

کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC)

تا بحال برای تعیین توزیع وزن مولکولی، این روش از همه روشهای دیگر بیشتر استفاده شده است. روش کروماتوگرافی ستونی و GPC ممکن است برای به دست آوردن اجزای وزن مولکولی نزدیک بهم مورد استفاده قرار گیرد. عمل تفکیک بر روی ستون پر شده با موادی که دارای خلل و فرج بسیار زیاد هستند، انجام می شود که مولکولهای پلیمر را بر اساس اندازه آنها جدا می کند، پدیده ای که بیشتر به عنوان مولکولی بیان می شود. (این روش کلی برخی اوقات به عنوان کروماتوگرافی جدا کننده بر اساس اندازه مولکولی و بهره گیری از فرآیند غربال کردن خوانده می شود) نقطه نظرهای علمی در حال حاضر بر این است که عمل جداسازی بر اساس حجم هیدرودینامیک مولکولها است تا وزن مولکولی در ثانیه. مولکولهای کوچک به طور موثرتری در خلل و فرج ستون نفوذ می کنند، بنابراین پارامتر از ستون عبور می کنند. اجزای با وزن مولکولی بالاتر زودتر از ستون خارج می شوند.

اجزای متفاوت یک کروماتوگراف GPC در (شکل 1) نمایش داده شده است. مواد پرکننده داخل ستون به شکلهای متفاوت می باشند، اما بیشتر به صورت دانه ها بسیار ریز شامل پلی استرن شبکههای شده با دی وینیل بنزن و متورم شده با حلال، یا با دانه های سخت شیشه یا سیلیکا می باشد. تشخیص اجزای پلیمری در مواد خروجی از ستون بشیر به وسیله آشکارگرهای شاخص ضریب شکست یا طیف سنجش فرابنفش و ریز قرمز) انجام شده است. و سایل و دستگانههای تجاری در دسترس که تزریق و جمع آوری اجزا به طور

خود بخود انجام می دهند، از قبیل پمپ کردن نمونه تحت فشار بالا و جریان دادن سریع نمونه ها، و متصل کردن وسائل کامپیوتری و جمع آوری اطلاعات از طریق برنامه های کامپیوتری، تجزیه و تحلیل و جداسازی را آسانتر کرده اند. یک نوع کروماتوگرافی مشابه با GPC به نام کروماتوگرافی صاف کردن ژل (GFC)، روشی است که اصولاً برای شناسایی پلیمرهای طبیعی در محلول آبی به کار رفته است. ستونهای GFC به وسیله ژلهای هیدروفیلی، معمولاً دکسترانهای شبکه ای شده یا پلی اکریل آمیدها پر شده اند مانند حالت GPC جداسازی در ستونهای GFC به وسیله مکانیسم جداسازی مولکولی انجام می شود، اما جذب، تعویض یون و حذف یونی نیز در این فرآیند نقش دارند.

یک نمونه کروماتوگرام نفوذ ژل GPC (شکل 2) منحنی حساسیت آشکارگر با حجم محلول پلیمر رقیق شده است که از ستون می گذرد (حجم شستشو VI) ترسیم کرده است. برای به دست آوردن وزنهای مولکولی در یک حجم معین بازداری این کروماتوگرام را می توان با کروماتوگرام مرجع که از اجزای وزن مولکولی میانگین ساخته شده، در همان حلال و همان دما به دست آمده است مقایسه می شود، باند شستشو به شماره هایی از حجم ویژه تقسیم می شود که معمولاً 2/5 یا 5ml می باشد که با ارتفاع بالای خط پایه نشان داده شده که متناسب با مقدار پلیمر شسته شده (N1M1) می باشد.

مسئله بزرگ در مورد کالیبراسیون یک ستون GPC مخصوص برای یک پلیمر مشخص این است که نمونه های استاندارد کمی با توزیع وزن مولکولی باریک به طور تجارتي در دسترس می باشند. پلی استیرنهای استاندارد با واحد نزدیک برای محدوده وسیعی از وزن

های مولکولی (600-2/5 میلیون) در دسترس می باشند و این ها بیشتر مورد استفاده قرار می گیرند. بهر حال اگر با پلیمری غیر از پلی استیرن مواجه شویم، وزنه‌های مولکولی در بهترین تقریب خود به دست می آیند و در برخی نمونه ها ممکن است با خطای زیاد مواجه باشد. برای فائق آمدن بر این مشکل روش کالیبراسیون عمومی بکار می رود.

کالیبراسیون عمومی بر اساس مشاهده می باشد که عدد ویسکوزیته ذاتی (عدد ویسکوزیته محدود کننده) و وزن مولکولی، مستقل از نوع پلیمر می باشد، این محصول (μ/M) بنام پارامتر عمومی کالیبراسیون نامیده می شود. همان طوری که در (شکل 3) نشان داده شده، منحنی $\log(\mu/M)$ در مقابل حجم شستشو در حلال تترا هیدرو فوران (THF) یک منحنی واحدی می دهد که تقریباً خطی است، (برای یک گروه چند تفرق از پلیمرها). بنابراین، $\log(\mu/M)$ ممکن است یک ثابت برای همه پلیمرها برای یک ستون دما و حجم شستشو معین در نظر گرفته شود. پلیمری که تقسیم شده پلیمر شماره 2 باشد، نتیجه می شود که:

$$[\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2$$

از رابطه مارک - هرونیک - مساکورادا به دست می آید که:

$$[\eta]_1 = K_1 M_1^{a_1}$$

$$[\eta]_2 = k_2 M_2^{a_2}$$

با ترکیب این دو معادله و حل آن برای $\log M_2$ رابطه زیر را به دست می آوریم:

$$\log m_2 = \left(\frac{1}{1+a_2} \right) \log \left(\frac{k_1}{k_2} \right) + \left(\frac{1+a_1}{1+a_2} \right) \log M_1$$

برای تعیین وزن مولکولی (M_2) در یک حجم معین بازداری، ابتدا باید ستون با اجزای پلی استیرن استاندارد کالیبره شود (در همان حلال و همان دما). این منتهی به ارتباطی می شود که در (شکل 4) نشان داده شده است.

چنین منحنیهای کالیبراسیون نیمه لگاریتمی معمولاً در یک محدوده گسترده یا از وزنه‌های مولکولی خطی هستند، با انحرافات از حالت خطی که وزنه‌های مولکولی بالا و یا پایین اتفاق می افتد که مخصوصاً در مورد اول بیشتر انحراف ملاحظه می شود. ثابتهای k و a به طور طبیعی می توانند به راحتی از کتاب راهنمای پلیمر به دست آیند. با جایگزینی M_1 بجای حجم بازداری ویژه ای از منحنی کالیبراسیون و مقادیر k و a در معادله بالا، M_2 می تواند به راحتی محاسبه شود. بنابراین، GPC یک روش مناسب سریع در به دست آوردن وزن مولکولی را ارائه می دهد وقتی کالیبراسیونهای مناسب صورت گرفته باشد.