

Protokoll – Praktikum Makromolekulare Chemie

Gelpermeationschromatographie

Aufgabenstellung:

Mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie sind die synthetisierten Proben aus den Versuchen „Anionische Polymerisation“ und „Radikalische Polymerisation“ bezüglich ihrer Molmassen und Molmassenverteilungen zu charakterisieren.

Grundlagen:

Die Größenausschlusschromatographie (GPC, SEC) ist eine Standardmethode zur Bestimmung von Molmassenverteilungen in Polymerproben. Dabei werden die zu trennenden Makromoleküle in einer verdünnten Lösung durch eine Trennsäule gepumpt. Diese besteht aus porösen Gelen, wie vernetztem Polystyrol, Dextran und Polyacrylamid sowie Cellulose oder Silica-Gel.

Das Trennprinzip dieser chromatographischen Methode basiert auf dem hydrodynamischen Volumen der Makromoleküle. Trenngrenzen sind die obere und untere Ausschlussgrenze des Gels. Alle Moleküle die größer als die größten Poren sind, durchströmen die Säule ungehindert und treten nach einem Elutionsvolumen von

$$V_e = V_0$$

aus der Säule heraus. Ebenso werden Moleküle mit einem Volumen, das kleiner als die kleinsten Poren ist, nicht aufgetrennt. Diese Teilchen haben das gesamte Porenvolumen zur Verfügung und treten nach

$$V_e = V_0 + V_p$$

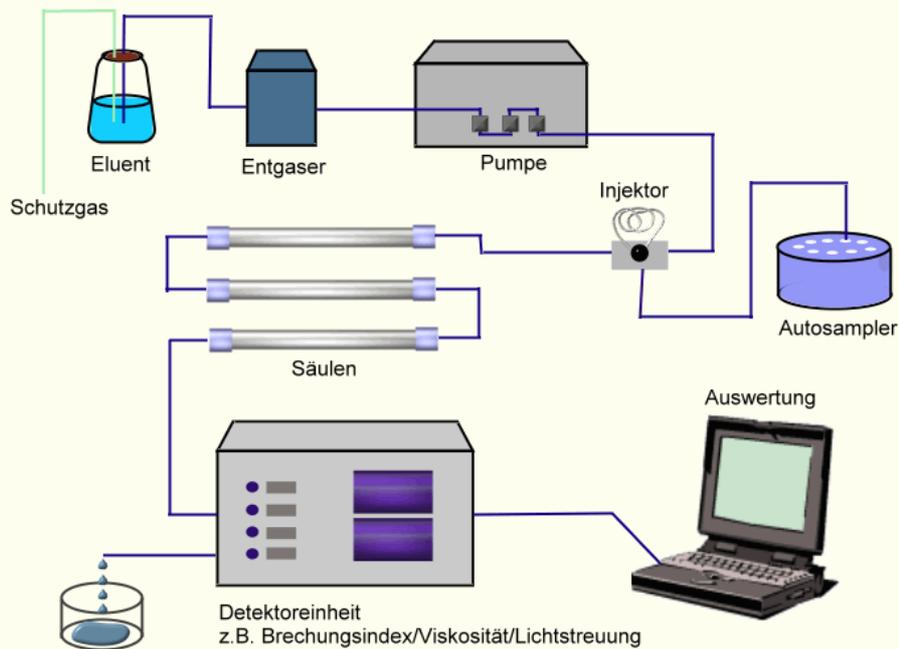
V_e ... Elutionsvolumen
 V_0 ... Zwischengelvolumen
 V_p ... Porenvolumen

aus der Säule. Alle Partikel mit einem Volumen zwischen den Ausschlussgrenzen werden aufgetrennt.

Die eigentlich interessierende Molmasse ist abhängig vom Elutionsvolumen. Durch Kalibrierung mit annähernd monodispersen Standardproben kann man ein erhaltenes Chromatogramm in die Molmassenverteilungsfunktion überführen. Diese Kalibrierung gilt aber nur für die Polymerart, für die sie durchgeführt wurde. Polymere mit gleicher Molmasse können nämlich unter gleichen Bedingungen unterschiedliche Dimensionen aufweisen. Dadurch erhält man auch unterschiedliche Elutionsvolumina. Durch Einführung der Grenzviskosität, kann eine universelle Kalibrierung durchgeführt werden.

$$V_h = [\eta] \cdot M \qquad \lg([\eta] \cdot M) = A - B \cdot V_e \qquad [\eta]_1 \cdot M_1 = [\eta]_2 \cdot M_2$$

Aufbau:



Im Wesentlichen besteht eine GPC-Anlage aus Pumpe, Injektionssystem, Trennsäulen und Detektor, an den oft eine Auswerteeinheit angeschlossen ist.

Die Pumpe sorgt durch Ansaugen des Laufmittels für einen konstanten Fluß durch das gesamte System. Dabei wird das Laufmittel durch einen Entgaser gesaugt, der gelöste Gase entfernen soll. Nach der Pumpe folgt das Injektionssystem, durch das die Probe manuell oder automatisiert über den Autosampler in das System gelangt. In den Trennsäulen findet nun die Auftrennung der Probe anhand des hydrodynamischen Radius der Moleküle statt. Vor den eigentlichen Trennsäulen wird noch eine kurze Vorsäule geschaltet, die Verunreinigungen aus der Probe entfernt und somit einer vorzeitigen Alterung der Trennsäulen entgegenwirkt.

Nach den Trennsäulen schließt sich der Detektor an. Gebräuchliche Arten sind der RI-, UV-, IR-, Viskosimetrie- bzw. Lichtstredetektoren. Dabei wird in konzentrationsabhängige (RI, UV, IR) und molekulargewichtsabhängige (Viskosimetrie, LS) Detektoren unterteilt. So sind die detektierten Signal bei den ersten Detektoren direkt proportional zur Konzentration und bei der zweiten Art zur Molmasse.

Durchführung:

Herstellung der Lösungen:

Jeweils ca. 5 mg der verschiedenen Proben werden in kleine Probegläschen eingewogen und in jeweils 1 mL THF aufgelöst. Für die Standards werden 10 mg in 2 mL THF gelöst. Um eine vollständige Auflösung der Polymere zu gewährleisten, werden die Proben für zwei Stunden stehen gelassen und hin und wieder geschüttelt.

| Probe | Inhalt | Einwaage | THF |
|-------|-----------------|----------|------|
| P1 | PMMA | 5,4 mg | 1 mL |
| P2 | PMMA + 0,1 %AH | 5,4 mg | 1 mL |
| P3 | PMMA + 0,5% AH | 5,6 mg | 1 mL |
| P4 | PMMA + 1% AH | 5,3 mg | 1 mL |
| P5 | PMMA + 2% AH | 5,5 mg | 1 mL |
| P6 | PS (rad.) | 5,2 mg | 1 mL |
| P7 | PS (an. M = 2k) | 5,0 mg | 1 mL |
| P8 | PS (an. M = 4k) | 5,5 mg | 1 mL |
| Kit 1 | PMMA-Standard | 10,0 mg | 2 mL |
| Kit 2 | PMMA-Standard | 10,0 mg | 2 mL |
| Kit 3 | PMMA-Standard | 10,0 mg | 2 mL |

Messung der Proben:

Für die Messung mit dem GPC sind folgende Parameter eingestellt:

- Flussmittel: THF + 0,3 vol-% Monomethylacetamid
- Fluss: 1 mL/min
- Säulendruck: 4,4 MPa
- Säulensatz: Vorsäule (l = 5 cm)
Trennsäule (l = 30 cm)

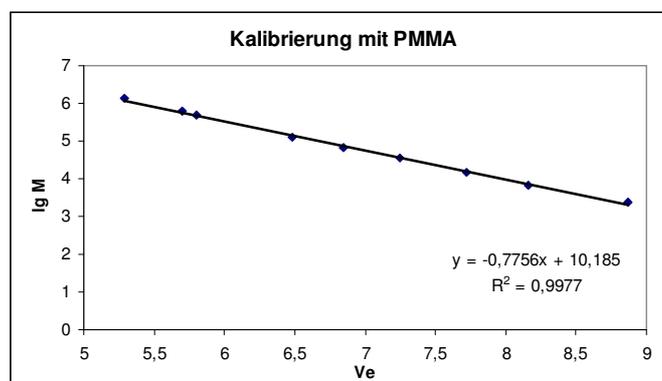
Vor jeder Messung wird die Spritze mit der neuen Probe gespült. Daraufhin füllt man die Injektionsschleife, bis überschüssige Lösung in das Abfallgefäß tropft. Durch Betätigung des Injektionshebels wird die Probe in das System gegeben. Dabei werden 20 µL injiziert. Das Detektorsignal wird sofort während der Messung am Computer dargestellt.

Nachdem das Signal des inneren Standards (BHT) detektiert wurde, kann mit einer neuen Injektion begonnen werden.

Ergebnisse/Auswertung:

Kalibrierung mit PMMA-Standards:

| | M_p [g/mol] | $\lg M_p$ | D | V_e [mL] |
|-------|------------------|-----------|------|---------------|
| Kit 1 | 2400 | 3,38 | 1,09 | 8,865 |
| | 34500 | 4,54 | 1,04 | 7,248 |
| | 480000 | 5,68 | 1,05 | 5,798 |
| Kit 2 | 6950 | 3,84 | 1,05 | 8,165 |
| | 67000 | 4,83 | 1,04 | 6,848 |
| | 610000 | 5,79 | 1,07 | 5,698 |
| Kit 3 | 15100 | 4,18 | 1,06 | 7,718 |
| | 127000 | 5,10 | 1,06 | 6,485 |
| | 1400000 | 6,15 | 1,07 | 5,286 |



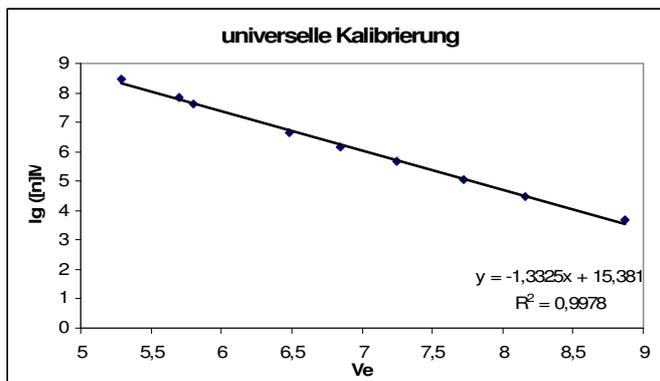
Aus der Kalibrierung ergeben sich die Parameter in der Gleichung $\lg M_p = A - B V_e$ zu

$$A = 10,19 \text{ und } B = 0,78$$

Kalibrierfunktion für PS nach universeller Kalibrierung:

| | | |
|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | <i>Polystyrol</i> | <i>Polymethylmethacrylat</i> |
| $[\eta] = K \cdot M^a$ | $K = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mL/g}$ | $K = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mL/g}$ |
| | $a = 0,71$ | $a = 0,72$ |

| | M_p [g/mol] | $[\eta]$ | $\lg([\eta]M)$ | D | V_e [mL] |
|-------|------------------|----------|----------------|------|---------------|
| Kit 1 | 2400 | 2,04 | 3,69 | 1,09 | 8,865 |
| | 34500 | 13,88 | 5,68 | 1,04 | 7,248 |
| | 480000 | 92,38 | 7,65 | 1,05 | 5,798 |
| Kit 2 | 6950 | 4,38 | 4,48 | 1,05 | 8,165 |
| | 67000 | 22,38 | 6,18 | 1,04 | 6,848 |
| | 610000 | 109,77 | 7,83 | 1,07 | 5,698 |
| Kit 3 | 15100 | 7,65 | 5,06 | 1,06 | 7,718 |
| | 127000 | 35,46 | 6,65 | 1,06 | 6,485 |
| | 1400000 | 199,65 | 8,45 | 1,07 | 5,286 |



Für die universelle Kalibrierung ergeben sich für die Faktoren:

$$A = 15,38 \text{ und } B = 1,33$$

Auswertung der PS-Chromatogramme:

Die Chromatogramme werden nach der universellen Kalibrierung ausgewertet. Folgende Zusammenhänge sind gegeben:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad \lg([\eta] \cdot M) = A - B \cdot V_e$$

$$\rightarrow M = \frac{10^{A-B \cdot V_e}}{K^{1/a}}$$

$$\begin{aligned} A &= 15,38 \\ B &= 1,33 \\ a &= 0,71 \\ K &= 0,014 \text{ mL/g} \end{aligned}$$

- 1.) PS – radikalisch polymerisiert
 $V_e = 8,834 \text{ mL} \quad \rightarrow \quad \underline{M_p = 1612 \text{ g/mol}}$
- 2.) PS – anionisch polymerisiert (1. Block)
 $V_e = 7,540 \text{ mL} \quad \rightarrow \quad \underline{M_p = 19224 \text{ g/mol}}$
- 3.) PS – anionisch polymerisiert (Gesamtpolymer)
 $V_e = 5,535 \text{ mL} \quad \rightarrow \quad \underline{M_p = 593318 \text{ g/mol}}$

$$M(PS) = a^{(PS)+1} \sqrt{\frac{K(PMMA) \cdot M^{a(PMMA)}(PMMA) \cdot M(PMMA)}{K(PS)}}$$

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1$$

| Probe | M _n (PMMA) | M _w (PMMA) | K (PMMA) | a (PMMA) | [η] (PMMA) | [η]M (PMMA) | M _n (PS) | M _w (PS) | U |
|---------|--------------------------|--------------------------|-------------|-------------|---------------|----------------|------------------------|------------------------|-------|
| PS rad. | 2142 | | 0,0075 | 0,72 | 1,88 | 4019 | 1555 | | 0,16 |
| PS 2k | 13480 | | 0,0075 | 0,72 | 7,05 | 95088 | 9893 | | 1,95 |
| PS 4k | 30980 | | 0,0075 | 0,72 | 12,84 | 397852 | 22847 | | 10,48 |
| PS rad | | 2477 | 0,0075 | 0,72 | 2,08 | 5160 | | 1800 | |
| PS 2k | | 39550 | 0,0075 | 0,72 | 15,31 | 605554 | | 29209 | |
| PS 4k | | 350700 | 0,0075 | 0,72 | 73,69 | 25843467 | | 262327 | |

Alle nach der universellen Kalibrierung berechneten Werte für M_p sind kleiner als die über die PMMA-Kalibrierung berechneten Werte.

Bestimmung der theoretischen Bodenzahl anhand des inneren Standards:

V_e (BHT) = 10,316 mL → Basisbreite w = 0,31 mL
 Halbwertsbreite w_{1/2} = 0,18 mL

Säulenlänge L = 350 mm

1.) $N = 16 \cdot \left(\frac{V_e}{w}\right)^2 = 17718 \quad \rightarrow \quad h = \frac{L}{N} = 20 \mu m$

2.) $N = 5,54 \cdot \left(\frac{V_e}{w_{1/2}}\right)^2 = 18196 \quad \rightarrow \quad h = \frac{L}{N} = 19 \mu m$