

3 Kalibrierung der ThFFF und AF⁴

3.1 Kalibrierung der ThFFF

3.1.1 Auswahl der Trennprogrammparameter

Synthetische Polymere haben oft hohe Molmassen und breite Molmassenverteilungen. Dies führt zu hohen Retentions- und langen Laufzeiten der Analysen. Um die Charakterisierung dieser Proben in einem angemessenen Zeitraum durchführen zu können, muss ein programmiertes Trennfeld eingesetzt werden (s. Kap. 2.2.2). Dadurch verkürzt sich die Verweildauer der Analytmoleküle im Kanal, unerwünschte Wechselwirkungen werden minimiert und Polymere mit hohen Molmassen eluieren mit angemessenen Analysezeiten bei gleichbleibend hoher Trennleistung.

Für eine optimale Trennung ist eine genaue Wahl der entsprechenden Größen wie Flussrate, Starttemperaturdifferenz und Programmparameter für die Temperaturabnahme unerlässlich. Die Bestimmung dieser Größen kann nur durch eine Reihe von Vorversuchen für die jeweils zu untersuchenden Polymere erfolgen.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde daher eine Auswahl von Parametersätzen zusammengestellt, die später für die Untersuchungen von Proben mit unbekanntem Molmassenverteilungen eingesetzt werden sollten. Diese Programme wurden an Polystyrol-Standards in THF getestet. Die Anwendbarkeit der aus diesen Vorversuchen erhaltenen Ergebnisse über Dauer und Trennleistung einer Analyse in Abhängigkeit von Flussrate, Temperaturdifferenz und Art der Abnahme des Feldes wurde mit zwei kommerziellen Polymer-Standard-Gemischen (Easical, Polymer Labs) überprüft, die jeweils eine Mischung aus Polystyrolen mit folgenden Molmassen enthielten: Easical 1 (580 Da, 9,2 kDa, 66 kDa, 330 kDa, 3040 kDa) und Easical 2 (3,25 kDa, 28,5 kDa, 156 kDa, 1030 kDa, 8500 kDa). Die Polydispersität (M_w/M_n) der Standards betrug 1,04. Die Polymere wurden in THF gelöst und verschiedene Programme zur Messung verwendet. Die beste Trennleistung wurde mit den in Abb. 7 beschriebenen Programmparametern erzielt. Die Detektion erfolgte sowohl mit MALLS als auch einem UV/VIS-Detektor. Die Auswertung der Signale erfolgte durch das Programm ASTRA (Wyatt Technology). In den Fraktogrammen in Abb. 7 ist jeweils das Signal des 90°-Winkels des MALLS dargestellt. (Die Bezeichnung Fraktogramm der FFF entspricht der des Chromatogramms in der Chromatographie.)

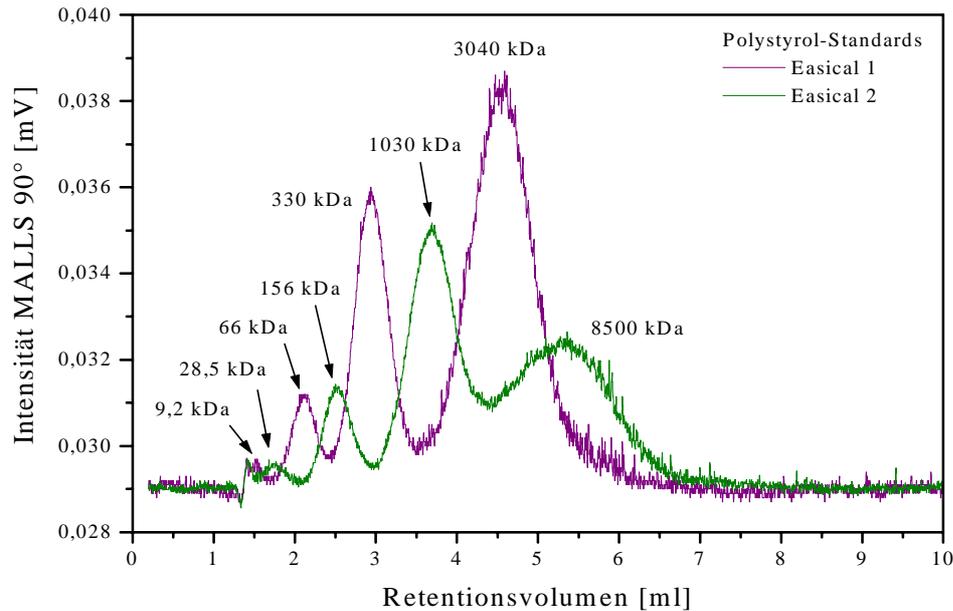


Abb. 7 Fraktogramme der Polystyrol-Standard-Gemische Easical 1 und 2, Programmparameter: Flussrate 0,2 ml/min, $\Delta T_0 = 55^\circ\text{C}$, Zeit $t_1 = 5$ min, Parameter $t_a = -1$ min

Die Trennung der einzelnen Polystyrole konnte mit Ausnahme der kleinsten Molmassen (580 Da und 3,25 kDa), die bei diesen Bedingungen ohne Retention mit dem Laufmittel, beim sogenannten Totvolumen (1,4 ml), eluierten, gut durchgeführt werden. Auf Grund der starken Peakverbreiterung konnte der Peak des PS mit der sehr hohen Molmasse von 8500 kDa nicht vom Peak des PS mit 1000 kDa abgetrennt werden. Zur Fraktionierung von Polymeren in diesem hochmolekularen Bereich müsste ein anderes Trennprogramm gewählt werden, da mit dem hier eingesetzten Programm die Temperaturdifferenz bei der Elution dieser Polymere bereits sehr klein und somit auch die Trennkraft des Feldes gering war.

Eine derart breite Verteilung von Molmassen, wie bei den Kalibrierstandards, tritt in der Praxis selten innerhalb einer Analyse auf, da vorab meistens eine Vortrennung in die gewünschten Molmassenbereiche erfolgt.

Dennoch ist festzustellen, dass bereits ein Lauf ausreichte, um eine Aussage über alle vorhandenen Molmassen größer 3,25 kDa zu erhalten. Die exakte Wahl der Messparameter zur Optimierung der Trennleistung und Laufzeit ist bei derart „breitverteilten“ Polymergemischen von großer Bedeutung.

3.1.2 Kalibrierung mit Polystyrol-Standards in THF

Die ThFFF muss, ebenso wie die SEC, mit polymeren Standards kalibriert werden, um Aussagen über Molmasse bzw. -verteilung eines analysierten Polymers anhand der gemessenen Retentionsvolumina machen zu können. Dazu werden entsprechende Standards mit enger Molmassenverteilung (geringer Polydispersität) eingesetzt und unter den gleichen Bedingungen wie die später zu untersuchende Polymerprobe fraktioniert. Die logarithmische Auftragung der Molmassen gegen die ermittelten Elutionsvolumina ergibt die sogenannte Kalibrierkurve. Mit ihrer Hilfe kann die Molmasse zu jedem Zeitpunkt der Elution bestimmt werden.

Da bei der ThFFF, im Gegensatz zur SEC, neben der Variation der Flussrate auch unterschiedliche Trennprogramme angewendet werden können, muss für jeden Parametersatz eine eigene Kalibrierkurve erstellt werden.

Dazu wurden wiederum die beiden Polystyrol-Standard-Gemische Easical 1 und 2 in THF verwendet. Die hergestellten Lösungen wurden bei den Starttemperaturdifferenzen $\Delta T_0 = 55^\circ\text{C}$ und 70°C sowie den Programmparametern $t_1 = 5$ min bzw. 10 min und $t_a = -1$ min bzw. -10 min untersucht und mittels MALLS detektiert. Die logarithmischen Auftragungen der vom Hersteller angegebenen Molmassen am Peakmaximum (M_p) gegen die Elutionsvolumina (jeweils Dreifachmessungen) wurden mittels der Computersoftware Origin 5.0 (Microcal Software, Inc.) durchgeführt und der mathematische Zusammenhang zwischen Retentionsvolumen und Logarithmus der Molmasse hergestellt. Die Abhängigkeit des Elutionsvolumens von der Molmasse konnte jeweils mit einem Polynom 3. Grades beschrieben werden (s. Abb. 8 und 9).

In den Abbildungen ist deutlich zu erkennen, dass für jeden Parametersatz ein anderer Verlauf der Kalibrierkurven erhalten wird.

Besonders hervorzuheben ist die Gültigkeit der Kalibrierung der ThFFF für eine sehr große Molmassenbandbreite ohne auftretende Ausschlussphänomene. Die Untergrenze der fraktionierbaren Molmassen wird durch die Moleküle gegeben, die ohne Retention mit dem Totvolumen eluieren. Diese Molmassenuntergrenze liegt bei der ThFFF bei etwa 10 kDa. Eine Obergrenze für die Molmasse der zu untersuchenden Polymere konnte nicht festgestellt werden.

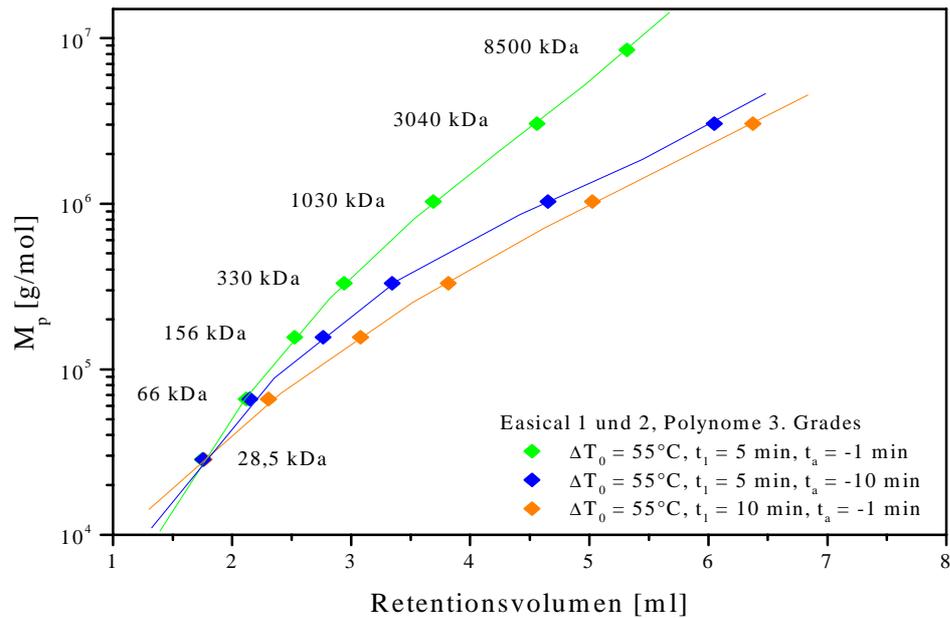


Abb. 8 Kalibrierkurven für Polystyrol-Standards in THF, Flussrate 0,2 ml/min, $\Delta T_0 = 55^\circ\text{C}$, Programmparameter siehe Legende

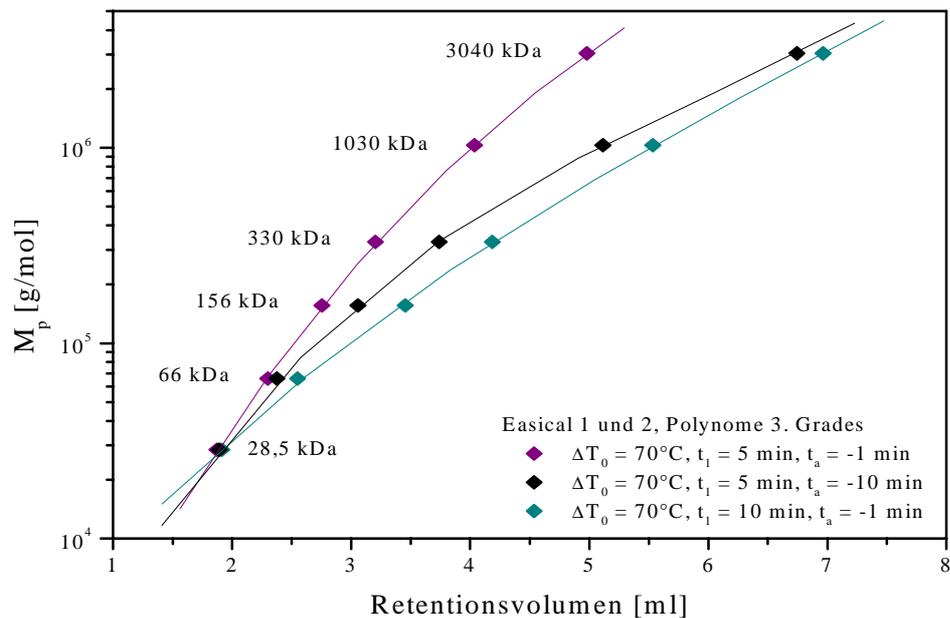


Abb. 9 Kalibrierkurven für Polystyrol-Standards in THF, Flussrate 0,2 ml/min, $\Delta T_0 = 70^\circ\text{C}$, Programmparameter siehe Legende

Die aufgetragenen Kurven für die Parameterkombinationen $t_1 = 5$ min und $t_a = -10$ min bzw. $t_1 = 10$ min und $t_a = -1$ min verlaufen ab einem bestimmten Elutionsvolumen nahezu parallel.

Diese Tatsache kann mit den Verläufen der Temperaturabnahme erklärt werden, die in Abb. 10 für die Starttemperaturdifferenz $\Delta T_0 = 55^\circ\text{C}$ dargestellt sind.

Es ist zu erkennen, dass sich die beiden Kurven ab 4,5 ml Retentionsvolumen überlagern. Dies wird durch die relativ langsame Abnahme von ΔT (bei $t_1 = 5$ min, $t_a = -10$ min) verursacht. Der Unterschied der Temperaturdifferenzen ist aber bereits bei ca. 4 ml so klein, dass die verschiedenen Programmparameter praktisch keinen Einfluss mehr ausüben.

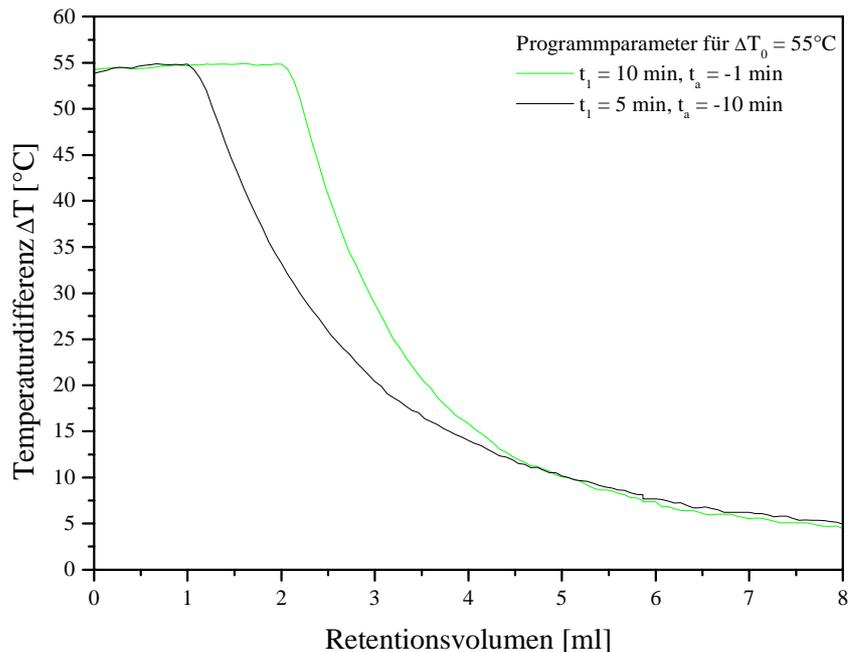


Abb. 10 Schematische Darstellung der Temperaturdifferenzverläufe für zwei verschiedene Parametersätze bei $\Delta T_0 = 55^\circ\text{C}$

Die größeren Retentionsvolumina für $t_1 = 10$ min, $t_a = -1$ min im Vergleich zu $t_1 = 5$ min, $t_a = -10$ min bei gleichen Molmassen, sind durch die unterschiedliche Dauer der konstanten Starttemperaturdifferenzen (t_1) zu begründen. Analoges gilt für die Starttemperaturdifferenz $\Delta T_0 = 70^\circ\text{C}$.

3.1.3 Kalibrierung mit unterschiedlichen Polymer-Standards und organischen Eluentien

Auf Grund des von der Polymerstruktur abhängenden hydrodynamischen Volumens sollte für jedes Polymer immer der entsprechende Standard zur Kalibrierung des Systems herangezogen werden.

Dies ist besonders für die ThFFF von Bedeutung, da hier die Moleküle nicht nur nach der Molmasse bzw. dem hydrodynamischen Volumen, sondern auch nach der chemischen Zusammensetzung fraktioniert werden.

Ebenfalls signifikant ist die Auswirkung des Lösemittels, da die zur Trennung führenden physikalischen Einflussgrößen D und D_T vom Polymer-Solvent-System abhängen und für jede Zusammensetzung charakteristisch sind.

Die ThFFF wurde für nachfolgende Untersuchungen mit verschiedenen Polymer-Standards und Laufmitteln kalibriert.

Dazu wurden jeweils fünf Standards eines Polyisoprens (PI), Polymethylmethacrylats (PMMA) und Polystyrols (PS) mit vergleichbaren Molmassen in fünf Lösemitteln (Chloroform, 1,4-Dioxan, Methyläthylketon (MEK), THF und Toluol) untersucht.

Anhand der Erfahrungen aus den Vorversuchen, die eine hohe Trennleistung aufzeigten, wurde die Flussrate 0,2 ml/min und der Parametersatz $\Delta T_0 = 55^\circ\text{C}$, $t_1 = 5$ min und $t_a = -1$ min für alle Untersuchungen ausgewählt. Die Polymere wurden in den entsprechenden Lösemitteln gelöst (1 mg/ml) und jeweils dreifach gemessen.

Die Detektion erfolgte mit MALLS und einem Verdampfungsstreulichtdetektor (ELSD). Dadurch war es möglich, die Retentionsvolumina der Polymere in den verschiedenen Laufmitteln problemlos zu bestimmen und miteinander zu vergleichen.

Polyisopren konnten jedoch nur in vier der fünf ausgewählten Lösemittel untersucht werden, da es in MEK nicht löslich ist.

Eine weitere Einschränkung wurde für PI in 1,4-Dioxan festgestellt, da nur drei der fünf PI-Standards (31,5 kDa, 60 kDa und 115 kDa) bei Raumtemperatur löslich waren. Die Polymere mit höheren Molmassen (290 kDa und 460 kDa) konnten nur in der Wärme gelöst werden, so dass die Ergebnisse dieser Messungen nur bedingt aussagekräftig waren. Die Retentionszeiten der Polymerlösungen, die bei Raumtemperatur Fällungstrübungen zeigten, entsprachen aber dennoch den Retentionszeiten, die für die klaren Lösungen erhalten wurden. Lediglich eine Abnahme der Intensität der Peaks konnte beobachtet werden.

Die Kalibrierkurven wurden durch Auftragung des dekalischen Logarithmus der Molmasse gegen das Elutionsvolumen erhalten und sind für jede Polymerart in den Abb. 11, 12, 13 dargestellt. Der Verlauf der Kurven konnte mit einem Polynom 3. Grades angepasst werden.

Erwartungsgemäß wurde für jede Polymer-Lösemittel-Kombination eine andere Kalibrierkurve erhalten. Dies verdeutlicht den großen Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Polymer und Solvent auf die Retentionsvolumina.

Sehr kleine Retentionsvolumina wurde für alle drei Polymere in Chloroform beobachtet.

Das lässt auf große Werte für den Diffusionskoeffizienten und/oder relativ kleine für den thermischen Diffusionskoeffizienten der Polymere in diesem Lösemittel schließen. Da keine Angaben über D_T für PI und PMMA in Chloroform vorlagen und sich die Werte nicht theoretisch herleiten ließen, konnten hier nur Annahmen über die Gründe dieses Retentionsverhaltens gemacht werden.

Ein besonderer Verlauf der Kalibrierkurve wurde für Polyisopren in Chloroform und 1,4-Dioxan gefunden. Die Polymere mit unterschiedlichen Molmassen eluierten im jeweiligen Lösemittel mit fast identischen Retentionsvolumina, so dass sehr steile Kalibrierkurven erhalten wurden.

Die Differenzen der entsprechenden Soret-Koeffizienten waren demnach sehr klein, d. h. dass der Unterschied des Betrags des Diffusionskoeffizienten D für die verschiedenen Molmassen auch gering gewesen sein muss, da der thermische Diffusionskoeffizient D_T als konstant für eine Polymer-Solvent-Kombination angesehen wird. Die Werte der thermischen Diffusionskoeffizienten mussten ebenfalls sehr klein gewesen sein.

Außer diesem überraschenden Ergebnis konnte festgestellt werden, dass die Kalibrierkurven von PMMA in 1,4-Dioxan und MEK fast übereinander lagen (Abb. 12). Das heißt, dass hier ähnliche Soret-Koeffizienten vorhanden waren, obwohl sich die Werte von D und D_T für PMMA in beiden Lösemitteln unterscheiden.

In den Abb. 11, 12, 13 ist zu erkennen, dass verschiedene Polymere mit gleichen Molmassen deutlich unterschiedliche Retentionszeiten in einem Lösemittel aufweisen.

Dieses Ergebnis lässt sich auch hier durch die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Polymere, bzw. durch die unterschiedlichen thermischen Diffusionskoeffizienten D_T der Polymere in den einzelnen Polymer-Lösemittel-Kombinationen, erklären. Es resultieren daraus unterschiedliche Beträge des Soret-Koeffizienten und, damit verbunden, unterschiedliche Retentionen.

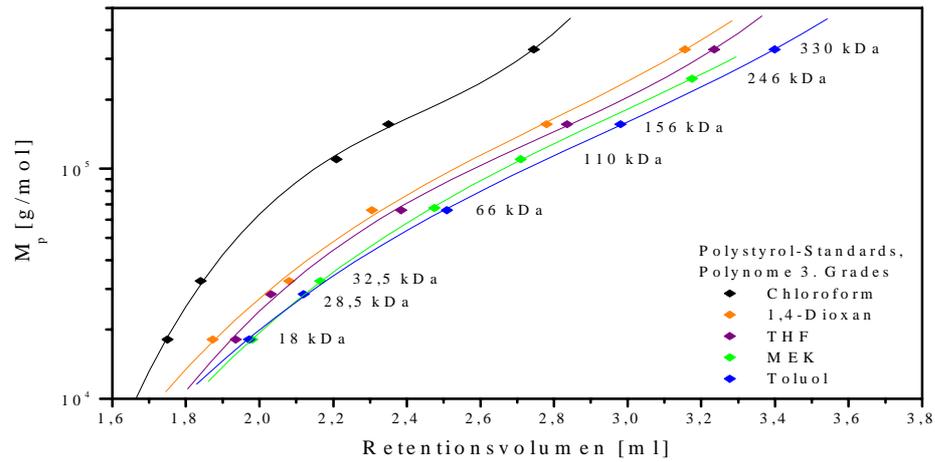


Abb. 11 Kalibrierkurven für PS-Standards in verschiedenen Lösemitteln, Programmparameter: Flussrate 0,2 ml/min, $\Delta T_0 = 55^\circ\text{C}$, $t_1 = 5$ min, $t_a = -1$ min

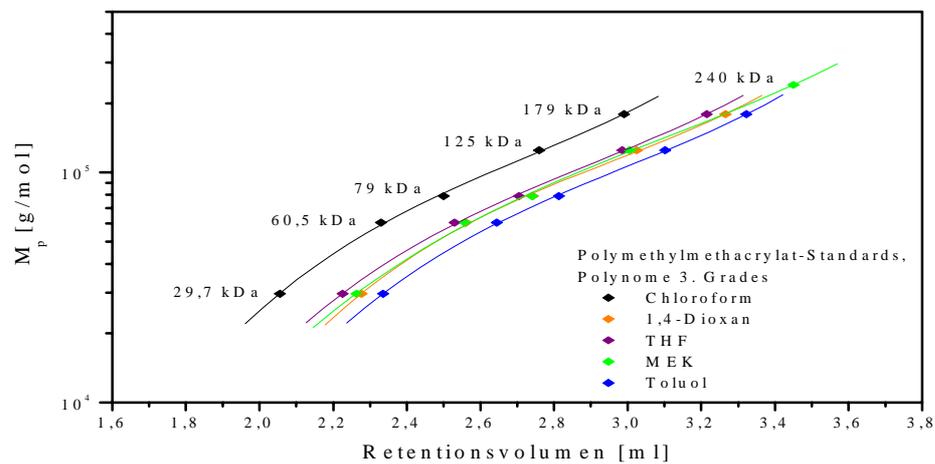


Abb. 12 Kalibrierkurven für PMMA-Standards in verschiedenen Lösemitteln, Programmparameter: Flussrate 0,2 ml/min, $\Delta T_0 = 55^\circ\text{C}$, $t_1 = 5$ min, $t_a = -1$ min

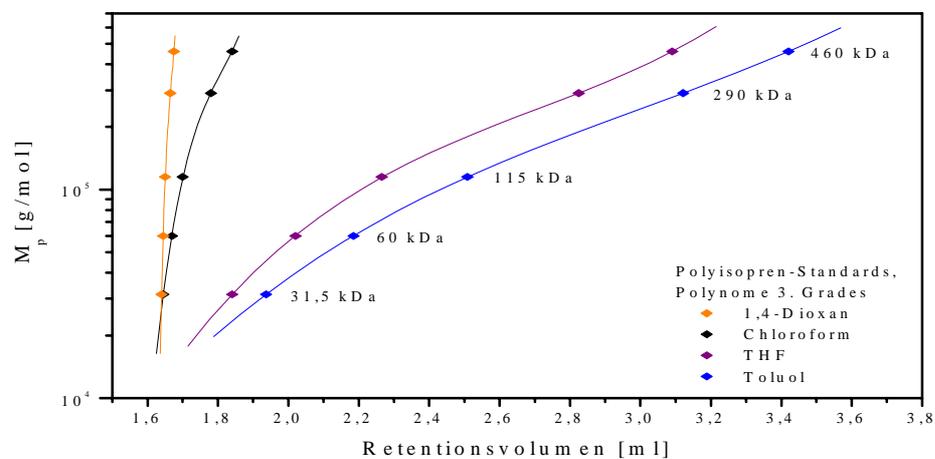


Abb. 13 Kalibrierkurven für PI-Standards in verschiedenen Lösemitteln, Programmparameter: Flussrate 0,2 ml/min, $\Delta T_0 = 55^\circ\text{C}$, $t_1 = 5$ min, $t_a = -1$ min

Zur besseren Veranschaulichung sind in Abb. 14 die Kalibrierkurven für die drei Polymere in THF als Beispiel dargestellt.

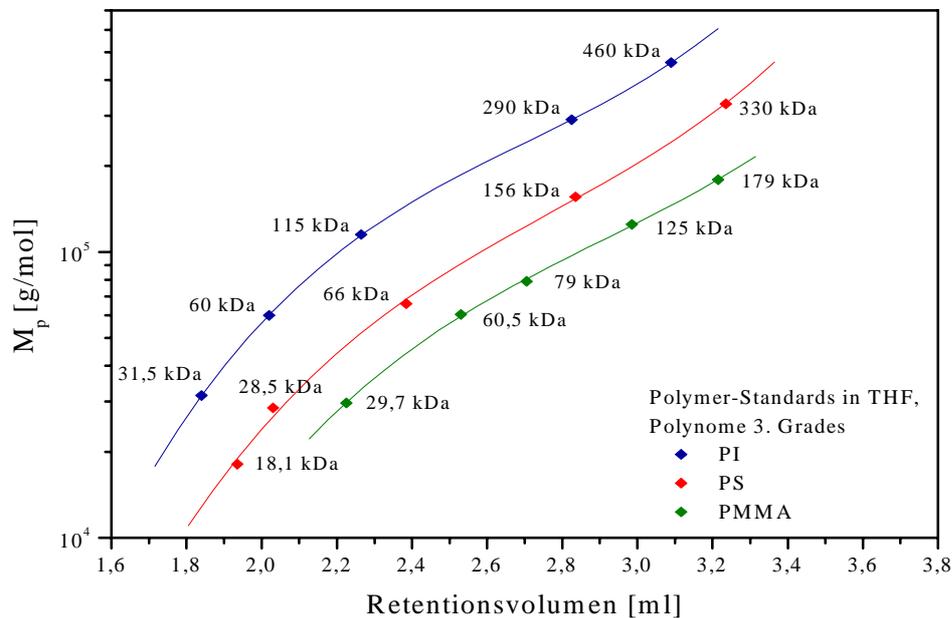


Abb. 14 Kalibrierkurven für PI-, PMMA-, PS-Standards in THF, Programmparameter: Flussrate 0,2 ml/min, $\Delta T_0 = 55^\circ\text{C}$, $t_1 = 5$ min, $t_a = -1$ min

Aus Abb. 14 geht hervor, dass sich unterschiedliche Polymere mit gleichen Molmassen anhand ihrer chemischen Zusammensetzung mit der ThFFF fraktionieren lassen sollten. Ob sich eine Trennung dieser Polymere in der Praxis durchführen lässt, wurde in einem Versuch überprüft.

Dazu wurde eine Lösung der Polymerstandards PI 115 kDa, PMMA 125 kDa und PS 110 kDa (1:1:1, m:m:m) in THF hergestellt, die mit den in Abb. 15 beschriebenen Programmparametern untersucht und mit MALLS detektiert wurde. Die Signalauswertung erfolgte mit ASTRA.

Alle drei Polymere konnten problemlos nebeneinander nachgewiesen werden. PI wurde fast vollständig von den beiden anderen Polymeren abgetrennt. Die Auftrennung von PS und PMMA erfolgte dagegen nur ansatzweise und sollte durch weitere Optimierung der Trennprogrammparameter ebenfalls möglich sein.

Diese Messung stellte jedoch nur einen Vorversuch dar, der dazu diente, die Leistungsfähigkeit der ThFFF und ihre spezifischen Eigenschaften zu demonstrieren.

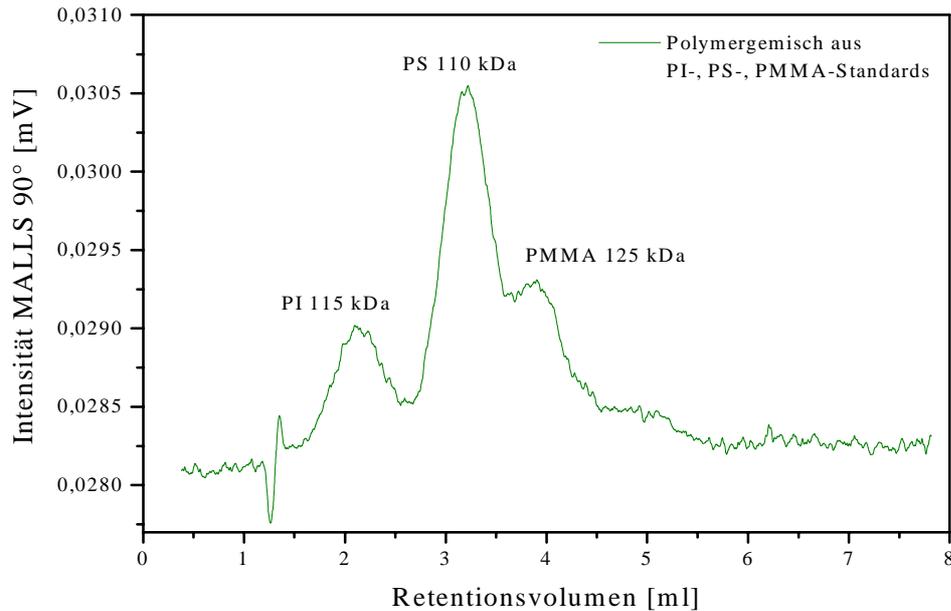


Abb. 15 Fraktogramm des Polymer-Standard-Gemisches aus PI 115 kDa, PS 110 kDa und PMMA 125 kDa, Programmparameter: Flussrate 0,2 ml/min, $\Delta T_0 = 70^\circ\text{C}$, $t_1 = 10$ min, $t_a = -1$ min

Gleichzeitig konnte mit diesem Versuch aber auch eine interessante Möglichkeit für die Analytik von komplexen Polymeren aufgezeigt werden: die Kopplung der ThFFF mit der SEC. Während die SEC nicht in der Lage ist, verschiedene Polymere mit ähnlichen Molmassen, bzw. hydrodynamischen Volumina, voneinander zu trennen, kann dies mittels ThFFF durchgeführt werden. Damit wird die zweidimensionale Charakterisierung von heterogenen Proben, zum einen nach der Molmasse mittels SEC und zum anderen nach der Funktionalität, z. B. der chemischen Zusammensetzung, mittels ThFFF, ermöglicht. ^[94]

3.1.4 Kalibrierung mit Polyvinylchlorid-Standards in THF

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals die Kalibrierung einer ThFFF mit Polyvinylchlorid-Standards (PVC) in THF durchgeführt. Die Kalibrierung war für die späteren Untersuchungen von elektronenstrahlbehandelten PVC-Folien notwendig, um Aussagen über die durch die Bestrahlung veränderten Molmassen und -verteilungen der Folien mittels ThFFF machen zu können. Die ThFFF wurde bisher noch nicht zur Charakterisierung von PVC-Folien eingesetzt.

Die PVC-Standards (38,6, 63,4, 104,6 und 146,4 kDa, Polydispersität 1,5, National Physical Laboratory, Teddington, England) wurden in THF gelöst (1 mg/ml) und jeweils dreifach gemessen. Jeder Punkt in Abb. 16 repräsentiert den Mittelwert der Messungen. Die Detektion erfolgte mit MALLS.

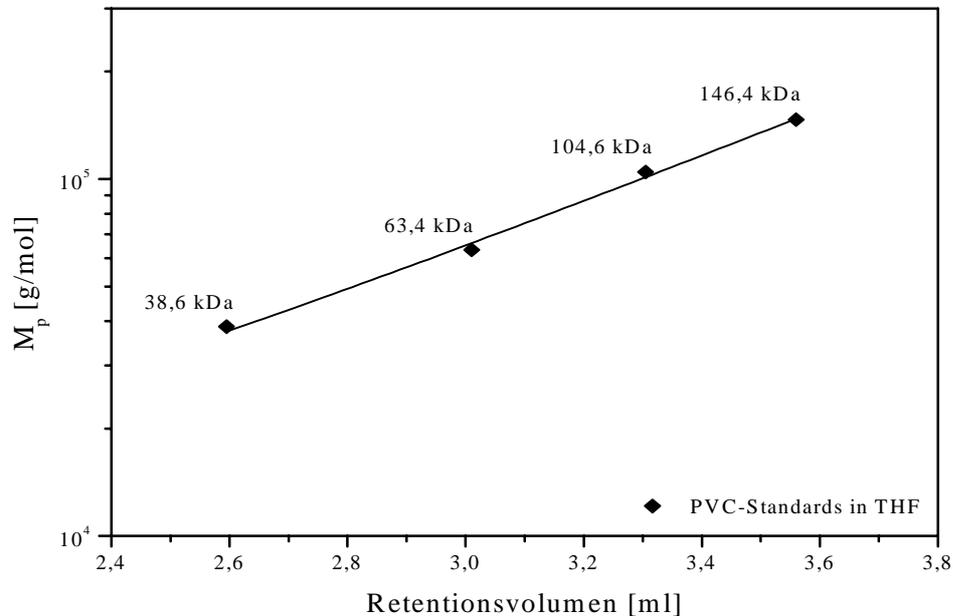


Abb. 16 Kalibrierkurve für PVC-Standards in THF, Programmparameter: Flussrate 0,2 ml/min, $\Delta T_0 = 55^\circ\text{C}$, $t_1 = 5$ min, $t_a = -1$ min

Der Verlauf der Kalibrierkurve in Abb. 16 konnte sehr gut mit einer exponentiellen Funktion dargestellt werden.

3.2 Kalibrierung der AF⁴

Für die Kalibrierung der AF⁴ wurde ebenfalls ein Polystyrol-Standard-Gemisch (Easical 1) in THF mit verschiedenen Programmen gemessen (zweckmäßigerweise erfolgte die Detektion mittels ELSD), um optimale Parameter für die Trennung von Polymeren mit verschiedenen Molmassen zu erzielen. Nach aufwendiger Feineinstellung der Parameter (Injektionszeit, Relaxationszeit, Fokussierzeit und -stärke) und genau abgestimmter Programmierung des abnehmenden Querflusses konnten die Standards sogar im sehr hohen Molmassenbereich um 3000 kDa basisliniengetrennt werden (Abb. 17).

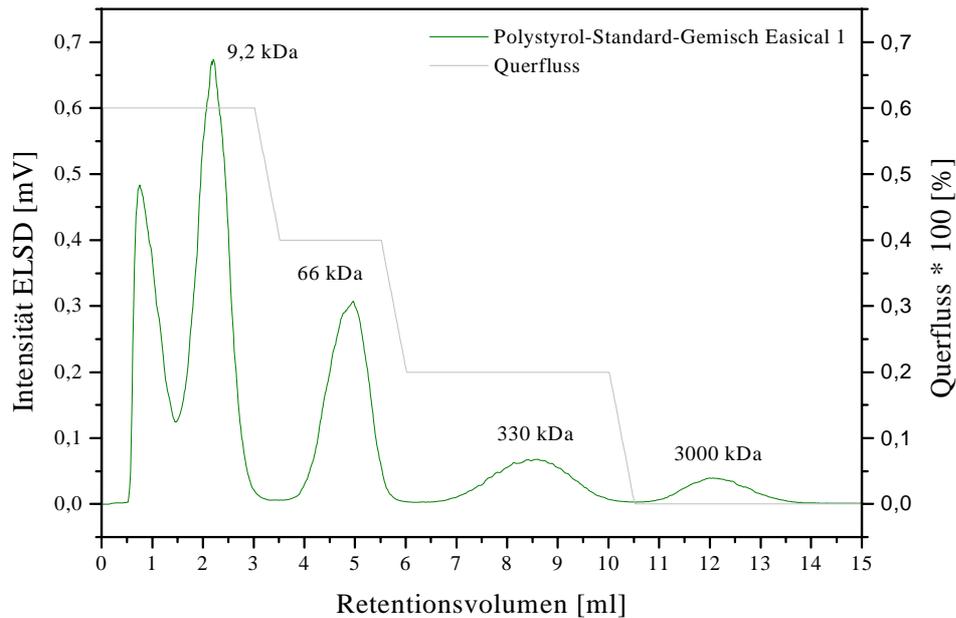


Abb. 17 Fraktogramm des Polystyrol-Standard-Gemisches Easical 1 in THF, Laminarfluss 1,0 ml/min, Querfluss siehe Darstellung

Die stufenweise Abnahme des Querflusses eignet sich vor allem für Polymergemische oder Proben mit unterschiedlichen Molmassen. Der Verlauf muss aber für jedes untersuchte System neu eingestellt werden. Wird die Abnahme des Querflusses nicht optimal eingestellt und erfolgt z. B. in einem Peak, so führt dies zu Peakverzerrungen.

Diese Vorgehensweise ist sehr zeitaufwendig und nur für die Feintrennung der Probe in einzelne Fraktionen, die anschließend weiterführend charakterisiert werden sollen, zweckmäßig. Daher wurden Programme mit konstant abnehmenden Querfluss erstellt, die für alle Polymere angewandt wurden. Diese Programme ermöglichen den Vergleich verschiedener Proben unter den gleichen Bedingungen und lassen eine direkte Gegenüberstellung mit den ThFFF-Programmen zu.

Die Kalibrierung der AF⁴ wurde mit Lösungen von PI-, PMMA- und PS-Standards in THF (1 mg/ml, jeweils Dreifachmessungen) durchgeführt, die Detektion erfolgte mit MALLS, die Signalauswertung mit ASTRA. Die Ergebnisse sind in Abb. 18 dargestellt.

Der Laminarfluss betrug 1 ml/min, der Querfluss zu Beginn der Messung 1,46 ml/min (\equiv 60 %). Der Querfluss wurde für einen Zeitraum von 3 min konstant gehalten und anschließend linear (in 7,5 min) auf Null abgesenkt.

Die erhaltenen Kalibrierkurven glichen zwar denen der ThFFF, dennoch war ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Systemen zu erkennen. Wie in Abb. 14 gezeigt, liegt in der ThFFF die Kurve der PI-Standards vor den Kurven der anderen Polymere. In der AF⁴ hingegen eluieren die Polyisopren-Standards bei sehr hohen Retentionsvolumina. Die Lage der beiden Kurven für PS und PMMA zueinander hat sich dagegen nicht verändert.

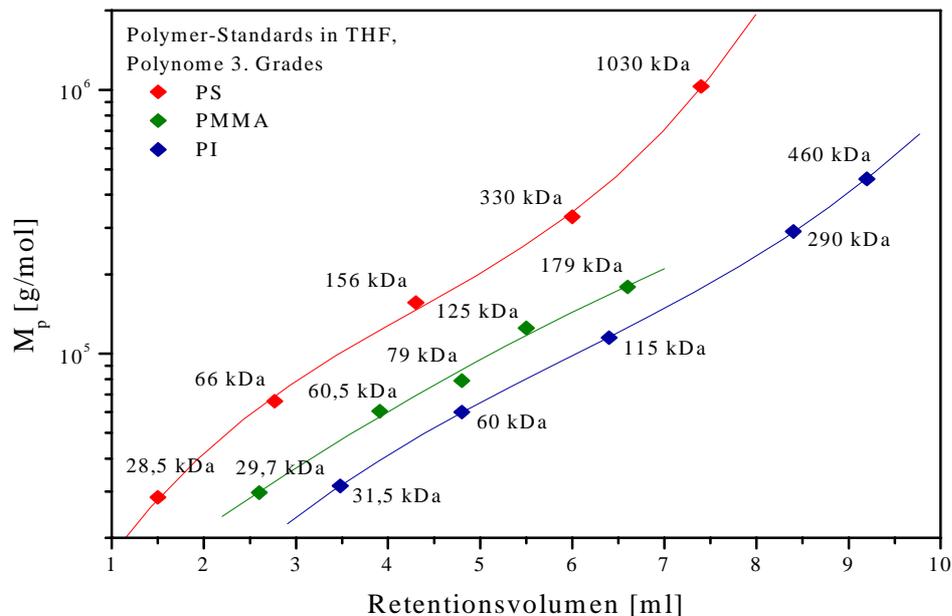


Abb. 18 Kalibrierkurven für PI-, PMMA-, PS-Standards in THF, Laminarfluss 1,0 ml/min, Querfluss Beginn 1,46 ml/min (für 3 min), lineare Reduzierung auf Null in 7,5 min

Sowohl die Kalibrierung der ThFFF als auch die der AF⁴ wurden in THF durchgeführt. Damit haben die Polymere in den verschiedenen Systemen vergleichbare Diffusionskoeffizienten.

In Tabelle 1 sind Literaturdaten für die Diffusionskoeffizienten, beispielhaft für je zwei Molmassen, und die thermischen Diffusionskoeffizienten der Polymere in THF dargestellt.

Für PI ist der Diffusionskoeffizient etwas kleiner als der für PMMA und PS. Daraus folgt, dass der Kraft des äußeren Feldes nur eine geringere Kraft entgegenwirken kann. Dadurch werden die Moleküle sehr nah an die Akkumulationswand gezwungen und die Polyisoprene eluieren zu einem späteren Zeitpunkt.

	PI	PMMA	PS
M _p [g/mol]	31500	29700	28500
D [cm ² /s]	9,20*10 ⁻⁷	10,98*10 ⁻⁷	11,04*10 ⁻⁷
M _p [g/mol]	115000	125000	110000
D [cm ² /s]	4,40*10 ⁻⁷	5,23*10 ⁻⁷	5,11*10 ⁻⁷
D _T [cm ² /s*K]	0,57*10 ⁻⁷	1,33*10 ⁻⁷	1,1*10 ⁻⁷

Tab. 1 Diffusionskoeffizienten und thermische Diffusionskoeffizienten von PI, PMMA und PS in THF für je zwei Molmassen

In der ThFFF und der AF⁴ bildet die Diffusion die Gegenkraft zum äußeren Feld. Die Kraft des Trennfeldes wird in der ThFFF aber nicht durch die Stokesche Reibung bestimmt, sondern durch einen thermischen Gradienten. Ist der thermische Diffusionskoeffizient eines Teilchens gering, so kann das Feld auch nur einen kleinen Einfluss ausüben. Dadurch sind die Moleküle im Gleichgewichtszustand weiter von der Akkumulationswand entfernt und eluieren mit den laminaren Schichten höherer Geschwindigkeiten des parabolischen Flusses.

Der thermische Diffusionskoeffizient für PI in THF ist deutlich kleiner als der von PMMA und PS, wie aus Tabelle 1 hervorgeht. Daher liegt die Kalibrierkurve für PI in THF in der ThFFF bei kleineren Retentionsvolumina als die Kurven der beiden anderen Polymere.

In der AF⁴ werden die Moleküle analog zur SEC nach ihrer Größe (Molmasse), unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung bzw. Funktionalität, getrennt. Das heißt, dass eine Mischung verschiedener Polymere gleicher Molmassen mittels der AF⁴ nicht fraktionierbar ist. Dieser Sachverhalt sollte mit zwei Polymergemischen aus PI, PMMA und PS (Gemisch 2 und 3) in Analogie zu den Untersuchungen mittels ThFFF überprüft werden (s. Abb. 19).

Das Gemisch 2 enthielt die Polymere PI 115 kDa, PS 110 kDa und PMMA 125 kDa und im Gemisch 3 waren folgende Polymere enthalten: PI 290 kDa, PS 246 kDa, PMMA 240 kDa.

Die Polymere wurden jeweils mit der gleichen Konzentration in THF gelöst (1 mg/ml) und mittels ELSD detektiert. Die Auswertung der Signale erfolgte mit dem Programm NovaFFFaquire (postnova analytics).

Wie in Abb. 19 zu erkennen ist, eluierten die verschiedenen Polymere in einem Peak. Die unterschiedlichen Funktionalitäten führten zu keiner sichtbaren Peakaufspaltung. Das größere Retentionsvolumen für das Gemisch 3 ist auf die höheren Molmassen des Polymergemisches zurückzuführen.

Die Kalibrierung der AF⁴ wurde mit Einzelstandards durchgeführt, so dass für jede Polymerart eine eigene Kalibrierkurve erhalten werden konnte. Die Unterschiede der Retentionsvolumina sind aber nicht groß genug, um eine Mischung der Polymere aufzutrennen.

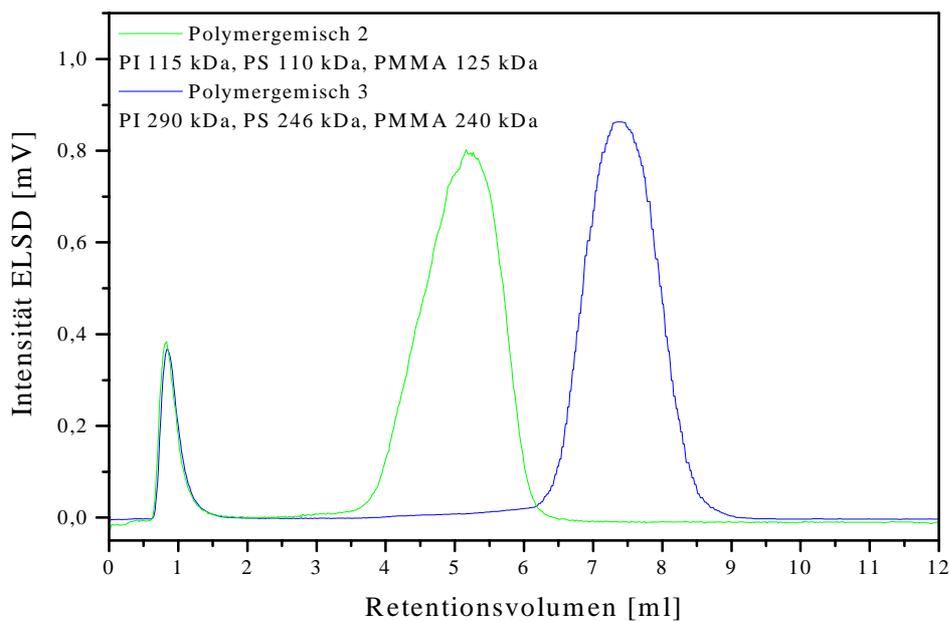


Abb. 19 Fraktogramme der Polymer-Standard-Gemische 2 und 3, Laminarfluss 1,0 ml/min, Querfluss Beginn 1,46 ml/min (für 3 min), lineare Reduzierung auf Null in 7,5 min

Die AF⁴ sollte sich jedoch sehr gut zur Kopplung mit der ThFFF für die zweidimensionale Charakterisierung von Polymeren eignen. Werden in der ThFFF die Polymere nach ihren Funktionalitäten getrennt, sollten die erhaltenen Fraktionen anschließend mittels der AF⁴ nach ihren Molmassen separiert werden können.