

Molmassenbestimmung über die universelle Kalibration

Problemstellung

Es soll ein Polymer vermessen werden, für das keine geeignete Kalibrationskurve zur Verfügung steht.

Frage

Wie erhält man trotzdem verlässliche Aussagen über Molmassenmittlerwerte und Molmassenverteilungsinformationen, wenn keine Kalibrationskurve aus Referenzstandards zur Verfügung steht?

Antwort

Liegt eine Basiskalibration zugrunde so kann diese, unter bestimmten Bedingungen, in die gewünschte Kalibrationskurve umgerechnet werden.

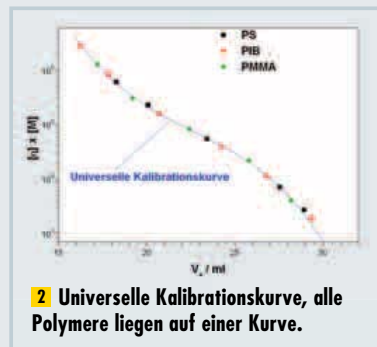
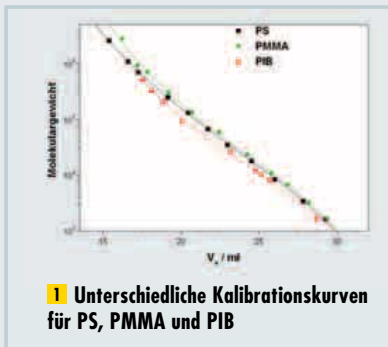
Voraussetzung hierfür ist, dass die Chromatographie auf reinem Größenabschluss basiert.

Das hydrodynamische Volumen eines Polymers kann über die polymerspezifischen Mark-Houwink-Konstanten K und α beschrieben werden. Der M-H-Exponent α ist eine strukturabhängige Größe und liegt zwischen 0 (Kugel) und 2 (starrer Stab); statistische Knäuel liegen zwischen 0,58 und 0,75. Die Konstante K ist u.a. ein Maß für die Kettenbeweglichkeit.

Dies bedeutet, dass bei Kenntnis der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ aus einer bekannten Molmasse eine unbekannte Molmasse berechnet und somit aus einer bestehenden Kalibrationskurve eine neue generiert werden kann.

Die M-H-Beziehung gilt aber nur oberhalb einer Mindestmolmasse. Diese ist von Polymertyp zu Polymertyp unterschiedlich und beginnt in der Regel im Molmassenbereich $[M] > 10\,000$ g/mol. Erst ab einer bestimmten Molmasse liegen die Polymere als statistische Knäuel vor. Grundsätzlich gilt, dass alle Polymere, die in der Form $\log([\eta] \times M)$ vs. V_e dargestellt sind, auf einer Masterkurve (der sogenannten universellen Kalibrationskurve) liegen, und zwar unabhängig von Chemie und chemischer Struktur.

Das Konzept der universellen Kalibration und somit die Umrechnungen der Kalibrationskurven verschiedener Polymere ineinander gehört heute zur Standardausrichtung moderner GPC



Softwarepakete. Bei Kenntnis der M-H-Konstanten gelingt die Transformation der Kalibrationskurven auf Knopfdruck. Neben der gerechneten universellen Kalibration (d.h. der Umrechnung einer Kalibrationskurve in eine andere) können die intrinsischen Viskositäten auch direkt gemessen werden. Mit Hilfe eines Online-Viskosimeters gelingt es für jedes Polymer, durch Bestimmung der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ die Molmasse zu berechnen. Grundlage hierfür ist die Konstruktion einer universellen Kalibrationskurve $[\eta] \times [M]$ vs. V_e . Alle Polymere, unabhängig von Typ und Form und Molmasse liegen auf einer gemeinsamen universellen Kalibrationskurve, so dass die Molmasse jedes unbekanntes Polymers nur durch Messung der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ gelingt. Dies gilt für den gesamten Molmassenbereich.

Fazit

- alle Polymere liegen auf einer universellen Kalibrationskurve $\log([\eta] \times M)$ vs. V_e
- Kalibrationskurven einzelner Polymere können ineinander umgerechnet werden. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis der Mark-Houwink-Konstanten K und α .
- die Mark-Houwink-Konstanten K und α sind erst oberhalb einer Molmasse von 10 000g/mol gültig

☎ Fax: +49 (0 61 31) 9 62 39 - 11