

# Chromatographische Porengrößenanalysen offenporiger Materialien

Dr. Christian Dauwe, Peter Kitz, PSS Polymer Standards Service, Mainz

Warum sich die Gelpermeationschromatographie (GPC) für die Porengrößenanalyse offenporiger poröser Materialien eignet, zeigt dieser Artikel.

Zur Analyse von porösen Materialien haben sich insbesondere  $N_2$ -Sorptionsmessungen und Hg-Intrusionsmessungen etabliert. Diese Methoden erlauben die Messung von Porenstrukturen an evakuierten Proben im Bereich von 4–400 Å bzw. von 35–3 000 000 Å. Bei diesen Messungen wird das poröse Material zuerst evakuiert und steht anschließend während der Messung im ständigen Kontakt mit dem Sondenmolekül. Somit werden ohne Unterscheidung schnell zugängliche wie auch nur langsam zugängliche, leere Poren bei der Messung erfasst.

Demgegenüber präsentieren wir hier eine derzeit noch wenig genutzte Methode (Inverse GPC). Sie erlaubt die Messung von schnell zugänglichen Porenstrukturen an solvensgefüllten, teilweise gequollenen porösen Materialien. Der Messbereich erfasst Poren von 5–6000 Å. Bei diesen Messungen wird das poröse Material in eine Chromatographiesäule gepackt. Danach trennt man chromatographisch unterschiedlich große Sondenmoleküle an dem Material. Die Sondenmoleküle stehen nur in sehr kurzzeitigem Kontakt mit dem porösen Material (wenige Sekunden), so dass hier schnellzugängliche Poren analysiert werden können.

## ■ Praktischer Nutzen der GPC-Posimetrie

Zahlreiche technische Prozesse an porösen Körpern verlaufen im Sekundenbereich (dynamische Prozesse wie z. B. Katalyse, Reaktionen, Trennungen, Adsorptionen,...). Zudem sind diese porösen Körper durch ein umgebendes Gas oder durch eine umgebende Flüssigkeit unter realen Bedingun-

gen zumindest teilweise gefüllt oder befinden sich zusätzlich in einem gequollenen Zustand. Für die Produkteigenschaften dieser porösen Materialien bei schnell verlaufenden Prozessen ist insbesondere die im fließenden, solvensgefüllten und teilweise gequollenen Zustand erkannte Porosität entscheidend.

Insbesondere aus diesem Grund haben wir das Prinzip der Inversen GPC in die praktische und leicht handhabbare Anwendung überführt. Obwohl das Prinzip der Inversen GPC zur Untersuchung der Quellungsporosität bereits bekannt ist, hat sich dieses Verfahren in der Vergangenheit kaum zur Untersuchung der Quellungsporosität durchströmter Systeme etabliert [1]. Dies führen wir insbesondere darauf zurück, dass in der Vergangenheit aufgrund des Fehlens eines leicht bedienbaren Computerprogramms diese Methode in Vergessenheit geriet. Deshalb hat PSS in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. Gorbunov – einem ausgewiesenen Experten der flüssigchromatographischen Porositätsbestimmung – das bekannte Verfahren der Inversen GPC in eine leicht bedienbare und aussagekräftige Software überführt. Das unter MS-Windows laufende Programm PSS PoroCheck™ erlaubt die direkte Analyse und ansprechende graphische

Präsentationen von Ergebnissen der inversen GPC-Porositätsmessung. Neben der Porengröße, den Porengrößenverteilungen und der erkannten Oberfläche der untersuchten Materialien lassen sich zahlreiche weitere Ergebnisse darstellen.

## ■ Experimentelles

Datenaufnahme: Die Software PSS WinGPC 6.20 steuert ein isokratisches HP1100 HPLC-System unter Verwendung eines Shodex RI-71-Detektors.

Weitere Messbedingungen: Eluent: THF, Fluss: 1,00 ml/min, Injektionsmenge: 20 µl, T: 20 °C, Molekülgrößenstandards: PSS Polystyrol ReadyCal:  $M_p = 162\text{--}2\,180\,000$  D. Die Berechnung der GPC-Kalibrationskurve erfolgte mit der Software PSS WinGPC 6.20, die Berechnung der Porosität erfolgte aus der gemessenen Polystyrol-Kalibrationskurve mit der Software PSS PoroCheck™.

## ■ Inverse GPC – das Messprinzip

GPC-Trennungen sind chromatographische Trennungen, die nach dem reinen Größenausschlussprinzip ablaufen. Um hiermit poröse Materialien zu untersuchen, benötigt man unterschiedlich große Sondenmoleküle. Der Eluent für die Trennung der unterschiedlich großen Sondenmoleküle muss so gewählt werden, dass er jede Art von Adsorption zwischen Sondenmolekül und Oberfläche verhindert. Für Porositätsuntersuchungen in organischen Eluents bewährt sich insbesondere das System unterschiedlich großer, eng verteilter Polystyrolstandards (Sondenmoleküle) im Eluenten THF (Tetrahydrofuran). Bei der Verwendung von Polystyrol PSS ReadyCal's erhält man aus einer injizierten Messlösung direkt vier Datenpunkte für die Porositätsermittlung. Für Untersuchungen der Porosität in Wasser bieten sich unterschiedlich große Dextran- oder Pullu-

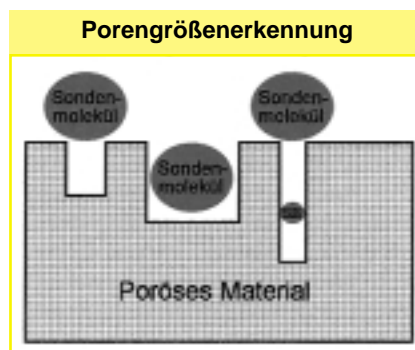


Abb. 1: GPC-Porenenerkennung anhand unterschiedlich großer Sondenmoleküle zur Abbildung verschieden großer Poren.

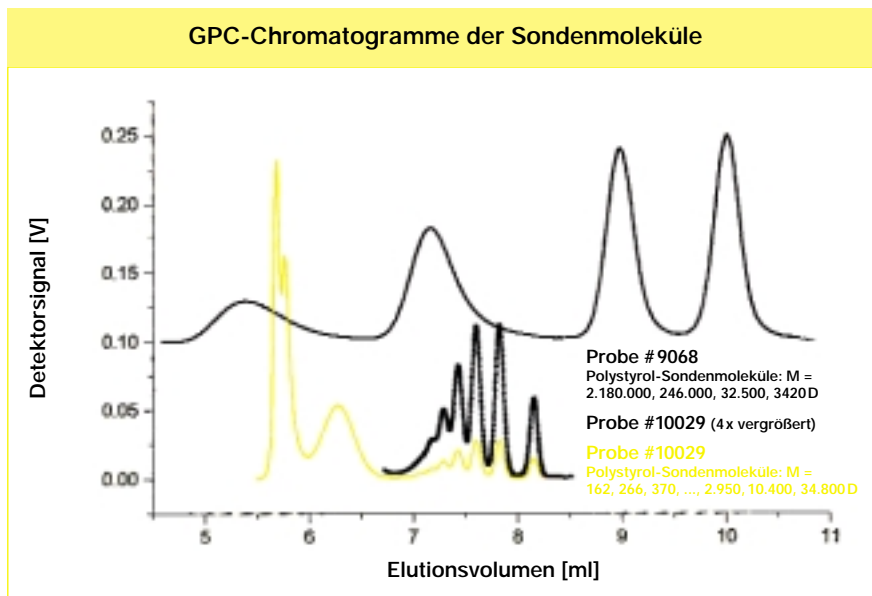


Abb. 2: Elutionsprofile der Trennung unterschiedlich großer Sondenmoleküle (PSS Polystyrol ReadyCal's) an zwei unterschiedlich porösen Polystyrolgelen.

lan-Standards an. Die Abhängigkeit des chromatographischen Elutionsvolumens von der Molmasse beziehungsweise von der molekularen Größe wird dann für die Berechnung der Porengrößenverteilung verwendet [2]. Abb. 1 zeigt schematisch das Prinzip der GPC-Porenenerkennung.

Bei der Durchführung der GPC-Porenanalysen erhält man als primäre Information Chromatogramme, die die Abhängigkeit des Elutionsvolumens von der Molekülgröße (bzw. Molmasse) in dem untersuchten System darstellen. Die Überführung dieser Ergebnisse in die Software PSS PoroCheck™ liefert direkt die Resultate der inversen GPC-Untersuchungen [3].

Zur Verdeutlichung der praktischen Handhabbarkeit dieser Methode gehen wir im Folgenden auf die praktische Vorgehensweise der GPC-Porenanalyse ein.

### ■ Praktische Vorgehensweise und Ergebnisse

Die praktische Vorgehensweise unterteilt sich in die hier aufgeführten drei Teilschritte:

- Füllen einer Chromatographiesäule mit dem porösen Material
- Auftrennen unterschiedlich großer Sondenmoleküle in der Chromatographiesäule
- Mit den Daten der chromatographischen Trennung (Elutionsvolumen vs. Molmasse) führt das Computer-

programm PSS PoroCheck™ die Porengrößenanalyse durch.

### Packen der Chromatographiesäule

Zuerst wird eine Chromatographiesäule mit dem zu untersuchenden porösen Material gefüllt. Hierfür eignen sich insbesondere die bei nur sehr geringer Druckbelastung axial komprimierbaren Säulen, die auch in dem PSS Invers-GPC-Starterkit enthalten sind. Durch dessen einfach gehaltene Bedienungsanleitung ist diese auch für den HPLC-Anwender ohne Säulenpacker-

fahrungen schnell und optimal zu packen. Diese Säule wird sodann in ein bestehendes HPLC-System eingebaut, und die Messung kann beginnen.

### Trennung unterschiedlich großer Sondenmoleküle

Anschließend werden unterschiedlich große Sondenmoleküle chromatographisch an der gepackten Säule getrennt. Für Messungen in Wasser werden Pullulane verwendet, für Messungen in organischen Eluenten bietet sich THF zur Trennung unterschiedlich großer Polystyrole (PSS ReadyCal's) an. Elutionsprofile einer Trennung von Polystyrolen an unterschiedlich porösen Divinylbenzolharzen sind in Abb. 2 dargestellt. Diese Elutionsprofile dienen GPC-Anwendern zur Anfertigung der GPC-Kalibrationskurve. Die entsprechenden Kalibrationskurven sind in Abb. 3 dargestellt.

Da diese GPC-Kalibrationskurven alle für die Porositätsberechnung relevanten Daten enthalten, können auch diese direkt als Datensatz zur Berechnung der GPC-Porosität verwendet werden.

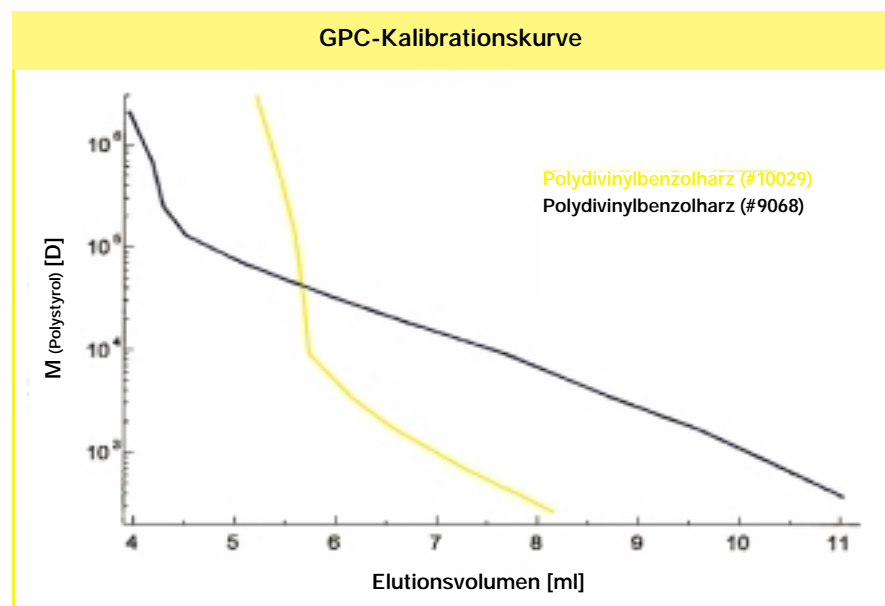


Abb. 3: GPC-Kalibrationskurve für die beiden unterschiedlich porösen Divinylbenzolharze (Zusammenhang zwischen Molmasse und Elutionsvolumen) großporiges Material: #9068, kleinporiges Material: #10029).

## Porengrößenverteilung

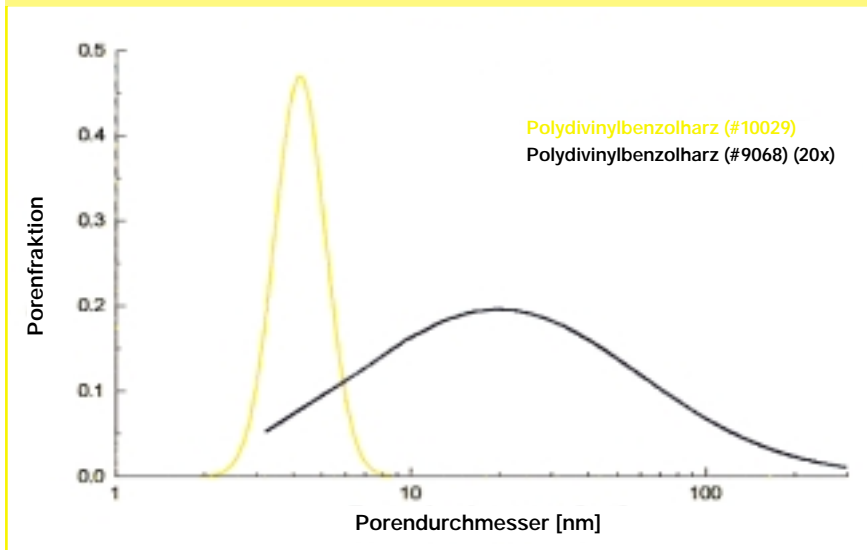


Abb. 4: PSS PoroCheck™ berechnete Porengrößenverteilung der inversen GPC Messungen am großporigen Divinylbenzolharz #9068 ( $2r = 36.6\text{nm}$ ) und am kleinporigen Divinylbenzolharz #10029 ( $2r = 4.3\text{nm}$ ).

### Porengrößenanalyse mittels PSS PoroCheck™

Mit den Kalibrierdaten aus Abb. 3 (Molmasse vs. Elutionsvolumen) berechnet das Computerprogramm PSS PoroCheck™ die Porengrößenverteilung. Die Ergebnisse für die beiden untersuchten Divinylbenzolharze sind in Abb. 4 dargestellt. Sehr deutlich erkennt man die Unterschiede der Porengröße des klein- und des großporigen Materials.

Hervorzuheben ist, dass die Messgenauigkeit nicht von der Größe der

Poren abhängt. Zudem ist die analysierte Porosität für viele Anwendungen sehr realitätsnah, da nur Poren bestimmt werden, die innerhalb sehr kurzer Zeiträume erkannt werden können und unzugängliche Bereiche die Resultate nicht verfälschen. Die Ergebnisse können sich dadurch natürlich von anderen Messmethoden, z. B. wenn diese Methoden auf die Analyse evakuierter Poren beruhen, unterscheiden [4]. Zusätzlich zu den gezeigten Ergebnissen liefert PSS PoroCheck™ die Gesamtoberfläche, die Oberflächenverteilung und

Tab. 1: Ergebnisse des PSS PoroCheck™ Analysenberichts: Porengrößenanalyse der porösen Divinylbenzolharze #9068 und #10029.

Sample	#9068	#10029
Polymer / Solvent System:	Polystyrene/THF	Polystyrene/THF
Comment:	1ml/min, 8x300mm	1ml/min, 8x300mm
Pore Model:	Slit-like pores	Slit-like pores
Pore volume and surface area: Pore volume fraction	0,546	0,331
Specific surface area	$54,7 \pm 5,9 \text{ m}^2/\text{cm}^3$	$467,0 \pm 39,6 \text{ m}^2/\text{cm}^3$
Parameters of the pore size distribution (PSD) function:		
Average pore dimension, $\langle R \rangle$	$36,6 \pm 3,6 \text{ nm}$	$4,3 \pm 0,6 \text{ nm}$
Width of the PSD, $\sigma$	$57,5 \pm 3,3 \text{ nm}$	$0,9 \pm 0,1 \text{ nm}$
Reduced PSD width, $\sigma/\langle R \rangle$	$1,57 \pm 0,23$	$0,2 \pm 0,06$
SEC selectivity parameters: Maximum selectivity factor	47 %	93 %
Optimal analyte radius	15,0 nm	1,3 nm
Optimal analyte molar mass	162900 D	2200 D
Optimal K value	0,457	0,325
Target MW range	2,72 MW decades (5450 - 2850100)	1,38 MW decades (260 - 6200)
Target size range	1,54 size decades (2,2 - 75,6) nm	0,78 size decades (0,4 - 2,4) nm

die Gesamtporosität, die an den solvensgefüllten Poren im durchströmten System erkannt wird. Die Genauigkeit der Ergebnisse lässt sich an Hand der angegebenen Vertrauensintervalle numerisch und graphisch gut beurteilen.

Der PSS PoroCheck™ Analysenreport liefert zusätzlich zu der graphischen Porengrößenverteilungsdarstellung zahlreiche weitere Ergebnisse, die in Tabelle 1 dargestellt sind.

## Zusammenfassung

Inverse GPC eignet sich zur Analyse von Porenstrukturen in statischen, dynamischen und gequollenen Systemen. Sowohl klein- wie auch großporige Systeme lassen sich gut analysieren, und der zugängliche Messbereich ist sehr groß. Die Druckbelastung während dieser Messung ist gering, so dass auch drucklabile Systeme untersucht werden können. Das Ergebnis der inversen GPC-Analyse entspricht den Poren, die mit Sondenmolekülen unter anwendungsnahen Messbedingungen effektiv zugänglich sind.

Die Ergebnisse von inversen GPC-Analysen können zur Aufklärung zahlreicher, bisher nicht vollständig verstandener, Produkteigenschaften poröser Materialien in der Katalyse, Separation oder Festphasensynthese sehr nützliche Beiträge liefern.

### Danksagung:

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. K. Unger, Universität Mainz, für wertvolle Diskussionen und Herrn Dr. H. Reichert, Firma Porotec, Frankfurt, für die Durchführung vergleichender Untersuchungen mittels Hg-Invtrusionsmessungen und  $\text{N}_2$ -Sorptionsmessungen.

### Literatur

- [1a] J.H. Knox, H. P. Schott, J. Chromatography, 316 (1984), 311 (Übersichtsartikel).
- [1b] M. Goto, B. J. McCoy, Chem. Eng. Sci, 55 (2000) 723 (Übersichtsartikel).
- [2a] A. A. Gorbunov, L. Ya. Solovyova, V. A. Pasechnik, J. Chromatogr. 484, (1988) 307 (Berechnungsmethode und Parameterbeschreibung).
- [2b] A. A. Gorbunov, A. M. Skvortsov, Polymer, 32 (1991), 3001 (Berechnungsmethode und Parameterbeschreibung).
- [3] C. Dauwe, P. Kiltz, GIT Labor-Fachzeitschrift (im Druck) (chromatographische Porengrößenuntersuchung).
- [4] C. Dauwe, P. Kiltz, H. Reichert, Inverse GPC - Vergleich der Porengrößenverteilung mit Stickstoffmessungen und Hg- Porosimetrie, X. Porotec Workshop über die Charakterisierung von feinteiligen und porösen Festkörpern, 15.-16.11.2000. Bad Soden/Ts. (Porositäts-Methodenvergleich).

### Kontakt

Dr. Christian Dauwe, E-Mail: cdauwe@polymer.de