

Welchen Einfluss hat die Temperatur?

DR. GÜNTER REINHOLD, PSS

Problemstellung

Das GPC-System wird mit einem hohen Säulendruck betrieben, gleichzeitig ist die Auflösung aber nicht zufriedenstellend.

Frage

Kann die Änderung der Säulentemperatur die Auflösung verbessern?

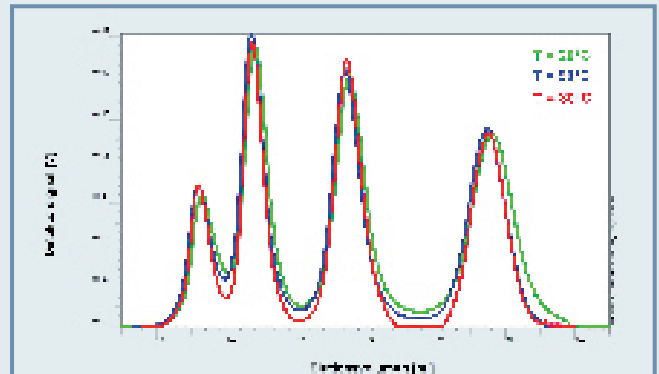
Antwort

Man muss unterscheiden welchen Einfluss die Temperatur auf den Trennmechanismus, auf die Matrix (Säulenmaterial), auf die Probe und auf das Lösungsmittel hat. Der Trennmechanismus der GPC ist rein entropisch bestimmt, daher gibt es thermodynamisch keinen Einfluss der Temperatur auf die Trennung in der GPC.

Der Einfluss der Temperatur auf die Matrix hängt vom Vernetzungsgrad ab bzw. wie die Porengrößenverteilung sich durch Änderung der Temperatur ändert. Dabei sind die einfachen Ausdehnungskoeffizienten bei hochvernetzten Polymersystemen genauso zu vernachlässigen wie die Ausdehnungskoeffizienten der Silica-basierenden Materialien. Schwach vernetzte Systeme können je nach Art des Polymertyps bei höherer Temperatur stärker quellen (Vergrößerung der Porendurchmesser) oder schrumpfen (Verkleinerung der Porendurchmesser). Für die Auswertung spielt dies eine untergeordnete Rolle, da die Kalibration mit Polymerstandards diesen Effekt ausgleicht.

Die Probe kann sich, je nach Polymertyp, bei höheren Temperaturen besser (z.B. Polystyrol) oder schlechter (z.B. Methylcellulose) lösen. Durch eine Temperaturänderung wird das hydrodynamische Volumen des Polymeren verändert. Die Temperaturabhängigkeit des hydrodynamischen Volumens ist bei jedem Polymertyp unterschiedlich, weshalb dieser Effekt durch die Kalibration nicht ausgeglichen wird (sofern nicht mit dem gleichen Polymertyp kalibriert wird). Wird also immer mit Polystyrol kalibriert und PVC gemessen, können bei unterschiedlicher Temperatur unterschiedliche Molmassen berechnet werden.

Das Lösungsmittel wird durch Veränderung der Temperatur seine Viskosität verändern (die Viskosität ist direkt proportional zum Säulendruck). Geringe Viskositäten durch erhöhte Temperaturen des Lösungsmittels ergeben aber für einen Polymertyp höhere Diffusionsgeschwindigkeiten im Lösungsmittel. Dadurch wird der Massentransport im Lösungsmittel verbessert und die Auflösung der GPC-Trennung steigt, gleichzeitig sinkt der Säulendruck. Höhere Temperaturen können aber eine Reihe von Reaktionen beschleunigen (z.B. Umesterung



GPC-Eluogramme einer ReadyCal-Polystyrol-Probe gemessen auf einer Gram-Säulenkombination (10 µm, 30 Å, 1000 Å, 1000 Å je 8 x 300 mm und Vorsäule in DMAc / 0,1 M LiCl bei verschiedenen Temperaturen, Injektionsvolumen 50 µl).

oder Abbau). Deshalb muss immer der Temperatureinfluss auf Probe, Lösungsmittel und Matrix berücksichtigt werden. Außerdem darf nicht zu nahe am Siedepunkt gemessen werden, da sonst die Bildung von Gasblasen begünstigt wird.

Fazit

■ Eine GPC-Messung kann, wenn nicht zu große Temperaturschwankungen vorliegen, bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

■ Um Temperatureffekte auszuschließen, kann eine definierte Messtemperatur durch Einsatz eines Säulenofen sinnvoll sein.

■ Bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur muss ein Säulenofen eingesetzt werden.

■ Bei Lösungsmitteln mit hohen Viskositäten und daraus resultierenden höheren Säulendrücken (deshalb werden bei diesen Lösungsmitteln meist Partikelgrößen von 10 µm empfohlen) wie z.B. Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon wird die Auflösung der GPC-Messung durch eine Temperaturerhöhung auf 60 bis 80 °C verbessert.

■ Manche Polymere wie z.B. Polyolefine müssen bei 135 bis 150 °C oder höher gemessen werden, da erst bei diesen Temperaturen die Löslichkeit der Polymeren gegeben ist.

☎ +49 (0) 61 31 / 9 62 39 - 30

In der nächsten Ausgabe geht es um Anforderungen der Hochtemperatur-GPC.

laborpraxis.de

InfoClick
252273