

Welche Anforderungen hat eine effiziente Hochtemperatur-GPC

DR. PETER MONTAG, PSS

Problemstellung

Eine Reihe von Polymeren (z.B. Polyolefine) können bei Raumtemperatur nicht gelöst werden. Für diese benötigt man Hochtemperatur-Trennmethode.

Frage

Wie lassen sich Polymere effizient mittels Hochtemperatur-GPC (HT-GPC) vermessen?

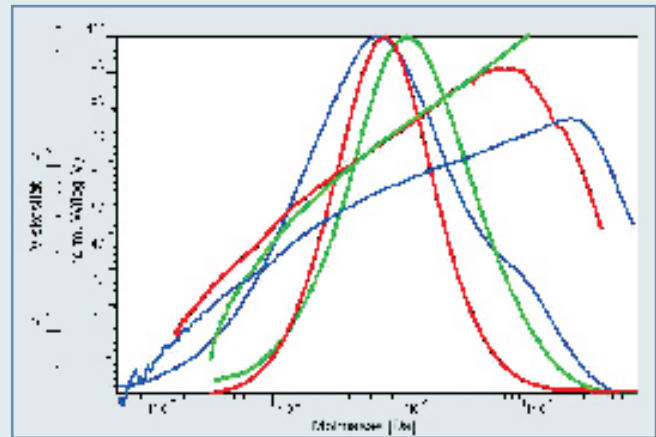
Antwort

Aufgrund ihrer Löslichkeit lassen sich einige Polymere z.B. Polyolefine nur bei erhöhten Temperaturen untersuchen. Als Faustregel gilt: Die benötigte Temperatur liegt im Bereich des Polymer-Schmelzpunktes.

Dies führt dazu, dass bei isotaktischen Polypropylenen zum Teil bei Temperaturen von 160 °C getrennt wird. Die hohen Temperaturen und die Verwendung von zumeist chlorierten Lösungsmittel wie 1,2-Dichlorbenzol stellen besondere Ansprüche an die Chromatographie.

Die Trennsäulen müssen neben der Verträglichkeit für diese Lösungsmittel auch eine Langzeitstabilität bei erhöhter Temperatur aufweisen. Für eine wechselwirkungsfreie Chromatographie haben sich modifizierte Styrol-Divinylbenzol-Trennphasen bewährt. Um den Scherabbau der Polymere, der bei der HT-GPC verstärkt auftreten kann, zu minimieren, sollte darüber hinaus bei möglichst geringem Gegendruck gearbeitet werden. Es wird daher eine Partikelgröße von 10 oder 20 µm verwendet.

Problematisch ist die Detektion in der HT-GPC. Ist die Trennung als entropischer Effekt noch nahezu temperaturunabhängig und toleriert Schwankungen, so ist dies bei der Verwendung eines Refraktionsindexdetektors kritischer. Ein akzeptables Signal/Rauschverhältnis führt zu langen Äquilibrierungszeiten. Alternativen bieten hier Lichtstreuverdünnungsdetektoren (hohe Empfindlichkeit, schlechte Linearität, Verdampfen chlorierter Lösungsmittel) oder Infrarotdetektoren (hohe Empfindlichkeit und Linearität, Beschränkung der Lösungsmittel, Strukturinformationen). Als Standards werden Polyethylene (bis etwa 200 000 Da thermisch stabil), Polypropylene (bis etwa 350 000 Da) und Polystyrole (bis etwa 3 Millionen Da) verwendet. Für Polystyrol ist eine universelle Kalibrierung mit Viskositätsdetektor angeraten. Hierdurch erhält man neben den wahren Molmassen auch Strukturinformationen. Sowohl die Probenvorbereitung als auch die Injektionseinheit müssen tem-



Molmassenverteilung und Kettenverzweigungsanalyse von Polyethylen-Proben (rote Kurven: lineares Polyethylen NBS-1475; grüne Kurven: LLDPE-C6; blaue Kurven: LDPE) mit HT-GPC-Viskositätskopplung (Temperatur: 140 °C, Flussrate: 1 ml/min, Lösungsmittel: 1,2,4-TCB, Injektionsvolumen: 150 µl, Kalibrierung: universell mit Polystyrol ReadyCal-Standards, Detektion: RI- und Viskosität, Säulen: PSS-Poelfin).

periert sein und sollten die Proben möglichst kurzzeitig thermisch und wenig mechanisch belasten. Zonenheizsysteme mit Schüttelung haben sich hier bewährt.

Fazit

■ HT-GPC-Anlagen sollten robust aufgebaut sein, z.B. aus Edelstahl. Die Temperaturkontrolle muss in allen Bereichen, die mit den Proben in Berührung kommt, konstant sein. Ein modularer Aufbau ist hilfreich.

■ Gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erhält man nur bei konstanten Versuchsbedingungen. Es ist besser ein größeres Injektionsvolumen zu benutzen als höhere Einwaagen zu wählen (hohe Viskosität der Lösung).

■ Die Proben sollten aufgrund der Doppelbelastung Temperatur und Scherung möglichst schonend und konstant behandelt werden; ideale Flussraten liegen bei 0,5 bis 1,0 ml/min.

■ Um lange Umrüstzeiten zu vermeiden (Abkühlen, Aufheizen der Anlage) sollte die Anlage universell einsetzbar sein. Säulen, die einen breiten Molmassenbereich abdecken und Detektor-kombinationen sind empfehlenswert.

+49 (0) 61 31 / 9 62 39 - 30

laborpraxis.de

InfoClick
255408

In der nächsten Ausgabe geht es um Referenzmaterialien.