

# PSS Auftragsanalytik

Produktinformation der PSS Polymer Standards Service GmbH



Version: Herbst-2001

Analytik ist **Vertrauenssache**  
Vertrauen Sie der **Fachkompetenz** von PSS



## Highlights

- Kundenorientiert
- Schnelle Bearbeitungszeit
- Modernste Geräte-Ausstattung
- Methodenentwicklung und -transfer
- Exzellentes Preis-Leistungs-Verhältnis

Zuverlässige und  
reproduzierbare Ergebnisse  
zertifiziert nach  
DIN EN ISO 9001.





## Wir stellen uns den Aufgaben

**PSS** ist bekannt als innovatives Unternehmen für die Entwicklung von Polymerstandards, GPC-Säulen und -Software. Darüber hinaus bietet **PSS** einen umfassenden Rundum-Service im Bereich der Polymer-Charakterisierung.

Auf Grund des gesammelten Know-hows unserer qualifizierten Mitarbeiter und unserer modernsten instrumentellen Ausrüstung können wir selbst komplexe analytische Fragestellungen schnell und zuverlässig bearbeiten. So garantiert die große Anzahl chromatografischer Anlagen (zurzeit 15), die mit den verschiedensten Eluenten betrieben werden, eine schnelle Bearbeitungszeit des Messauftrags.

Seit 1998 sind alle Unternehmensbereiche nach DIN EN ISO 9001 zertifiziert. Die im Rahmen der Zertifizierung festgelegten strengen Testkriterien für Analysemethoden und System-Überprüfungen gewährleisten zuverlässige und reproduzierbare Analyseergebnisse. Die kontinuierliche Weiterbildung unserer Mitarbeiter durch interne und externe Schulungen garantiert, dass die hohen Qualitätsanforderungen erfüllt werden.

## Leistungsspektrum der GPC

Produzenten und Verarbeiter brauchen eine fundierte, zuverlässige und nachvollziehbare Qualitätskontrolle von synthetischen Polymeren und Biopolymeren. Neben der chemischen Identität (Reinheit) spielt auch die Molmassen-Verteilung des Polymers eine wichtige Rolle, denn sie beeinflusst im hohen Maße die physikalischen und anwendungstechnischen Produkteigenschaften.

Die Gel-Permeations-Chromatografie (GPC) hat sich zu einer etablierten Separationsmethode zur Bestimmung der mittleren Molmassen und der Molmassen-Verteilung von Polymeren entwickelt.

Die GPC trennt die Probe nach molekularer Größe: die großen Moleküle (hohe Molmassen) eluieren dabei zuerst von der Säule, die kleinen (kleine Molmassen) zuletzt. Diese Separationstechnik lässt sich auch einsetzen zur Additiv-Analytik, zu Gehaltsbestimmungen von oligomeren Produkten und zur Aufreinigung (clean up) von Proben.

Durch moderne Online-Kopplungstechniken mit speziellen Detektoren lässt sich eine Vielzahl zusätzlicher Informationen über die untersuchte Substanz gewinnen.



## Wir können die GPC durchführen

- klassisch-analytisch, präparativ und mikroanalytisch
- in organischen und wässrigen Eluenten-Systemen, mit Elektrolyt-Zusatz oder mit Zugabe organischer Modifier
- als Hochtemperatur-GPC (bis 155°C)



# Konventionelle GPC

Kunststoffverarbeiter stehen oft vor folgendem Problem: Warum unterscheiden sich verschiedene Polymerchargen im Verarbeitungsprozess oder in den späteren Produkteigenschaften, obwohl die Spezifikationen des Rohstoffes gleich sind? Hier bietet die konventionelle GPC unter Verwendung eines Konzentrationsdetektors (UV, RI) eine hervorragende Möglichkeit zum Probenvergleich (Gut-Schlecht-Kontrolle), auch ohne Kalibrationsaufwand.

Da die GPC die gesamte Verteilungsinformation liefert, lassen sich auch geringfügige Unterschiede zwischen Proben deutlicher erkennen als bei bloßer Kontrolle statistischer Mittelwerte (Viskositäten aus Ubbelohde-Messungen u.a.). Stabilitätsprüfungen, Abbau-Untersuchungen von synthetischen und Bio-Polymeren sind weitere wichtige Anwendungen dieser robusten Analysen-Methode.

Über einen internen Standard wird die Flusskonstanz der Pumpe überprüft und gegebenenfalls korrigiert. Die Molmassen-Verteilung lässt sich aus den Elutionskurven berechnen unter Verwendung der Kalibrationskurve.

Wichtig für Produktzulassungen auf dem US-amerikanischen Markt: Aus der gesamten Molmassen-Verteilung kann mit geringem Aufwand der relative Massenanteil einer gegebenen Molmasse (zum Beispiel < 500 g/mol) kalkuliert werden. Weiterhin lassen sich in der Regel Additive oder Stabilisatoren durch die GPC vom Polymer trennen. Sind zum Beispiel die Additive bekannt, kann eine quantitative Gehaltsbestimmung durchgeführt werden.

Im Analysenbericht werden alle messrelevanten Parameter aufgelistet, die Probenvorbereitung beschrieben und die Ergebnisse in der unten angegebenen Form dokumentiert.

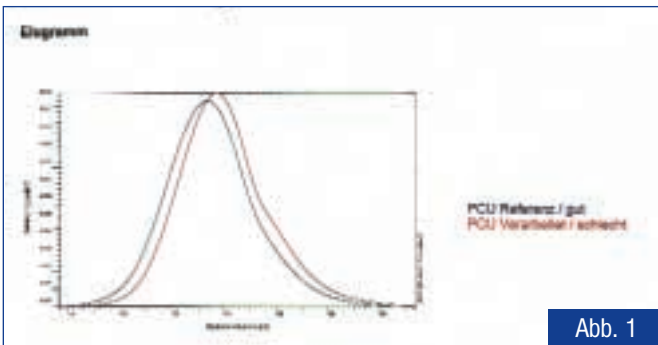


Abb. 1

Abbildung 1: Elutionskurven zweier PMMA-Proben zum qualitativen Probenvergleich (Gut-Schlecht-Vergleich).

Bei entsprechender Kalibrierung erhält man neben den verschiedenen statistischen Molmassen-Mittelwerten die Information über die Molekulargewichts-Verteilung. Als Hersteller der größten Auswahl von Polymerstandards ist PSS in der Lage, für die Lösung der analytische Aufgabe schnell und direkt den optimalen Standardtyp einzusetzen.

Vor jeder Messserie führt PSS eine Systemverifikation und eine komplette Kalibrierung durch, in der Regel mit neun Kalibrationspunkten (vgl. Abb. 2).

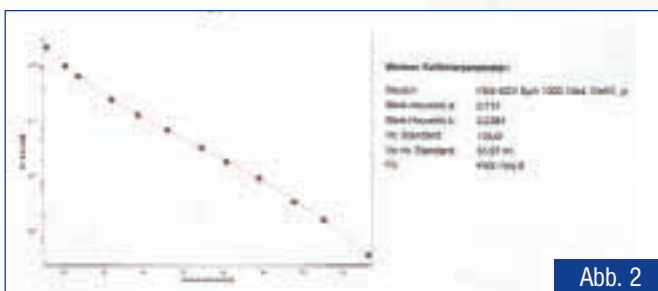


Abb. 2

Abbildung 2: Typische Kalibrationskurve erstellt mit PSS Polystyrol ReadyCals in THF. Säulen: PSS-SDV, 5µm Partikelgröße, Porosität 1.000 Å, 10<sup>5</sup> Å, 10<sup>6</sup> Å, je 8x300 mm, Fluss: 1.0 ml/min, Detektor: RI

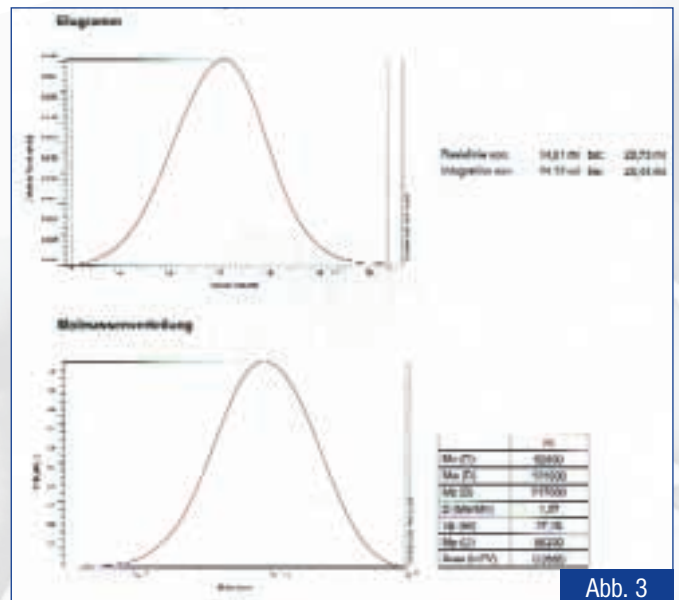


Abb. 3

Abbildung 3: Typischer PSS-Analysenreport: Eluogramm und differentielle Molmassen-Verteilung mit Ausgabe der mittleren Molmassen.

## Ihr Ergebnis auf einen Blick:

- Einfacher, direkter Probenvergleich
- Molekulargewichts-Verteilung
- Molekulargewichts-Mittelwerte
- Massenanteile, zum Beispiel: < 500g/mol
- Chemische Zusammensetzung



## Lichtstreuungskopplung

Wenn keine geeigneten Polymerstandards zur Verfügung stehen, besteht dennoch die Möglichkeit, absolute Molmassen zu bestimmen; und zwar durch die GPC-Lichtstreuungskopplung. Hierbei nutzt man die GPC zur Auftrennung nach molekularer Größe und die online geschaltete Lichtstreuung zur direkten Bestimmung der Molmasse. Damit können auch ohne Kalibration Informationen über die absolute mittlere Molmasse (Mw) und über die Molekulargewichtsverteilung gewonnen werden. Die Lichtstreuung lässt sich - abhängig von Polymertyp - jedoch nur für Molmassen größer 5.000 g/mol mit Erfolg einsetzen.

Neben einem Kleinwinkel-Lichtstreuendetektor (LALLS) setzt **PSS** ebenfalls einen Mehrwinkel-Lichtstreuendetektor (MALLS) im Routinebetrieb ein. Dieser bietet den Vorteil, dass Trägheitsradien aus der Winkelabhängigkeit der Streuintensität berechnet werden können.

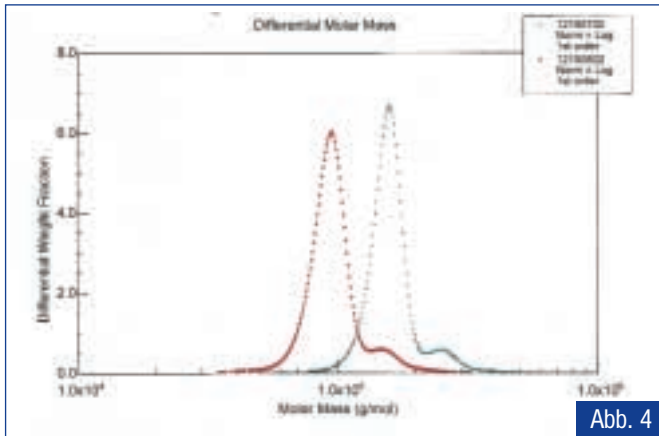


Abb. 4

Abbildung 4: Differentielle Molmassenverteilung zweier Protein-Proben in einer Überlagerung. Beide Albumin-Proben zeigen Anteile von Dimeren.

Durch die Kombination von absoluten Molekulargewichten und den korrespondierenden Trägheitsradien lassen sich wichtige Strukturinformationen (zum Beispiel Verzweigungsinformationen) der Probe gewinnen.

## Viskositätskopplung

Eine weitere Möglichkeit bietet der Einsatz von Viskositätsdetektoren. Hier lassen sich wahre Molmassen bestimmen, auch wenn keine geeigneten Standards - gleicher chemischer Aufbau wie die relevante Probe - vorhanden sind. Diese Methode nutzt das Konzept der universellen Kalibration und liefert ergänzend zu den wahren Molmassen und Molmassen-Verteilungen auch Strukturinformationen. Gegenüber der Lichtstreuung lassen sich mit dieser Methode selbst relativ kleine Moleküle (zum Beispiel Oligomere) analysieren.

Die GPC-Viskositätskopplung ermöglicht anhand einer einzigen Probe eine direkte Messung der wichtigen Beziehung zwischen der intrinsischen Viskosität und der Molmasse. Daraus lassen sich für das untersuchte Polymer-Solvent-System die Mark-Houwink-Parameter errechnen, die die Strukturinformationen enthalten.

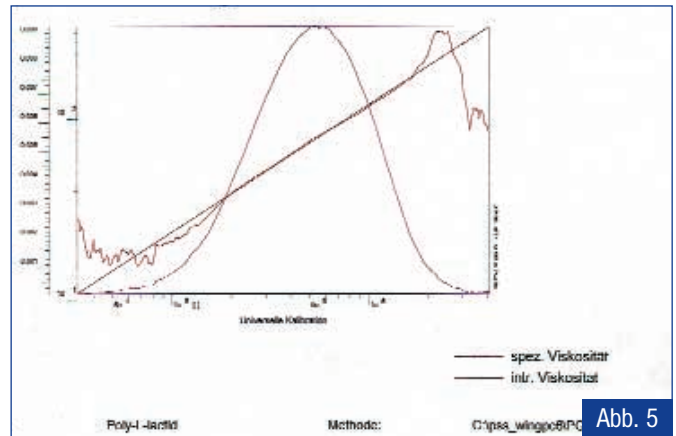


Abb. 5

Abbildung 5: Typischer Analysenreport einer Viskositätsdetektion. Differentielle Molmassenverteilung und Plot der Abhängigkeit der intrinsischen Viskosität von der Molmasse zur Bestimmung der Mark-Houwink-Koeffizienten.

## Ihr Ergebnis auf einen Blick:

- Molekulargewichts-Verteilung
- Molekulargewichts-Mittelwert Mw absolut
- Trägheitsradien
- Verzweigungs- /Strukturinformationen

## Ihr Ergebnis auf einen Blick:

- Intrinsische Viskosität
- Mark-Houwink-Parameter
- Molekulargewichts-Verteilung
- Molekulargewichts-Mittelwerte
- Verzweigungs- /Strukturinformationen



## LC-FTIR-Kopplung

Häufig ist nicht die Kenntnis der Molmassen-Verteilung relevant, sondern es müssen auch die Bestandteile einer komplexen Mischung (Polymer, Zusatzstoffe wie Additive etc.) identifiziert werden. Aus einer einfachen Separation (GPC, HPLC) erhält man jedoch kaum Informationen über die chemische Zusammensetzung einer Probe. Abhilfe schafft hier die Kopplung der Chromatografie mit der Fourier-Transform-Infrarot-(FTIR-) Spektroskopie.

Hierbei wird mit einem Kopplungs-Interface die chromatografisch separierte Probe vom Lösemittel befreit und separiert auf einem Germanium-Träger niedergeschlagen. Von diesem werden dann lösungsmittelfreie FTIR-Spektren aufgenommen. Als Ergebnis erhält man eine Spektrenserie in Abhängigkeit von der Elutionszeit. Mittels einer Spektren-Bibliothek lassen sich Einzelsubstanzen identifizieren.

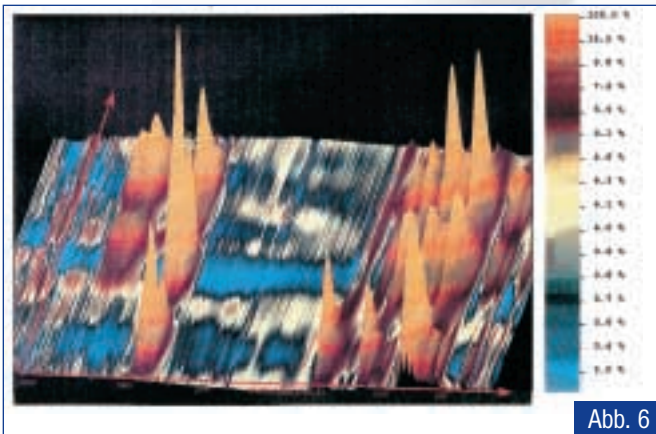


Abb. 6

Abbildung 6:

Plot aus einer GPC-FTIR-Kopplung zur Substanzidentifizierung. FTIR Spektrenserie in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen eines komplexen Terpolymers.

## 2D-Chromatografie

Bei komplexen Polymer-Systemen - beispielsweise Polymer-Blends, Copolymeren oder funktionalisierten Polymeren - hat man es nicht nur mit einer einfachen Kettenlängen-Verteilung (physikalische Heterogenität) zu tun. Vielmehr sind diese Produkte auch heterogen bezüglich ihrer Chemie und/oder Struktur. Reine GPC genügt nicht, um solche Systeme zu charakterisieren, da sie nur nach Molekülgröße trennt. Die Lösung dieser komplexen Problemstellung liegt in der Kombination zweier chromatografischer Separationsmethoden.

In den meisten Fällen bietet es sich an, in der ersten Chromatografie nach der chemischen Zusammensetzung zu trennen (HPLC-Separation), und im Anschluss chemisch reine Fraktionen mithilfe der GPC nach Molekülgröße zu trennen.

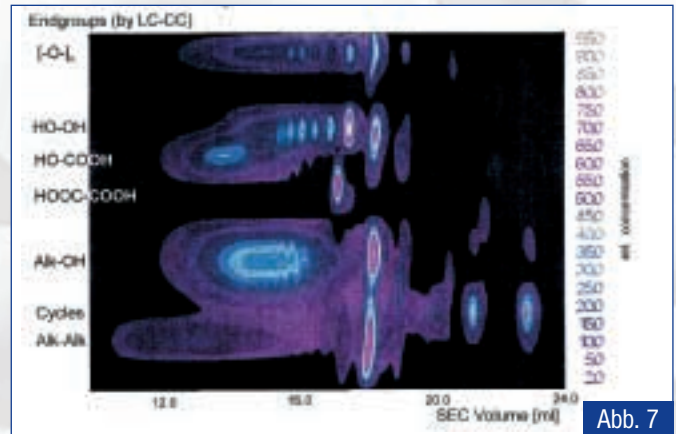


Abb. 7

Abbildung 7:

Konturplot einer HPLC-GPC-Kopplung. Trennung nach Endgruppenfunktionalität und Molmasse.

Derartige Analysen sind allerdings nur dann effizient durchführbar, wenn Gerätesteuerung und Datenaufnahme automatisiert sind (Online-Kopplung). Zudem benötigt diese 2D-Chromatografie eine spezielle Software zur Auswertung, und zwar PSS WINGPC 2D. Diese ermöglicht erst, die Vielzahl an Daten quantitativ zu fassen und grafisch darzustellen. PSS bietet diese Möglichkeit der Methodenentwicklung und Durchführung der Analytik an.

## Ihr Ergebnis auf einen Blick:

- Chemischer Aufbau
- Chemische Reinheit
- Additiv-Informationen
- Chemische Zusammensetzung

## Ihr Ergebnis auf einen Blick:

- Vollständige Deformulierung
- Zusammensetzung
- Endgruppenverteilung
- Molekulargewichts-Verteilung
- Molekulargewichts-Mittelwerte
- Copolymer-Zusammensetzung



## Statische Lichtstreuung

Die statische Lichtstreuung (klassische Lichtstreuung oder Rayleigh- Streuung) ist eine etablierte, exakte und absolute Methode zur Bestimmung der mittleren Molmassen ( $M_w$ ) eines Polymers.

Statisch bedeutet, dass die Probelösung direkt, also ohne vorgeschaltete Separation, in einer Lichtstreu-Küvette gemessen wird. Man bestimmt die Excess-Rayleigh-Streuung, die proportional zur mittleren Molekülgröße der gelösten Substanz ist. Um die mittlere Molmasse (Gewichtsmittel der Molmasse  $M_w$ ) zu bestimmen, wird eine Konzentrationsreihe ( $c$ ) der Probe bei verschiedenen Winkeln ( $\theta$ ) gemessen. Für diese Messung muss das Brechungsinkrement  $dn/dc$  der Probe im verwendeten Lösungsmittel bekannt sein.

Aus den Daten lässt sich die mittlere Molmasse  $M_w$  mit hoher Präzision ermitteln, und zwar durch grafische Auftragung und Expolation auf  $c$  und  $\theta$  gegen null. Auch lässt sich der zweite Virial-Koeffizient  $A_2$  aus den Messdaten ableiten als eine weitere wichtige physikalische Kenngröße.

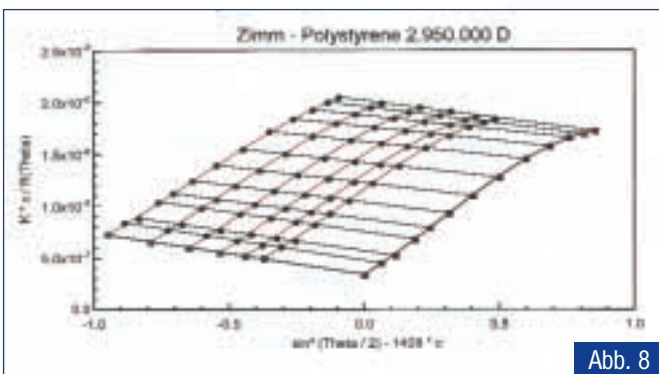


Abbildung 8: Klassischer Zimm-Plot eines Polystyrols gemessen in Toluol mit einem Mehrwinkel-Lichtstreugerät.

## Ihr Ergebnis auf einen Blick:

- Molekulargewichts-Mittelwert  $M_w$  absolut
- Trägheitsradien
- Zweiter Virialkoeffizient

## Statische Viskositätsmessung

Viskositätsmessungen sind von Bedeutung insbesondere zur Qualitätskontrolle von Polymeren. Diese Messungen, die unter standardisierten Bedingungen durchgeführt werden müssen (DIN, ASTM u.a. Normen), liefern Kenngrößen, die zum Beispiel für den Kunststoffverarbeiter relevant sind. Dabei handelt es sich grundsätzlich um Integralwerte, das heißt, man bestimmt einen Mittelwert über die gesamte untersuchte Probe.

PSS ist in der Lage, unterschiedliche Lösungsviskositäten zu bestimmen, wie relative Viskosität, inherente Viskosität, Grenzviskosität u.a. Diese Analysen können selbst in "ungewöhnlichen" Lösungsmitteln (HFIP, meta-Kresol, ortho-Dichlorbenzol, Ameisensäure) bis zu Temperaturen von 150 °C durchgeführt werden.

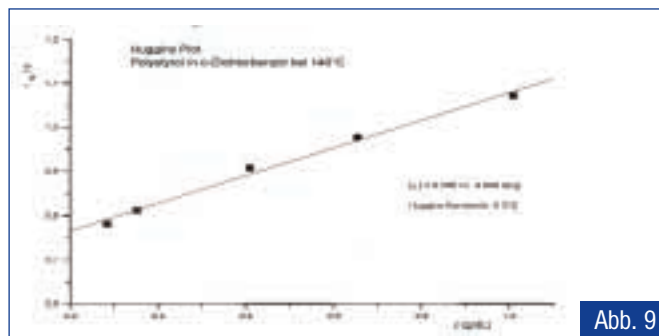


Abbildung 9: Auftragung nach Huggins zur Bestimmung der intrinsischen Viskosität am Beispiel eines Polystyrols gemessen in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C.

## Ihr Ergebnis auf einen Blick:

- Absolute, relative, inherente und intrinsische Viskosität
- Huggins-, Krämer-Konstanten

## Dampfdruck-Osmometrie

Die osmotische Molmassen-Bestimmung zählt zu den wichtigsten Untersuchungsmethoden zur Bestimmung des Zahlenmittels der Molmasse  $M_n$ . Letzteres ist eine bedeutende Kenngröße für die Interpretation von kinetischen Untersuchungen, von Polymerisations-Verfahren und Copolymerisationen.

Auch für Präpolymere mit nicht allzu großer Molmasse ist diese Untersuchungsmethode interessant. Für zu erwartende mittlere Molmassen  $M_n < 10\,000$  g/mol bietet PSS dampfdruckosmotische Messungen in den Lösungsmitteln Toluol und Reinstwasser an. Neben der Bestimmung der Gerätekonstante werden vier abgestufte Probenkonzentrationen gemessen und mithilfe eines grafischen Auswerteverfahrens die mittlere Molmasse  $M_n$  und der zweite Virialkoeffizient  $A_2$  bestimmt.

## Ihr Ergebnis auf einen Blick:

- Molekulargewichts-Mittelwert  $M_n$



## Bestimmung des Brechungsinkrements ( $dn/dc$ )

Zur Auswertung von Lichtstreuendaten ist die Kenntnis einer stoffspezifischen Kenngröße notwendig, des so genannten spezifischen Brechungsinkrements  $dn/dc$  der untersuchten Probelösung. Wenn diese Konstante für das untersuchte Polymer-Solvent-System aus Literaturdaten nicht bekannt ist, muss es mit hoher Präzision gemessen werden, da es in der Lichtstreuformel quadratisch eingeht.

**PSS** bietet diesen Messservice und setzt für diese Bestimmungen das moderne und leistungsfähige Instrument PSS ScanRef ein. Auf Grund des Geräteaufbaus und des interferometrischen Messprinzips kann der Brechungsindex direkt mit exzellenter Präzision ohne Gerätekalibration bestimmt werden.

Zur Durchführung von statischen Messungen wird eine Konzentrationsreihe der Probelösung untersucht. Die Phasenverschiebung (Messgröße) wird in Abhängigkeit der Konzentration grafisch aufgetragen. Das Brechungsinkrement  $dn/dc$  lässt sich bestimmen aus der Steigung der resultierenden Geraden.

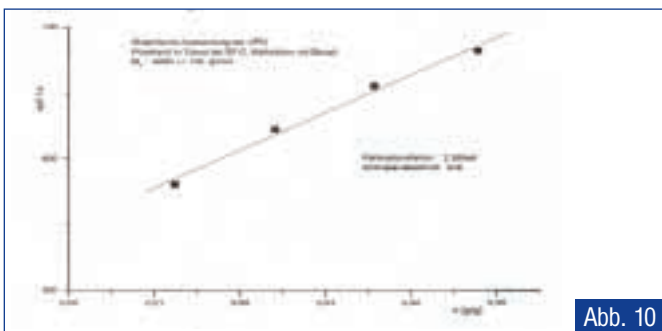


Abb. 10

Abbildung 10:

Grafische Auftragung zur Bestimmung des Brechungsinkrements  $dn/dc$  aus der Steigung der Extrapolationsgeraden.

## Ihr Ergebnis auf einen Blick:

- Spezifisches Brechungsinkrement

## Porengrößenbestimmung

Poröse Materialien werden heute in vielen Bereichen eingesetzt und dienen primär zur Abtrennung ungewünschter Stoffe (Membranen in der Medizintechnik, Dialyse) oder zur Anreicherung von gewünschten Stoffen (zum Beispiel in der Biotechnologie). Dabei ist die Kenntnis der Porengröße und der Porengrößenverteilung für die Produkt-Optimierung von entscheidender Bedeutung.

Traditionell werden diese Bestimmungen durchgeführt mittels inverser Chromatografie, Gas-Adsorption oder Quecksilber- porosimetrie. Die beiden letztgenannten Methoden sind allerdings in dem zugänglichen Größenbereich eingeschränkt oder wegen der Toxizität nicht unbedenklich.

**PSS** nutzt die inverse GPC zur Charakterisierung der Porengrößen-Verteilung der Proben und bietet dies als Serviceleistung an. Invers bedeutet, dass eine Reihe von Sonden-Molekülen mit bekannten Größen (Größenstandards) auf dem porösen Material chromatografiert werden. Aus den Retentionszeiten der Größenstandards lassen sich unter Nutzung einer speziellen Software (**PSS POROCheck**) die mittlere Porengröße sowie die Porengrößen-Verteilung berechnen.

Zusätzlich werden weitere wichtige Parameter bestimmt wie das Porenvolumen, spezifische Oberfläche und die Selektivität für bestimmte Partikel- oder Molekülgrößen. Anzuwenden ist dieses Verfahren für Partikel im Größenbereich von 1.5 bis 600 nm.

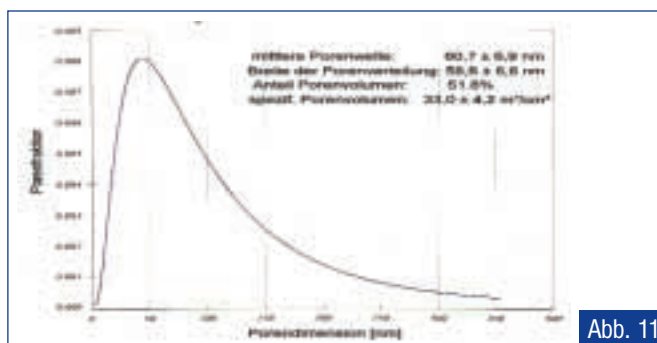


Abb. 11

Abbildung 11:

Plot der Partikelgrößenverteilung erhalten über inverse GPC und ausgewertet mit **PSS POROCheck**

## Ihr Ergebnis auf einen Blick:

- Porengrößen-Verteilung
- Porenvolumen

## Methodenentwicklung und spezielle Untersuchungsmethoden

Für komplexe Fragestellungen im Bereich der Polymer-Charakterisierung bietet **PSS** auch die Ausarbeitung und Prüfung einer Analysenmethode an. Dies erfolgt in enger Abstimmung mit dem Auftraggeber. Erst nach Erstellung eines "Entwicklungsplans" kann der Zeit- und Arbeitsaufwand abgeschätzt werden.

Auch weitere physikalische Untersuchungsmethoden können von uns durchgeführt werden, zum Beispiel: NMR zur Endgruppenbestimmung, MALDI-TOF, Pyrolyse-GC, DSC, dynamische Lichtstreuung u.a.

**PSS - Wir finden immer eine Lösung.**

Anwendungsbereich	Methode	Primärinformation
qualitativer Probenvergleich (Gut-Schlecht-Muster) Polymerabbau	konventionelle GPC ohne Kalibration	Elutionskurven
Prozesskontrolle u. -optimierung Qualitätskontrolle Produktkontrolle Produktzulassungen	konventionelle GPC mit Molmassen-Kalibration	Kalibrationskurve Elutionskurven mittlere Molmassen (Mn, Mw, Mz) Molmassen-Verteilung Molmassen-Grenzwerte
Copolymere, Blends Additive	konventionelle GPC mit Molmassen- und Detektor-Kalibration	Kalibrationskurven Elutionskurven chemische Zusammensetzung mittlere Molmassen und Molmassen-Verteilung
Forschung und Entwicklung Pharmazeutische Produkte Biopolymere	GPC-Lichtstreuungkopplung	Mw absolut Molmassen-Verteilung Trägheitsradien Strukturinformation Aggregation
Forschung und Entwicklung Pharmazeutische Produkte Biopolymere	GPC-Viskositätskopplung	universelle Kalibration Grenzviskosität mittlere Molmassen (Mn, Mw, Mz) Molmassen-Verteilung Strukturinformation: Verzweigungen Mark-Houwink-Parameter
Forschung und Entwicklung Fremdmuster	GPC-FTIR-Kopplung HPLC-FTIR-Kopplung	Substanz-Identifikation chemischer Aufbau/Reinheit chemische Zusammensetzung Additiv-Analytik Molmassen-Verteilung
Forschung und Entwicklung Pharmazeutische Produkte Biopolymere interne Referenzsubstanzen	Statische Lichtstreuung	Mw absolut Trägheitsradius zweiter Virialkoeffizient
Forschung und Entwicklung Pharmazeutische Produkte Biopolymere interne Referenzsubstanzen	Statische Viskositätsmessung	Viskosität der Probe absolute, relative, inherente, intrinsische Viskosität, Huggins-, Krämer-Konstanten
Fremdmuster	Statische FTIR-Messung	Substanz-Identifikation
Präpolymere, Oligomere	Dampfdruck-Osmometrie	Zahlenmittel der Molmasse Mn
Substanz spez. Konstante für Lichtstreuung oder andere phys. Untersuchungs-Methoden	Bestimmung des Brechungsinkrements (dn/dc)	dn/dc der Probe mit Fehlergrenzen
poröse Materialien: Sorbenzien, Membranen	inverse GPC	Porengrößen-Verteilung, Porenvolumen

## PSS Polymer Standards Service

**PSS Polymer Standards Service GmbH**  
Postfach 3368  
55023 Mainz  
Deutschland

Tel.: +49 (0) 6131 9 62 39 - 0  
Fax: +49 (0) 6131 9 62 39 - 11

E-Mail: [info@polymer.de](mailto:info@polymer.de)  
<http://www.polymer.de>

### PSS USA

10111 Colesville Road, 2nd Floor, Suite 123  
Silver Spring, MD 20901  
USA

Tel: +1 301 681 9624  
Fax: +1 301 681 2709

E-Mail: [MGray@polymer.de](mailto:MGray@polymer.de)  
<http://www.polymer.de>

Ihr Ansprechpartner