

Copolymeranalytik mit einfachen Mitteln

DR. DANIELA HELD, PSS

Problemstellung

Die Molmassenverteilungen zweier Produkte sind sehr ähnlich und weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Trotzdem verhalten sich die beiden Chargen bei makroskopischen Anwendungstests deutlich unterschiedlich.

Frage

Was könnte die Ursache sein und welche Zusatz-Informationen können aus eventuell bereits vorhandenen Daten gewonnen werden?

Antwort

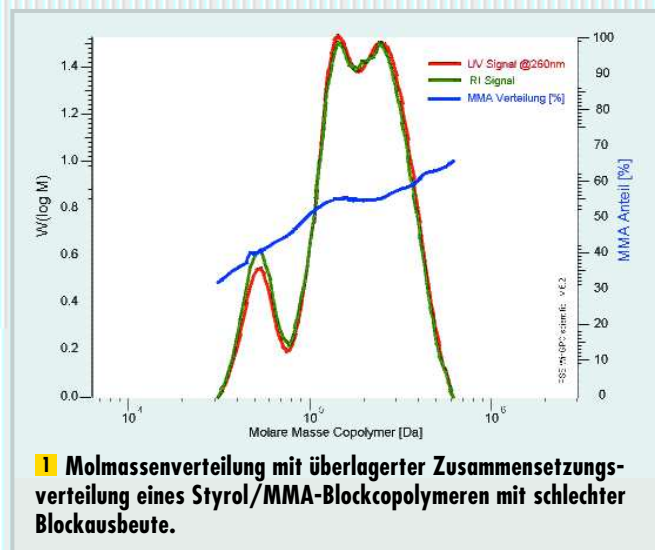
Bei der Analytik von Copolymeren mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung ist die konventionelle GPC mit nur einem ausgewerteten Konzentrationsdetektor überfordert. Sie kann Unterschiede detektieren, kann aber auch versagen, wenn sich Unterschiede zufällig herausmitteln oder nicht detektierbar sind. Durch geeignete Methodenwahl lassen sich aber auch mit einem einfachen System zusätzliche Informationen über die Zusammensetzung von Copolymeren gewinnen. Hier kann man zwei Ansätze verfolgen:

a) Die Zusammensetzungsverteilung (Chemical composition distribution, CCD) lässt sich zum einen bestimmen durch GPC-Messungen mit zwei Konzentrationssignalen (z.B. ein RI- und ein UV-Signal oder zwei UV-Signale). Wichtig ist, dass die beiden Signale nicht gleich auf die Monomere ansprechen, sondern unterschiedliche Responsefaktoren aufweisen. Diese Methode eignet sich für Block-Copolymere und liefert neben der Verteilungskurve für die chemische Zusammensetzung auch die Bruttozusammensetzung sowie, nach Kalibration, die Molmassen der einzelnen Blöcke.

b) Alternativ zum Verwenden eines weiteren Konzentrationsdetektors kann eine HPLC-Trennung durchgeführt werden. Hierbei werden die Bedingungen so eingestellt, dass die Copolymere gemäß ihrer chemischen Zusammensetzung eluieren. Bei entsprechender Kalibration mit Copolymeren bekannter Zusammensetzung können die CCD, der Mittelwert und sowie die Breite der chemischen Zusammensetzung und ihre Schiefe bestimmt werden.

Ein Beispiel zur GPC mit zwei verschiedenen Konzentrationsdetektoren zeigt Abbildung 1 (Fall a).

Gezeigt wird die Molmassenverteilung eines Styrol/Methylmethacrylat(MMA)-Blockcopolymeren für RI- und UV-Detektion. Der RI-Detektor reagiert dabei auf die Styrol- und MMA-Einheiten. Der UV-Detektor detektiert bei einer Wellenlänge von 260 nm ausschließlich die Styrol-Einheiten. Hinweis: Die Methode funktioniert auch dann, wenn der UV-Detektor die zweite Monomer-Einheit detektiert. Nach einer Detektorkalibration, mit Homopolymeren bekannter Konzentration, ist der Styrol- und MMA-



1 Molmassenverteilung mit überlagerter Zusammensetzungsverteilung eines Styrol/MMA-Blockcopolymeren mit schlechter Blockausbeute.

Gehalt in jeder Fraktion bekannt. Die Verteilung des MMA-Gehaltes (blaue Linie) kann durch die Molmassenverteilung des Produktes überlagert werden.

Es wird deutlich, dass der MMA-Gehalt nicht über die ganze Verteilungskurve konstant ist, sondern mit zunehmender Molmasse steigt. Die Informationen über den MMA-Gehalt zeigen, dass beim Copolymerisationsprozess keine definierte Blockstruktur entstanden ist, sondern dass das MMA mit Styrolketten unterschiedlicher Kettenlänge reagiert hat.

Fazit

■ Aus unterschiedlichen UV- und RI-Signalen lassen sich bei Copolymeren Rückschlüsse auf die Zusammensetzung ziehen. Quantifiziert werden kann die Zusammensetzung durch Kalibration der Detektoren. Zusätzlich können nach Molmassenkalibration Block-Molmassen bestimmt werden.

■ Neben der Methode der Kombination von Konzentrationsdetektoren kann Polymer-HPLC eingesetzt werden.

■ Für komplexe Mischungen und statistische Copolymere kann die 2D-Chromatographie die besten Antworten liefern.

☎ Tel. +49 (0) 61 31 / 9 62 39 - 0

InfoClick

187350

Die nächste Ausgabe beantwortet die Frage was eine Molmassenverteilung ist.