

Die Messung der Dichte zur Detektion in der Gelchromatographie, 2. Mitt.:

Untersuchungen an Polystyrolen

Von

Bernd Trathnigg

Institut für Organische Chemie, Universität Graz, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 14. September 1977)

Density Measurement as a Method of Detection in Gel Chromatography, 2: Studies with Polystyrenes

It is shown, that the density of a polymer solution reflects the concentration of the polymer with adequate accuracy within a wide range of molecular weight, and is therefore suitable for use as a detection variable in GPC. This is verified for polystyrenes.

Wie in einer vorangegangenen Abhandlung¹ am Beispiel der Polypropylenoxide gezeigt werden konnte, gibt die Differenz $\Delta \rho$ zwischen der Dichte einer Polymerlösung ρ_{12} und der des reinen Lösungsmittels ρ_1 die Konzentration c_2 an Polymeren in einem weiten Molekulargewichtsbereich mit ausreichender Genauigkeit wieder, so daß ein Dichtemeßsystem mit genügend hoher Empfindlichkeit einen für die Gelchromatographie (GPC) geeigneten, innerhalb einer polymerhomologen Reihe universell anwendbaren Detektor darstellt.

Ein Maß für die Empfindlichkeit eines Detektors in der Chromatographie ist der Responsefaktor a_i , auch Umsetzungsverhältnis genannt, der einer augenblicklichen Konzentration in der Meßzelle c_i ein Signal x_i zuordnet:

$$x_i = a_i \cdot c_i \quad (1)$$

Das Detektorsignal eines densimetrischen Detektors ist die Dichtedifferenz (oder eine ihr proportionale Größe). Wie bereits ausgeführt wurde¹, hängt diese mit der Konzentration zusammen, wie durch Gl. (2) ausgedrückt:

$$\Delta \rho = \rho_{12} - \rho_1 = c_2 \cdot (1 - \bar{v}_2^* \cdot \rho_1) \quad (2)$$

\bar{v}_2^* ist hierbei das scheinbare partielle spezifische Volumen des gelösten Polymeren.

Für den Responsefaktor ergibt sich somit

$$a_2 = 1 - \bar{v}_2^* \cdot \rho_1 \quad (3)$$

Es ist offensichtlich, daß der Responsefaktor über den gesamten in Frage kommenden Konzentrationsbereich konstant sein muß, wenn eine lineare Beziehung zwischen Meßwert und Konzentration bestehen soll.

Da man in der *GPC* nicht mit Gradientenelution arbeitet, ist ρ_1 auf jeden Fall konstant. Die Frage, inwieweit \bar{v}_2^* konzentrationsabhängig ist, wurde schon von *Horth*, *Patterson* und *Rinfret*² eingehend behandelt: Bei kleinen Konzentrationen, wie sie in der *GPC* in Frage kommen, soll keine solche Abhängigkeit bestehen, was von uns am Beispiel der Poly(propylenoxide) auch bestätigt wurde.

Wenn der Responsefaktor für eine bestimmte Polymerfraktion im betrachteten Konzentrationsbereich als konstant angesehen werden kann, muß weiters berücksichtigt werden, daß das scheinbare partielle spezifische Volumen \bar{v}_2^* molekulargewichtsabhängig ist, und damit auch der Responsefaktor. *Schulz* und *Hoffmann*³ fanden nämlich, daß \bar{v}_2^* mit dem Molekulargewicht des Polymeren M_2 nach Gl. (4) zusammenhängt:

$$\bar{v}_2^* = A + K/M_2 \quad (4)$$

A und K sind Konstanten, deren Bedeutung leicht einzusehen ist. Wird nämlich M_2 sehr groß, so kann das zweite Glied der rechten Seite vernachlässigt werden, es wird

$$\bar{v}_2^* = A \quad (M_2 \rightarrow \infty) \quad (5)$$

Wie stark die Abhängigkeit des scheinbaren partiellen spezifischen Volumens vom Molekulargewicht ist, wird von K bestimmt. Es ist offensichtlich, daß die Größe von K den Einfluß der Endgruppen widerspiegelt. Eine thermodynamische Ableitung für die von *Schulz* und *Hoffmann* empirisch gefundene Beziehung lieferten *Kobatake* und *Inagaki*⁴: demnach ist A durch den zweiten Virialkoeffizienten zwischen Grundbaustein und Lösungsmittel, gebrochen durch die relative Molmasse des Grundbausteins, gegeben; K setzt sich zusammen aus einem temperaturabhängigen Glied, das die isotherme Kompressibilität des Lösungsmittels enthält, und der Differenz der zweiten Virialkoeffizienten zwischen Grundbaustein bzw. Endgruppe und dem Lösungsmittel. Da das Temperaturglied wegen der sehr kleinen Kompressibilität der meisten Lösungsmittel kaum ins Gewicht fällt, wird K in

erster Linie davon bestimmt, wie sehr sich die Endgruppen von den übrigen Bausteinen der Kette unterscheiden.

Für die Zwecke der Detektion ist aber vor allem die Molekulargewichtsabhängigkeit des Responsefaktors interessant. Durch Einsetzen von (4) in (3) erhält man

$$a_2 = -\rho_1 K \cdot \frac{1}{M_2} + 1 - \rho_1 A \quad (6)$$

oder, mit $-\rho_1 K = k_1$ und $1 - \rho_1 A = k_2$:

$$a_2 = k_1 \cdot \frac{1}{M_2} + k_2 \quad (7)$$

Der Responsefaktor zeigt also je nach der Dichte des verwendeten Lösungsmittels eine stärkere oder schwächere Molekulargewichtsabhängigkeit:

$$\frac{d a_2}{d M_2} = +\rho_1 K \cdot \frac{1}{M_2^2} = -k_1 \cdot \frac{1}{M_2^2} \quad (8)$$

Bei der Wahl des Lösungsmittels muß also außer der Löslichkeit des Polymeren und einem ausreichenden Dichteunterschied zwischen Polymeren und Lösungsmittel auch noch darauf Rücksicht genommen werden, daß k_1 klein genug ist. Dabei wird man umso mehr Wahlfreiheit haben, je größer das Molekulargewicht der zu untersuchenden Polymeren und je kleiner K ist.

Bei den von uns bereits untersuchten Poly(propylenoxiden) konnte eine Molekulargewichtsabhängigkeit des Responsefaktors sowohl in einem Lösungsmittel hoher Dichte (CHCl_3) als auch in einem solchen niedriger Dichte (DMF) bei Molekulargewichten von 1500 aufwärts nicht gefunden werden, was nur durch einen sehr niedrigen Wert von K erklärt werden kann. In der vorliegenden Arbeit sollte nun untersucht werden, ob auch bei Polystyrolen, wie sie als Eichsubstanzen für die GPC zur Verfügung stehen, der Responsefaktor schon bei ähnlich kleinen Molekulargewichten praktisch als konstant angesehen werden kann, und wenn nicht, in welchem Bereich das der Fall ist.

Experimenteller Teil

Zur Messung der Dichte wurde ein Dichtemeßsystem nach der Biegeschwingermethode verwendet, wie es von *Kratky, Leopold und Stabinger*^{5, 6} entwickelt wurde. Die Meßanordnung wurde bereits in der vorhergehenden Arbeit¹ beschrieben; sie bestand aus einer Meßzelle DMA 601 M und dem Auswertegerät DMA 50 der Firma A. Paar KG, Graz. Alle Messungen wurden bei 25,00 °C durchgeführt, die Eichung erfolgte wie bereits beschrieben. Die verwendeten Lösungsmittel (CHCl_3 und Butanon) wurden vor Gebrauch destilliert.

Die untersuchten Polymeren waren Polystyrole mit enger Molekulargewichtsverteilung (Eichsubstanzen für die Gelechromatographie), die nach Angabe des Herstellers (Pressure Chem. Co., Pittsburgh, Pa.) durchwegs mit Butyllithium als Initiator hergestellt worden waren^{7, 8}.

Molekulargewicht (*GPC*) und Uneinheitlichkeit ($M_w/M_n - 1$) wurden für die einzelnen Polymeren wie folgt angegeben: 800 ($\leq 0,30$), 2200 ($\leq 0,06$), 4000 ($\leq 0,06$), 9000 (0,04), 50 000 ($\leq 0,06$), 600 000 ($\leq 0,10$).

Tabelle 1. *Dichtedifferenz $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_{12}$ zwischen Lösungen von Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichts M_2 in CHCl_3 und dem reinen Lösungsmittel (Dichte $\rho_1 = 1,47290 \text{ g/cm}^3$) als Funktion der Polymerkonzentration c_2 in Einheiten von 10^{-3} g/cm^3*

M_2							
800	c_2	0,1116	0,2210	0,5367	1,0245	1,8783	3,7567
	$\Delta\rho$	0,04	0,12	0,23	0,49	0,82	1,62
2 200	c_2	0,1566	0,3102	0,7533	1,4382	2,6367	5,2733
	$\Delta\rho$	0,07	0,15	0,27	0,56	1,01	2,00
4 000	c_2	0,1581	0,3131	0,7605	1,4518	2,6617	5,3233
	$\Delta\rho$	0,10	0,14	0,31	0,59	1,01	1,97
9 000	c_2	0,1569	0,3108	0,7548	1,4409	2,6417	5,2833
	$\Delta\rho$	0,10	0,14	0,29	0,53	0,95	1,91
50 000	c_2	0,1347	0,2667	0,6476	1,2364	2,2667	4,5333
	$\Delta\rho$	0,10	0,18	0,30	0,53	0,84	1,66
600 000	c_2	0,1316	0,2606	0,6329	1,2082	2,2150	4,4300
	$\Delta\rho$	0,10	0,16	0,28	0,49	0,82	1,60

Von diesen Polymeren wurden Stammlösungen hergestellt, aus denen durch Verdünnen für jedes Molekulargewicht 6 Lösungen im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $7 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ erhalten wurden. Die Dichtedifferenz zwischen Lösung und reinem Lösungsmittel wurde gegen die Konzentration aufgetragen; die Steigung a_2 der so erhaltenen Geraden und ihr Korrelationsgrad r wurden durch lineare Regression bestimmt. Nach Gl. (3) konnte so für jedes Molekulargewicht M_2 das scheinbare partielle spezifische Volumen v_2^* berechnet werden. Die so erhaltenen Werte von v_2^* wurden gemäß Gl. (4) gegen $1/M_2$ aufgetragen; für die resultierenden Geraden wurden durch lineare Regression der Ordinatenabschnitt $A = v_2^* (M_2 \rightarrow \infty)$, die Steigerung K und der Korrelationsgrad ermittelt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Dichtemessung an Polystyrollösungen verschiedener Konzentration zeigt — wie erwartet — eine lineare Abhängigkeit der Dichtedifferenz zwischen Polymerlösung und reinem Lösungsmittel von der Konzentration der Lösung. Tab. 1 zeigt die so erhaltenen Werte für Lösungen in Chloroform, Tab. 2 für solche in Butanon. Im Gegensatz zu den bereits untersuchten Poly(propylenoxiden) wird hier aber eine merkliche Molekulargewichtsabhängigkeit des Responsefaktors a_2 (Stei-

Tabelle 2. *Dichtedifferenz $\Delta\rho = \rho_{12} - \rho_1$ zwischen Lösungen von Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichts M_2 in Butanon und dem reinen Lösungsmittel (Dichte $\rho_1 = 0,80042 \text{ g/cm}^3$) als Funktion der Polymerkonzentration c_2 in Einheiten von 10^{-3} g/cm^3*

M_2							
800	c_2	0,2096	0,4151	0,8142	1,9245	3,5283	6,0486
	$\Delta\rho$	0,05	0,12	0,21	0,50	0,85	1,49
2 200	c_2	0,2590	0,5081	1,2009	2,2017	3,7743	6,6050
	$\Delta\rho$	0,07	0,14	0,32	0,59	0,98	1,73
4 000	c_2	0,2527	0,4958	1,1718	2,1483	3,6829	6,4456
	$\Delta\rho$	0,07	0,14	0,32	0,59	1,00	1,73
9 000	c_2	0,2425	0,4758	1,1245	2,0617	3,5343	6,1850
	$\Delta\rho$	0,07	0,12	0,30	0,55	0,96	1,68
50 000	c_2	0,2637	0,5173	1,2227	2,2417	3,8429	6,7250
	$\Delta\rho$	0,09	0,14	0,32	0,62	1,05	1,85
600 000	c_2	0,1839	0,3608	0,8527	1,5633	2,6800	4,6900
	$\Delta\rho$	0,07	0,11	0,23	0,43	0,73	1,30

gung der Geraden in Tab. 1 und 2) gefunden: Tab. 3 gibt die Steigung a , den Ordinatenabschnitt b und den Korrelationsgrad r der Regressionsgeraden, sowie das daraus errechnete scheinbare partielle spezifische Volumen v_2^* für die Messungen in Chloroform wieder; Tab. 4 gilt analog für die in Butanon erhaltenen Werte.

Tabelle 3. *Steigung a , Ordinatenabschnitt b und Korrelationsgrad r der Regressionsgeraden $\Delta\rho = a \cdot c + b$ für Lösungen von Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichts in CHCl_3 (Tab. 1) und daraus nach (2) errechnetes scheinbares partielles spezifisches Volumen v_2^* (in cm^3/g)*

M_2	a	b	r	v_2^*
800	0,429	0,015	0,99939	0,970
2 200	0,377	0,013	0,99979	0,935
4 000	0,363	0,040	0,99985	0,926
9 000	0,354	0,028	0,99985	0,920
50 000	0,349	0,073	0,99945	0,916
600 000	0,347	0,062	0,99991	0,914

Die Auftragung von v_2^* gegen $1/M_2$ gemäß Gl. (4) zeigt gute Übereinstimmung der experimentellen Befunde mit der Theorie, wie aus Abb. 1 ersichtlich ist. Tab. 5 gibt die Steigung K , den Ordinatenabschnitt A und den Korrelationsgrad r der Regressionsgeraden an.

Die Werte von A stimmen auch gut mit den in der Literatur angegebenen überein: In Chloroform fanden *Schulz* und *Hoffmann*³ $A = 0,9110$, *Horth* und Mitarbeiter² hingegen $A = 0,918$. In Butanon ist bei

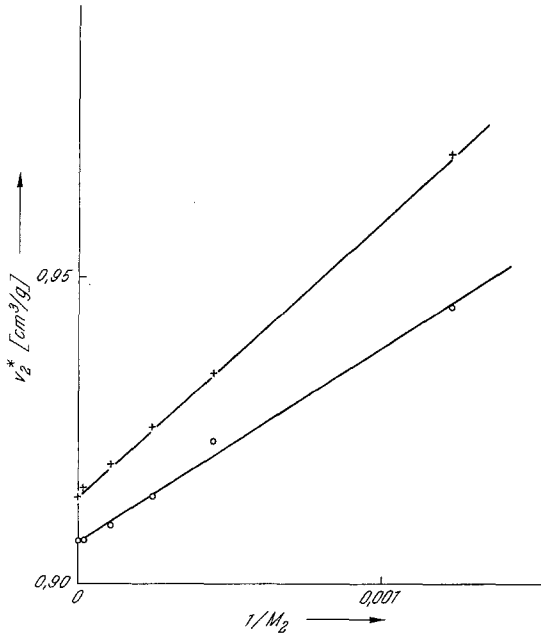


Abb. 1. Scheinbares partielles spezifisches Volumen v_2^* von mit Butyllithium hergestelltem Polystyrol in CHCl_3 (+) bzw. Butanon (O) als Funktion der reziproken relativen Molmasse M_2 des Polymeren

Tabelle 4. Steigung a , Ordinationsabschnitt b und Korrelationsgrad r der Regressionsgeraden $\Delta\rho = a \cdot c + b$ für Lösungen von Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichts M_2 in Butanon (Tab. 2) und daraus nach (2) errechnetes scheinbares partielles spezifisches Volumen v_2^* (in cm^3/g)

M_2	a	b	r	v_2^*
800	0,244	0,011	0,99965	0,945
2 200	0,261	0,006	0,99995	0,924
4 000	0,268	0,008	0,99997	0,915
9 000	0,272	— 0,005	0,99996	0,909
50 000	0,274	0,001	0,99987	0,907
600 000	0,274	0,007	0,99977	0,907

Schulz und Hoffmann $A = 0,9078$. Für K finden sich in der Literatur keine vergleichbaren Angaben, da Polystyrole mit Butyl-Endgruppen noch nicht vermessen worden sind.

Für die Verwendung eines Dichtemessers als Detektor in der GPC ist es von Bedeutung, Betrag und Vorzeichen von K zu kennen, da sich daraus der Responsefaktor für jedes Molekulargewicht ergibt. Ist das

Tabelle 5. *Molekulargewichtsabhängigkeit des scheinbaren partiellen spezifischen Volumens von mit Butyllithium hergestelltem Polystyrol in CHCl₃ und Butanon gemäß Gl. (4)*

	Chloroform	Butanon
<i>A</i>	0,9145	0,9069
<i>K</i>	44,60	31,26
<i>r</i>	0,9998	0,9954

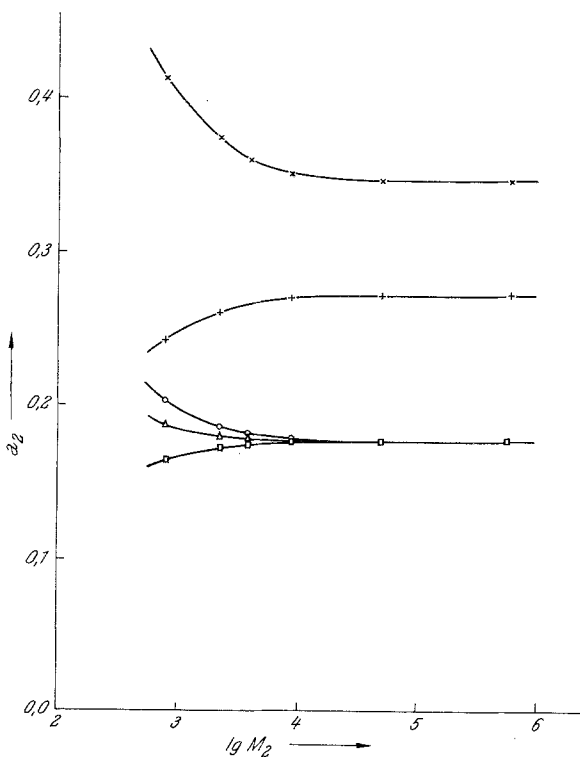


Abb. 2. Molekulargewichtsabhängigkeit des Responsefaktors von Polystyrolen bei densimetrischer Detektion:

×	<i>BuLi</i>	CHCl ₃	25,00 °C
+	<i>BuLi</i>	Butanon	25,00 °C
○	<i>Bz</i> ₂ O ₂	Äthylacetat	20,00 °C ³
△	<i>AIBN</i>	Äthylacetat	20,00 °C ³
□	H ₂ SO ₄ /CCl ₄	Äthylacetat	20,00 °C ³

zu untersuchende Polymere sehr hochmolekular oder *K* sehr klein, kann der Responsefaktor als konstant angesehen werden; ob das erfüllt ist, kann in der im folgenden beschriebenen Weise überprüft werden.

Hat man K durch Vorversuche ermittelt (oder in der Literatur gefunden), kann man nach (6) die Responsefaktoren für einige Molekulargewichte berechnen. Diese trägt man nunmehr gegen den Logarithmus des Molekulargewichts auf, wie das in Abb. 2 an den Ergebnissen dieser Arbeit und einigen aus der Literatur bekannten Werten veranschaulicht ist. Man kann so direkt beurteilen, ob die Abweichung in dem in Frage kommenden Bereich noch tolerierbar ist. Ist das nicht der Fall, ist unter bestimmten Voraussetzungen eine einfache Korrektur möglich: Erstens muß die von der chromatographischen Apparatur verursachte Peakverbreiterung vernachlässigbar klein sein, da sonst äußerst aufwendige Rechnungen erforderlich werden⁹⁻¹¹, zweitens muß die gesamte Molekulargewichtsverteilung im linearen Teil der chromatographischen Eichkurve¹¹

$$\lg M_2 = K_1 - K_2 \cdot V_E \quad (9)$$

liegen.

Für das Molekulargewicht kann man dann in (6) einsetzen; man erhält so die Abhängigkeit des Responsefaktors vom Elutionsvolumen:

$$a_2 = 1 - A \cdot \rho_1 + K \cdot \rho_1 \exp \{K_2 \cdot V_E - K_1\} \quad (10)$$

Die Korrektur des vom Schreiber aufgezeichneten Chromatogramms kann entweder rechnerisch nach (10) oder graphisch nach Abb. 2 vorgenommen werden.

Zusammenfassend darf gesagt werden, daß die Verwendung eines Dichtemessers als Detektor in der GPC bei vielen Polymeren zu befriedigenden Ergebnissen führt, da in einem geeigneten Lösungsmittel ein ausreichend großer, in einem weiten Molekulargewichtsbereich konstanter Responsefaktor sehr oft gewährleistet ist. In dieser Hinsicht könnte sich ein Dichtemesser als dem Differentialrefraktometer überlegen erweisen, bei dem eine Konstanz des Responsefaktors oft erst bei weit höheren Molekulargewichten erreicht wird¹².

Literatur

- ¹ H. Leopold und B. Trathnigg, *Angew. Makromol. Chem.*, im Druck.
- ² A. Horth, D. Patterson und M. Rinfret, *J. Polym. Sci.* **39**, 189 (1959).
- ³ G. V. Schulz, und M. Hoffmann, *Makromol. Chem.* **23**, 220 (1957).
- ⁴ Y. Kobatake, und H. Inagaki, *Makromol. Chem.* **40**, 118 (1960).
- ⁵ O. Kratky, H. Leopold und H. Stabinger, *Z. Angew. Physik* **27**, 273 (1969).
- ⁶ H. Leopold, *Elektronik* **1970**, 297.
- ⁷ T. Altares, jr., D. P. Wyman, und V. R. Allen, *J. Polym. Sci. A* **2**, 4533 (1964).
- ⁸ D. P. Wyman, L. J. Elyash, und W. J. Frazer, *J. Polym. Sci. A* **3**, 681 (1965).
- ⁹ L. H. Tung, in: *Gel Permeation Chromatography*, S. 73 (K. H. Altgelt und L. Segal, Hrsg.). New York: Marcel Dekker, Inc. 1971.

- ¹⁰ *Th. Provder* und *E. M. Rosen*, *ibid.*⁹, S. 243, 291.
¹¹ *K. C. Berger*, *G. V. Schulz*, *Makromol. Chem.* **136**, 221 (1970).
¹² *L. Bohn*, in: *Polymer Handbook*, 2. Aufl., III-241 (*J. Brandrup* und *E. H. Immergut*, Hrsg.). New York: Wiley. 1975.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. B. Trathnigg
Abteilung für Organische Chemie I
Institut für Organische Chemie
Universität Graz
Heinrichstraße 28
A-8010 Graz
Österreich