

Liebe Leser, diese Ausgabe der GPC Tipps & Tricks beschreibt die Möglichkeiten von GPC Kopplungsmethoden. Die nächste Ausgabe beschäftigt sich mit Proteinanalysen in der GPC.

Autor: Dr. Thorsten Hofe, PSS

GPC-Kopplungsmethoden – mehr Informationen über die Moleküle?

Problemstellung

Es soll die exakte Molmasse eines Polymers bestimmt werden. Es existiert aber keine geeignete Kalibrierkurve. Außerdem ist die Struktur des Polymers in Lösung unbekannt. Ist es verzweigt, sternförmig oder liegt ein kettensteife, starre Struktur vor?

Frage

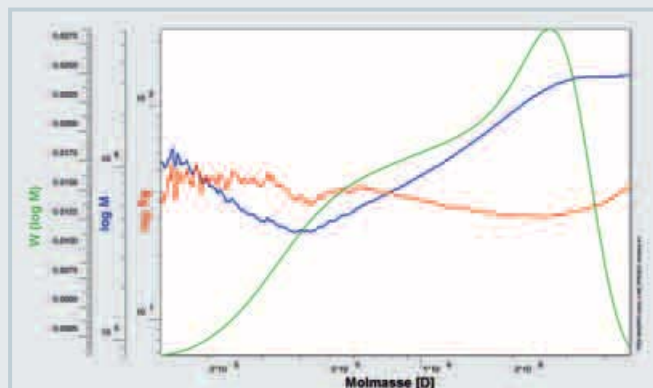
Wie kann die Molmasse ohne geeignete Kalibrierkurve bestimmt werden?

Welchen Einfluss haben die Strukturen auf das chromatographische Verhalten?

Wie können Strukturinformationen gewonnen werden?

Antwort

Die GPC trennt Polymere nach hydrodynamischem Volumen. Diese Separation oder Fraktionierung der Polymere nach Größe macht man sich bei den verschiedensten Kopplungstechniken zunutze. Die fraktionierten Polymere werden on-line durch eine Durchflusszelle geschickt. Hier kann dann entweder die Lichtstreuung oder die intrinsische Viskosität als Funktion der Polymergröße gemessen werden. Beide physikalische Messgrößen erlauben es, die Molmassenmittelwerte und Strukturinformationen ohne Kalibration zu bestimmen. Ein Multi-Angle-Laser-Light-Scattering (MALLS)-Detektor misst die Streustrahlung des Polymers als Funktion verschiedener Raumwinkel und erlaubt darüber hinaus noch die Bestimmung des Trägheitsradius R_g . Er ist der Strukturparameter für ein Polymer. Aus der Korrelation von R_g und Molmasse lassen sich die gewünschten Strukturinformationen gewinnen. Voraussetzung für die Bestimmung der Molmasse aus der Viskosimetrie ist eine universelle Kalibrierkurve. Auf Basis dieser Kalibrierkurve kann für jedes unbekannte Polymer die Molmasse berechnet werden, wenn die Viskosität bestimmt wurde. Aus dem Zusammenhang zwischen intrinsischer Viskosität und Molmasse lassen sich ebenfalls die Strukturparameter bestimmen. Der große Vorteil der Kopplung (on-line Messung) gegenüber der Batchmessung liegt darin, dass die GPC zur Fraktionierung verwendet werden kann. Der Detektor sieht dabei nicht nur ein Ensemble an Polymerketten unterschiedlicher Größe, sondern auch die nach Größe separierten Polymerketten. So ist es z.B. möglich zu zeigen, ob und wie sich während einer Poly-



1 Kopplungsinformationen (GPC-Lichtstreuung) für ein hochmolekulares, verzweigtes Dextran. Der Trägheitsradius nimmt ab während die Molmasse zunimmt. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Polymerdichte und somit die Verzweigung zunimmt.

merisation das gewünschte Produkt als Funktion der Molmasse verzweigt oder auch ob die Struktur wechselt (z.B. Knäuel zu Kugel). Weitere außerordentliche Vorteile sind, dass für diesen Informationsgewinn nur eine einzigen Messung mit sehr wenig Substanzmenge (etwa 3 – 10mg) erforderlich wird. Moderne Chromatographie-Software liefert komplette Auswertungen mit Molmassen-, Verzweigungs- und Strukturinformationen.

Fazit

- Molmassen können auch ohne Kalibrierkurve bestimmt werden.
- Die Bestimmung der Molmassen ist unabhängig von Polymerstrukturen möglich.
- Polymerstrukturen (Stern, Kugel, Stab) und Molmassen von Copolymeren können ermittelt werden.
- Online Kopplungen liefern komplette Molmassenverteilungsinformation, Batch-Messungen nur ausgewählte Mittelwerte.

Fax: +49 (0 61 31) 9 62 39 - 11