Eigenschaften eines Polymers?

Wie erfolgt die Auftrennung in der GPC? Was ist der Unterschied zur HPLC? Welche Voraussetzungen müssen für eine möglich GPC-Analyse gegeben sein?

Wie ist der grundlegende Aufbau eine GPC-Systems? Welche Detektoren gibt und welche Analysemöglichkeiten bringen sie mit sich?

Was versteht man unter Standard- und universeller Kalibrierung?

Wie lassen sich die Molmassenmittelwerte und Dispersität einer unbekanntes Polystyrol-Probe mit bekannten KUHN-MARK-HOUWINK Parameter unter Verwendung einer PMMA-Standardkalibrierung bestimmen?

Wie wirken sich verschiedene Polymerarchitekturen auf die Ergebnisse der GPC aus? Wie könnte man Verzweigungsanalytik mittels GPC betreiben?

## 6. Aufgaben für das Protokoll

1. Erstellen Sie eine Standardkalibrierung aus den gegebenen  $M_p$  (Molmasse am Maximum) und den entsprechenden  $V_e$  der von Ihnen und der zweiten Gruppe gemessenen Standard-Kits. Nähern Sie dafür die Messwerte mit einem Polynom dritten Grades an.
2. Stellen Sie die normierten Elugramme Ihrer selbst hergestellte PMMA-Proben zusammen mit der Kalibrierfunktion in einem Diagramm dar (2 Y-Achsen).
3. Konvertieren Sie die Elugramme unter Verwendung der Kalibrierfunktion in die entsprechenden Molmassenverteilungen.
4. Bestimmen Sie aus den Molmassenverteilungen  $M_n$ ,  $M_w$  und  $\bar{M}_z$ . Teilen Sie dafür die Verteilung in 25 gleich große Inkremente und berechnen Sie die Werte anhand folgender, für die GPC mit konzentrationsabhängigem Detektor gültigen, Gleichungen:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N h_i}{\sum_{i=1}^N \frac{h_i}{M_i}} \quad (3)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N h_i M_i}{\sum_{i=1}^N h_i} \quad (4)$$

wobei  $h_i$  die Höhe des Elugramms und  $M_i$  die Molmasse des i-ten Inkrements darstellen.<sup>[2, 4]</sup>

5. Vergleichen Sie die erhaltenen Ergebnisse mit den durch *WinGPC* ausgegeben Daten und diskutieren Sie mögliche Unterschiede (auch POx-Probe).
6. Vergleichen Sie die Gestalt der Elugramme sowie die Molmassen und Dispersität mit Ihren Erwartungen entsprechend der Syntheseverfahren der PMMA- und POx-Proben. Erklären Sie mögliche Abweichungen.

## 7. Literatur

- [1] Carraher, C. E. Jr.; *Introduction to Polymer Chemistry*, **2010**, zweite Auflage, CRC Press.
- [2] Mori, S.; Barth, H. B.; *Size Exclusion Chromatography*, **1999**, Springer.
- [3] Arndt, K.-F.; Müller, G.; *Polymercharakterisierung*, **1996**, Hanser.
- [4] Striegel, M. A.; Yau, W. Y.; Kirkland, J. J.; Bly, D. D.; *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, **2009**, John Wiley & Sons, Inc.