

Application Note

► Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Polyacrylnitril

Kategorie	Polymeranalyse
Matrix	-
Methode	GPC
Schlagwörter	Polymer, Molekulargewicht
Analyten	Polyacrylnitril (PAN)
ID	VCH1, Mai 2008



Zusammenfassung

Eine auf der Molekulargröße basierende Trennung eines Polymergemischs konnte per Gelpermeationschromatographie (GPC) mit organischen Eluenten in Verbindung mit einer einfachen Probenvorbereitung erfolgreich demonstriert werden. Dank Dimethylformamid (DMF) als mobiler Phase mit Spuren von Lithiumbromid funktioniert diese GPC-Anwendung mit einem Standard-HPLC-System ohne weitere Modifikation. Die Molekulargewichtsverteilungen (M_w) der Polyacrylnitrilproben lagen im mittleren linearen Bereich der Kalibrierung.

Einleitung

Polyacrylnitril (PAN) ist eine wichtige Ausgangssubstanz für viele Industrieprodukte wie Hochleistungs- und andere Synthetikfasern, feuerhemmende Kunststoffe und z.B. auch das schlagzähe und vielseitig einsetzbare ABS-Material. In der Textilindustrie erweitert es die Palette an weichen, wärmenden und knitterfreien Stoffen.

Die Eigenschaften dieser Kunststoffe hängen vom Molekulargewicht sowie der Molekulargewichtsverteilung der Polymerketten ab. Produzenten der mit PAN erzeugten Kunststoffe müssen genaue Qualitätskontrollverfahren anwenden, die diese Charakteristika überwachen. Dabei ist die GPC (Gelpermeationschromatographie) ein ausgezeichnetes und einfaches Verfahren, um die Molekulargewichtsverteilung von PAN zu bestimmen.

GPC basiert auf einer Trennung durch wechselwirkungsfreie Diffusion von Probenmolekülen in Poren des Säulenfüllmaterials. Um diese Bedingung zu erfüllen, wurde für die gezeigte Anwendung ein mittelpolares Säulenfüllmaterial sowie eine mittelpolare mobile Phase gewählt. Für die GPC wurde eine Mischbett-Säule mit Poly-styren-divinylbenzen Kopolymer gewählt, deren Ausschlussgrenze bei 20.000.000 Da liegt.

Für die Vergleichbarkeit müssen die Substanzen der Proben sowie für die Kalibrierung gleiche sterische Eigenschaften für die einzelnen Molekulargewichte aufweisen, da die Trennung in der GPC ausschließlich über die Molekulargröße verläuft. Für die beschriebene Anwendung wurde als Kalibrierungsstandard Polymethylmethacrylat (PMMA) über einen Molekulargewichtsbereich von 1890 Da bis 949.000 Da verwendet.

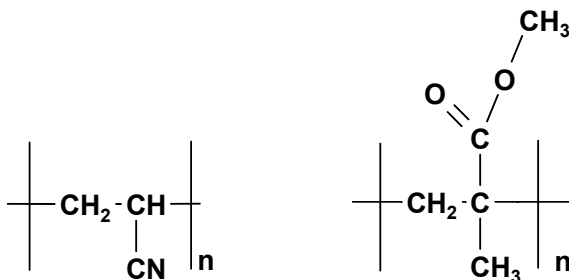
Durchführung:
Probenvorbereitung

Die Kalibrierungsstandards sowie die Proben müssen sorgfältig in einem niedrigen Konzentrationsbereich gelöst werden. Am mit der mobilen Phase als Lösungsmittel. Zu beachten ist, dass eine zu hohe Probenkonzentration die Viskosität erhöht. Dadurch wird die Diffusion in die Poren erniedrigt und die Ergebnisse zeigen ein zu geringes Molekulargewicht.

In dieser Untersuchung wurden etwa 1,5 mg PAN in 1 ml mobiler Phase gelöst. Die Probe wurde für 10 Minuten auf 50°C erwärmt und vorsichtig geschüttelt.

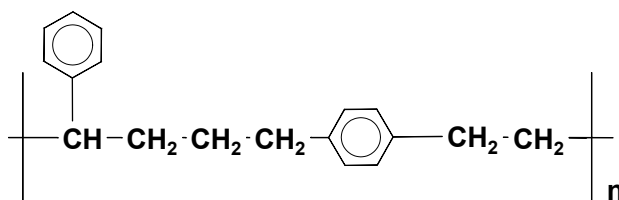
Durchführung:
Vorbereitung der Standardlösung

Etwa 1,5 mg jeder der Standardsubstanzen wurden in einzelne Messkolben eingewogen, für 10 Minuten auf 50°C erhitzt und dann vorsichtig geschüttelt.

Chemische Strukturen


PAN

PMMA



poly (styrene-divinylbenzene) copolymer

Methodenparameter

Säule	2 x Shodex GPC KD-806M, 10 µm, 300 x 8 mm
Vorsäule	Shodex GPC KD-G, 8 µm, 10 x 4.6 mm
Mobile Phase	Dimethylformamid (DMF) + 10 mmol LiBr
Flussrate	0.4 ml/min
Injektionsvolumen	100 µl
Säulentemperatur	50 °C
Systemdruck	29 bar
Detektion	RI (refractive index)
Analysenzeit	70 min

Ergebnisse

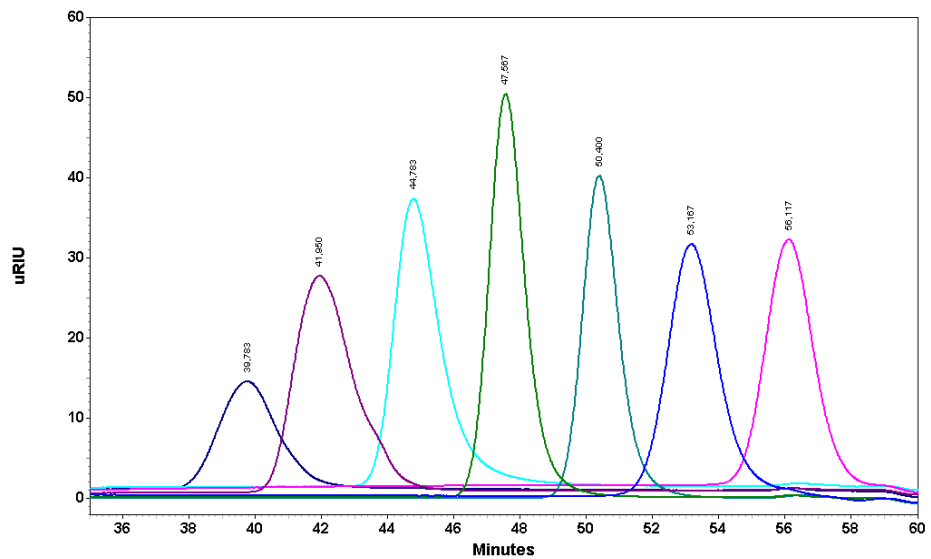


Abb. 1 Überlagerung der Chromatogramme der 7 PMMA Kalibrierungsstandards

Substanz	t _R (min)	Molekulargewicht
PMMA Standard 1	39.783	949000 Da
PMMA Standard 2	41.950	451000 Da
PMMA standard 3	44.783	139000 Da
PMMA Standard 4	47.567	52600 Da
PMMA Standard 5	50.400	20800 Da
PMMA Standard 6	53.167	7100 Da
PMMA Standard 7	56.117	1890 Da

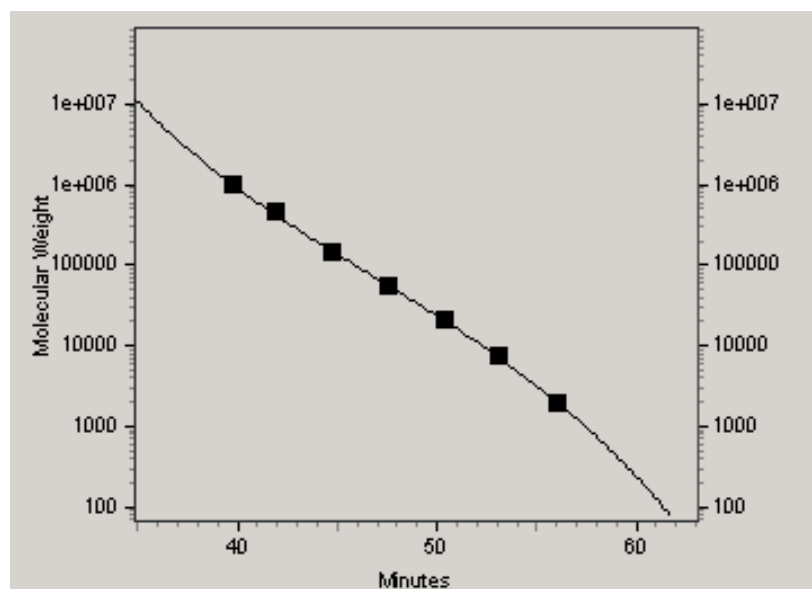
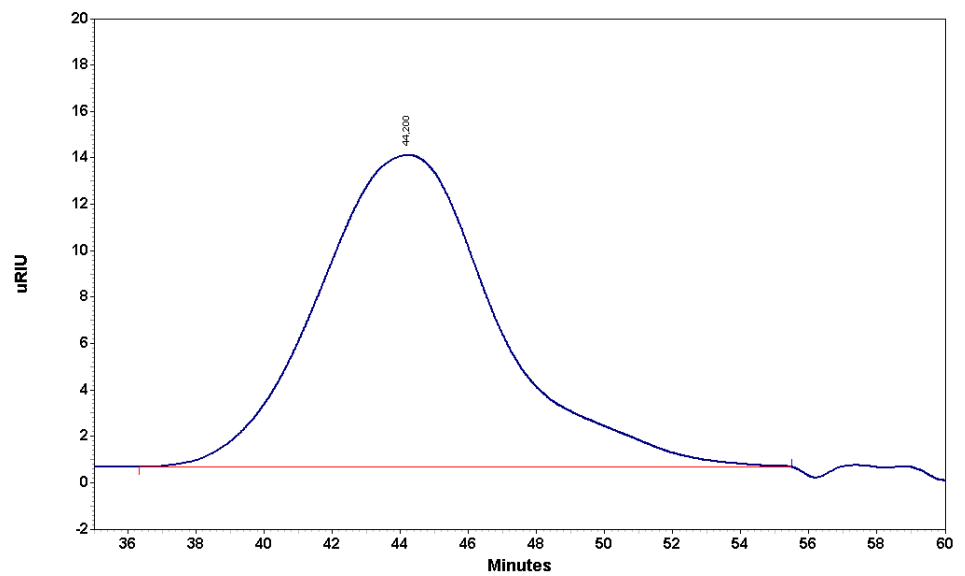


Abb. 2 Kalibrierungskurve der 7 PMMA Standards

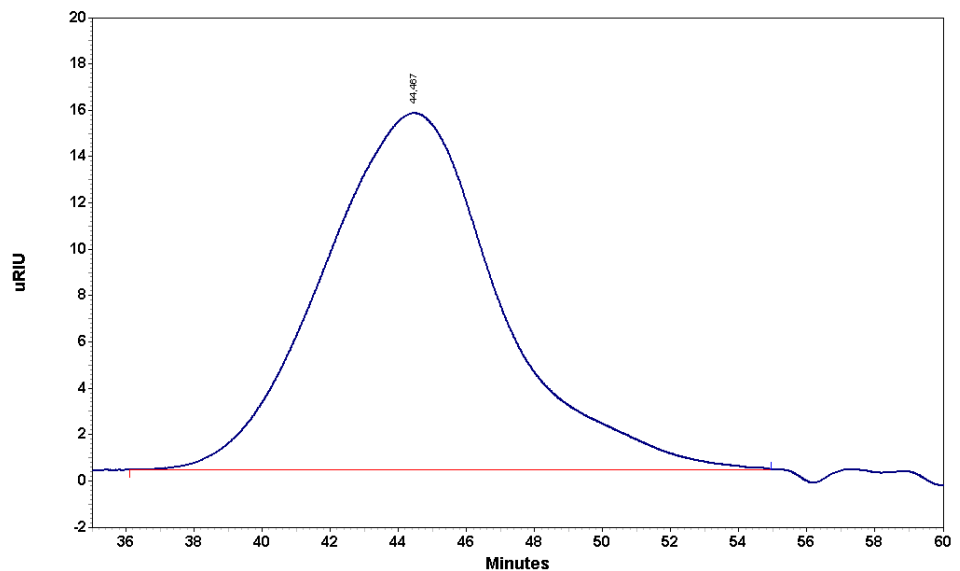
Parameter	Wert
Kalibrierungstyp	schmal
Angleichungstyp	kubisch
Korrelationsfaktor	0.9995

Abb. 3
PAN-Probe 1



Parameter	Wert
Mittleres Molekulargewicht (Massendurchschnitt)	255345 Da
Mittleres Molekulargewicht (Anzahldurchschnitt)	95425 Da
Peak Molekulargewicht	178608 Da
Polydispersitätsindex	2.68

Abb. 4
PAN-Probe 2



Parameter	Wert
Mittleres Molekulargewicht (Massendurchschnitt)	245775 Da
Mittleres Molekulargewicht (Anzahldurchschnitt)	94818 Da
Peak Molekulargewicht	162372 Da
Polydispersitätsindex	2.59

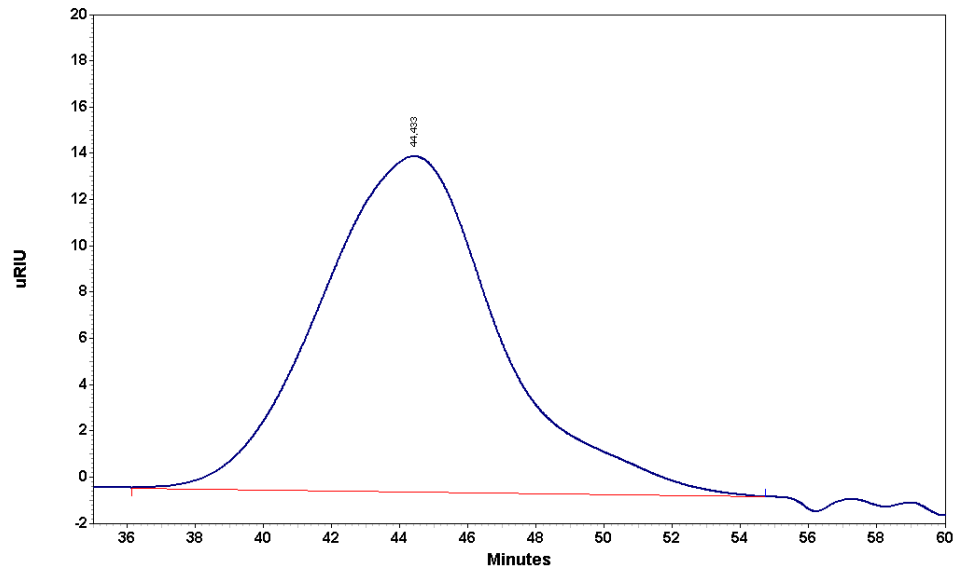


Abb. 5
PAN-Probe 3

Parameter	Wert
Mittleres Molekulargewicht (Massendurchschnitt)	254967 Da
Mittleres Molekulargewicht (Anzahldurchschnitt)	98665 Da
Peak Molekulargewicht	164313 Da
Polydispersitätsindex	2.58

Schlussfolgerung

Eine Trennung der PAN-Proben nach Molekülgröße kann einfach und mit guter Peakauflösung durch GPC mit einer Shodex KD-806M-Säule und einem Smartline HPLC-System mit RI-Detektor erreicht werden. Der große lineare Bereich der Molekulargewichts-Kalibrierung unterstreicht die Robustheit der gezeigten Methode und ihre weite Anwendbarkeit.

Betont werden soll hier die Bedeutung des zugesetzten Lithiumbromids. Mit 10 mmol/l im DMF wird sichergestellt, dass aktive Endgruppen der stationären Phase abgeschirmt werden. Versuche ohne Lithiumbromid zeigen dagegen schlechte Ergebnisse.

Literatur

SHOWA DENKO K.K., Standard Operation Procedure GPC KD-800 Series 13 - 17

Eigenschaften der empfohlenen Säule



Die verwendete Poly-styrendivinylbenzen Kopolymer Mischbett-Säule ist für den Einsatz mit Dimethylformamid als mobile Phase entwickelt worden.

Stationäre Phase	poly (styrene-divinylbenzene) copolymer
USP Code	-
Partikelgröße	10 µm (Vorsäule: 8 µm)
Form	sphärisch
Ausschlussgrenze	20,000,000 Da
Abmessungen	2 x 300 x 8 mm ID (precolumn: 10 x 4.6 mm ID)
Max. Temperatur	60 °C
Max. Druck	30 bar
Max. Flussrate	1.5 ml/min
Artikelnummer	B98 (Vorsäule: B98-1)

Empfohlene instrumentelle Ausstattung



Diese Anwendung benötigt ein isokratisches HPLC-System, das mit einem Degasser, Autosampler, Säulenofen sowie einem RI-Detektor ausgestattet ist. Andere Konfigurationen sind ebenfalls erhältlich. Kontaktieren Sie bitte KNAUER, um sich ein System nach Ihren Wünschen zusammenstellen zu lassen.

Beschreibung	Artikel-Nr.
Smartline Pump 1000, inkl. 10 ml Pumpenkopf	A50303
Smartline Manager 5000 mit Degasser	A5316
Smartline Autosampler 3950	A5005
Smartline Column Thermostat	A0585
Smartline RI Detector 2300	A5160
ChromGate Software	A1493
ChromGate GPC Option	A1470
PMMA Kalibrierungsstandard M-75 (1.68–1580 kDa)	B98-2

Autor

René Borstel, Abteilung Säulen und Applikationen, KNAUER

Kontakt

Wissenschaftliche Gerätebau Tel: +49 (0)30 / 809727-0
 Dr. Ing. Herbert Knauer GmbH Fax: +49 (0)30 / 801-5010
 Hegauer Weg 38 info@knauer.net
 14163 Berlin, Germany www.knauer.net