

Was bedeutet GPC/SEC-Mechanismus?

DR. GÜNTER REINHOLD, PSS

Problemstellung

Um die Molmassenverteilung und die Molmassenmittelwerte von Polymeren richtig bestimmen zu können muss eine Trennung nach GPC/SEC-Mechanismus vorliegen.

Frage

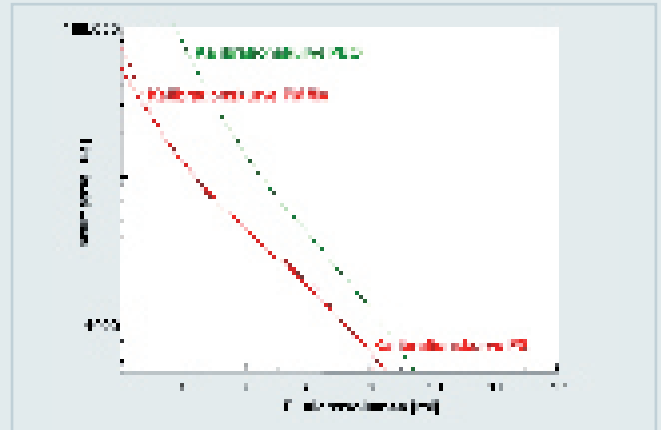
Was muss beachtet werden, um diese Forderung zu erfüllen? Wie trennt man auf einer GPC/SEC-Säule und was kann den Trennmechanismus negativ beeinflussen?

Antwort

Im Gegensatz zu anderen Trennverfahren in der Flüssigkeitschromatographie wird die GPC/SEC-Trennung durch den Entropieunterschied zwischen stationärer und mobiler Phase bestimmt. Die mobile Phase ist dabei der Eluent, der die Chromatographiesäule durchströmt, die stationäre Phase ist das Lösungsmittel in den Poren des Trägermaterials. Das Trägermaterial der Säule dient damit nur als Begrenzung für die Poren. Es kann als Stützmatrix der stationären Phase verstanden werden und soll in keinem Fall die chromatographische Trennung beeinflussen. Ein reiner GPC/SEC-Mechanismus liegt dann vor, wenn die Trennung eine porengrößenlimitierte und diffusionskontrollierte Chromatographie ist. Nur in diesem Fall ist die Trennung nach hydrodynamischen Volumen bzw. nach Molekülgröße möglich.

Funktionelle Gruppen der Matrix können die Trennung nach Molekülgröße beeinflussen. Neben attraktiven Wechselwirkungen wie hydrophobe oder hydrophile Adsorption können dabei auch repulsive Phänomene auftreten. Verstehen lässt sich dies bei negativ geladenen Matrices (z.B. sulfoniertes Divinylbenzol) und einem gleichsinnig geladenen Analyten (z.B. Polystyrolsulfonat). Hat der Eluent einen pH-Wert > 7 liegen sowohl das Trägermaterial als auch die Probe als Salz vor. Die Ladungen beider Komponenten stoßen sich natürlich ab. Sind die Poren des Trägermaterials groß genug, wird trotzdem ein Siebeffekt erreicht und eine Trennung nach Molmasse stattfinden. Diese ist aber nicht nur durch das hydrodynamische Volumen bestimmt. Sind die Poren zu klein, werden die Polymeren nicht mehr in die Poren eindringen und selbst im Zwischenkornvolumen wird die Diffusion zur Oberfläche durch die repulsiven Kräfte eingeschränkt. Die Folge ist eine Elution vor der Ausschlussgrenze der Säule. Dieses Phänomen gibt es aber nicht nur bei negativ und positiv geladenen Proben. Es kann auch dann zur Repulsion kommen, wenn die Polaritätsunterschiede zwischen Analyt/Eluent und Trägermaterial sehr groß sind.

Man kann dies am Beispiel der Elution von Polystyrol (PS) und Polyethylenoxid (PEO) in Dimethylacetamid (DMAc) an



Niedermolekulare PEOs, PMMAs und Polystyrole auf einer Polyvinylalkoholphase in DMF. PS und PMMA zeigen repulsive Wechselwirkung erkennbar auch an dem zugänglichen Porenvolumen.

unterschiedlich polaren Matrices beobachten. PEO hat in DMAc bei gleicher Molmasse ein größeres hydrodynamisches Volumen als PS und sollte deshalb vor dem PS eluieren. An einer Polyester-Matrix (z.B. GRAM) wird dies auch gemessen. Wird aber eine Matrix mit OH-Gruppenfunktionalität verwendet (z.B. polare Säulen) eluiert PS vor PEO. Inwieweit die Unverträglichkeit zur Matrixoberfläche, die Solvation von Analyt und Matrix oder die Polymeren-Löslichkeit nahe der Oberfläche des Trägermaterials diesen Effekt hervorruft, kann nicht unterschieden werden. Damit ist z.B. eine universelle Kalibration auf dieser Säule nicht mehr anwendbar, es muss auf ein besser abgestimmtes System ausgewichen werden.

Fazit

■ GPC/SEC-Methodenentwicklung besteht darin für die eigenen Proben ein passendes Säulen-/Lösungsmittelsystem zu finden.

■ Nur in einem polar ausbalancierten System kann ein idealer GPC/SEC-Mechanismus erwartet werden.

■ Intelligente Detektion ist kein Ersatz für eine robuste GPC/SEC-Methode, da Molmassenverteilungen nur bestimmt werden können wenn vorher eine Trennung stattgefunden hat.

+49 (0) 61 31 / 9 62 39 - 90

In der nächsten Ausgabe geht es um alternative Kalibrierverfahren für die GPC.

laborpraxis.de

InfoClick
286772