

Warum ist die GPC eine Relativmethode?

Problemstellung

Die Molmassenmittelwerte unterschiedlicher Polymere sollen mittels GPC bestimmt werden. In einem GPC-Experiment werden zuerst die Retentionszeiten der Polymere ermittelt. Unterschiedliche Polymere haben unterschiedliche Retentionszeiten.

Frage

Wie erhält man aus dem Elutionsvolumen bzw. der Retentionszeit die Molmasse bzw. die Molmassen-Verteilungsinformationen der untersuchten Proben?

Antwort

Die direkt zugängliche Messgröße in der GPC ist die Retentionszeit R_t bzw. das Elutionsvolumen V_e der Polymere in Lösung. Verantwortlich für die Retentionszeit, und somit der eigentliche Trennparameter der Polymere, ist das hydrodynamische Volumen V_h , also der Raum den ein Polymer in Lösung einnimmt. Diese Größe ist proportional zur Molmasse:

$$V_h = [\eta] \times M$$

V_h = hydrodynamisches Volumen

$[\eta]$ = intrinsische Viskosität (reziproke Dichte des Moleküls)

M = Molmasse

In der GPC werden die Polymere nach Größe separiert. Zuerst eluieren die großen Moleküle, zuletzt die kleinsten Moleküle. Ein entsprechender Detektor (UV oder RI) zeichnet das Ergebnis der Separation auf und liefert das sog. Elugramm oder Chromatogramm. Um aus der Retentionszeit eines Polymeren auf die Molmasse und die Molmassenverteilung schließen zu können, muss das System inklusive der Trennsäule zuvor kalibriert werden. Dazu trennt man Polymere eines Typs mit bekannter Molmasse auf dem gleichen chromatographischen System und misst deren Retentionszeit, genauer das Retentionsvolumen V_p am Peakmaximum M_p . Wird nun die Molmasse M_p gegen das Elutionsvolumen V_p abgebildet ($\log M$ vs. V_e) und durch eine entsprechende Fitfunktion angepasst, so entspricht dies der Kalibrationskurve einer Säule oder Säulenkombination für einen bestimmten Polymertyp. Auf Grundlage dieser Kalibrationskurve lassen sich die Molmassenmittelwerte und Molmassenverteilung für alle Polymere des gleichen Typs genau bestimmen. Für Polymere eines anderen Typs unterscheiden sich die

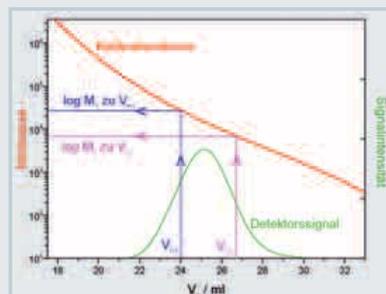
hydrodynamischen Volumina bei gleicher Molmasse. Die Molmassen können dann nur relativ bezogen auf die zugrunde liegende Kalibrationskurve bestimmt werden. Über das Konzept der universellen Kalibration können Kalibrationskurven unterschiedlicher Polymere ineinander umgerechnet und somit die wahren Molmassen der anderen Polymere ermittelt werden. Unabhängig von

der Bestimmung der wahren Molmassen gelingt ein qualitativer Vergleich zweier Polymere durch einfache Überlagerung der Elugramme. Unterschiede in den hydrodynamischen Volumina zweier Polymere können so direkt detektiert und mit Produktveränderungen oder Produkteigenschaften korreliert werden.

Fazit

- Die eigentliche Messgröße in der GPC ist das Elutionsvolumen.
- Die GPC trennt Polymere nach hydrodynamischem Volumen V_h (nicht nach Molmasse).
- Für die Molmasseninformationen muss eine entsprechende Kalibrationskurve zugrunde gelegt werden.
- Die GPC liefert Molmassenmittelwerte und Molmassen-Verteilungsinformationen.

☎ Fax: +49 (0 61 31) 9 62 39 - 11



1 Werden die hydrodynamischen Volumina V_h (blau und lila) auf die Kalibrationskurve (rote Kurve) abgebildet, so können die entsprechenden Molmassen auf der Molmassenachse (links) abgelesen werden. Eine entsprechende Summation über alle Polymerketten des Elugrams führt zu den gewünschten Molmasseninformationen. Die rechte Achse repräsentiert die Signalintensität des Elugrams. Diese ist proportional der Häufigkeit der einzelnen Polymerketten innerhalb des Chromatogramms.