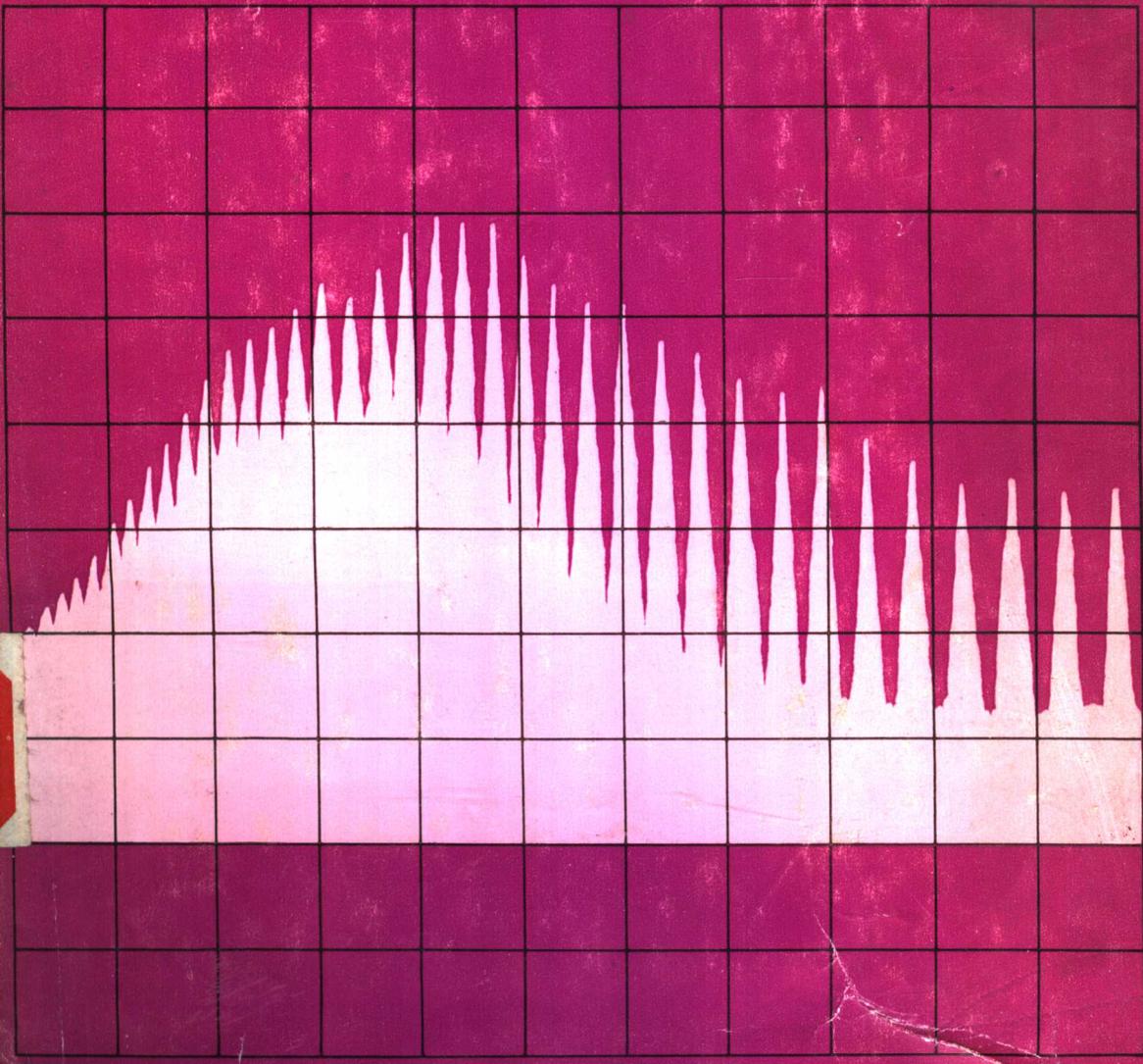


Glöckner

Polymer-  
charakterisierung  
durch  
Flüssigkeits-  
chromatographie



# Physikalisch-chemische Trenn- und Meßmethoden

Herausgegeben von Dr.-Ing. E. Krell  
Band 17

**G. Glöckner · Polymercharakterisierung durch Flüssigkeitschromatographie**

# Polymercharakterisierung durch Flüssigkeitschromatographie

von Gottfried Glöckner

Mit 160 Abbildungen und 27 Tabellen



VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften  
Berlin 1980

Die Benutzung von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dergleichen in dem vorliegenden Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese Namen ohne weiteres von jedermann verwendet werden dürfen. Es handelt sich hierbei meist um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht besonders als solche gekennzeichnet sind.

Verlagslektor: Dipl.-Chem. M. Hildebrandt  
Verlagshersteller: D. Ahrends  
Umschlaggestaltung: R. Wendt  
© VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1980  
Printed in the German Democratic Republic  
Lizenz-Nr. 206 · 435/142/80  
Gesamtherstellung: VEB Druckhaus „Maxim Gorki“, 74 Altenburg  
LSV 1235  
Bestellnummer: 570 763 2  
DDR 48,— M

## Geleitwort

Dem Wunsche, dem vorliegenden Buch über die Charakterisierung von Polymeren durch Flüssigkeitschromatographie Worte zum Geleit mit auf den Weg zu geben, komme ich gern nach, obwohl dieses Gebiet mehr am Rande meines Arbeitsfeldes liegt. Der Verfasser G. GLÖCKNER war mir aber in vielen Jahren meiner Tätigkeit als Direktor des Institutes für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Universität Dresden ein sehr geschätzter Assistent und Mitarbeiter, der durch seine gründliche wissenschaftliche Arbeit, sein Bemühen um Systematik und Klarheit bei der Ausbildung der Studierenden und seine Zuverlässigkeit den Stil dieses Institutes mit geprägt hat. Das vorliegende Buch macht diese Wesenszüge des Verfassers in vielfältiger Beziehung sichtbar. Deutlich ist das Bemühen um klare, knappe Formulierungen in jedem Satz und um die überzeugende Logik im Gesamtaufbau zu erkennen.

Im Schrifttum über Polymere und ihre Charakterisierung sowie über Flüssigkeitschromatographie halte ich das Buch für beachtenswert, weil es mindestens im deutschen Schrifttum eine Lücke zwischen diesen Teildisziplinen schließt und weil es zu einem Überblick verhilft, ohne mit überflüssigem Wissensstoff zu belasten. Auch die mit Akribie zusammengestellten Literaturtabellen über die Anwendungen der einzelnen Methoden erscheinen mir geeignet, dem Leser recht rationell Informationen zu vermitteln, die der effektiven Lösung praktischer Probleme dienlich sind.

So ist diesem Buch eine weite Verbreitung und Benutzung zu wünschen, unter den Studierenden und auch unter den Chemikern, die sich mit Polymeren im Forschungslaboratorium und in der Industrie befassen.

Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. rer. nat. h. c. mult. KURT SCHWABE



## Vorwort

Die Eigenschaften von Polymeren hängen in hohem Maße von der Verteilung der Molmassen und anderer Strukturmerkmale ab. Kleine Anteile haben häufig große Wirkungen. Die Polymercharakterisierung kann nicht bei der Bestimmung von Mittelwerten stehenbleiben, sondern muß Informationen über diese Verteilungen liefern. Die analytische Fraktionierung der Polymerhomologen und Strukturisomeren ist mit klassischen Methoden nur unter hohem Zeitaufwand möglich; daher wird schon seit Jahrzehnten nach leistungsfähigeren Verfahren gesucht.

Die effektivsten Trennungen werden auf allen Gebieten der Chemie durch chromatographische Prozesse erzielt. Besonders mit der hochauflösenden Flüssigkeitschromatographie lassen sich Trennaufgaben mit einer Präzision und Eleganz bewältigen, die noch vor einem Jahrzehnt unerreichbar erschienen.

Der wachsende Bedarf auf der einen Seite und die steigende Leistungsfähigkeit auf der anderen Seite haben folgerichtig dazu geführt, daß sich beide Gebiete einander zuwenden: Die moderne Polymercharakterisierung bedient sich in großem und ständig zunehmendem Maße chromatographischer Verfahren. Die Anfänge liegen weit zurück. Während man jedoch um 1950 die Versuche zur Säulenadsorptionschromatographie von Polymeren und 1960 die Fällungschromatographie mit dem Begriff einer chromatographischen Charakterisierung assoziierte, ist es jetzt die Gelchromatographie. Doch schon gibt es eine Fülle von Arbeiten über die dünn-schichtchromatographische Charakterisierung, bei der die verschiedenen Mechanismen — Adsorption, Phasenverteilung und Ausschluß — häufig eng verflochten sind.

Sowohl für das Gebiet der Chromatographie als auch für das der Makromoleküle gibt es vorzügliche Darstellungen. Beide Wissensgebiete stehen jedoch isoliert nebeneinander. Mit diesem Buch soll eine Brücke geschlagen werden. Es soll dem Polymerchemiker, der die chromatographische Charakterisierung benötigt oder betreibt, das Grundwissen der Chromatographie in speziell für seine Bedürfnisse aufbereiteter Form vermitteln und andererseits dem Chromatographiefachmann, dessen Arbeitsgebiet sich erweitert, gezielte Informationen über Polymere bieten. Diese Grundlagen sind in den ersten 6 Kapiteln enthalten.

Da beide Teile der Einführung, der chromatographische wie der makromolekulare, keine speziellen Vorkenntnisse erfordern, eignet sich das vorliegende Buch für jeden, der einen Zugang zu diesem interessanten Grenzgebiet sucht. Besonders habe ich an Studenten im Fachstudium mit entsprechenden Interessen gedacht. In erster Linie wendet es sich jedoch an Leser, die praktisch nutzbare Erkenntnisse gewinnen wollen und die nach einem Überblick über die makromolekulare Chromatographie streben, der die Richtungen für die Weiterentwicklung des Gebietes erkennen läßt.

Eine Form der Flüssigkeitschromatographie ist die Gelchromatographie, die eindeutig den Schwerpunkt der chromatographischen Polymercharakterisierung darstellt. Manche Ausführungen, insbesondere bei der Behandlung der experimentellen und apparativen Merkmale der Durchflußtechnik, haben hauptsächlich — aber nicht ausschließlich — für die Gelchromatographie Bedeutung. Um bei den Adsorptions- und Verteilungsverfahren nicht wiederholen zu müssen, wurde nach reiflichem Überlegen die Gliederung gewählt, die eine geschlossene Darstellung der makromolekularen Chromatographie — von den Prinzipien über die Realisierung hin zu den Anwendungen — erlaubt. So konnte vermieden werden, daß das Buch in einen Teil „Gelchromatographie“, einen Teil „Adsorptionschromatographie“ und einen Teil „Verteilungschromatographie“ zerfällt; so konnten prinzipielle Ausführungen, z. B. die über Gradiententechnik (Kap. 14) oder die über die kinetische Bandenverbreiterung (Kap. 15), an die Stelle gesetzt werden, die ihnen auf Grund ihrer allgemeinen Bedeutung zukommt; so war es möglich, das Zusammenspiel von verschiedenen chromatographischen Mechanismen bei einer Trennung ohne Zuordnungsprobleme komplex darzustellen.

Freilich bringt diese Gliederung mit sich, daß ein Leser, der nur an einer Methode interessiert ist, die Informationen zu dieser einen Technik nicht in unmittelbar aufeinanderfolgenden Kapiteln findet. Ich glaube aber, daß man mit der vorgegebenen Gliederung rasch vertraut werden kann. Hinweise im Text und das Sachregister werden helfen, schnell jeden gewünschten Auszug zu erhalten. Andererseits wird die komplexe Darstellung des Gesamtgebietes besser als eine konventionelle Gliederung den Blick für Zusammenhänge schärfen.

Über ein sich entwickelndes Gebiet eine Monographie zu schreiben, bleibt immer ein Wagnis. Andererseits ist es gerade die wachsende Fülle der Literatur mit ihren oft unterschiedlichen Akzenten, die ein Bedürfnis nach einer zusammenfassenden Darstellung schafft. Sie soll nicht zu lange auf sich warten lassen. Zu spät ist für die Sache schlechter als zu früh. Die Zukunft muß erweisen, ob hier der Zeitpunkt glücklich gewählt worden ist.

Zu manchen Fragen finden sich in der Originalliteratur verschiedene Auffassungen. In einigen Fällen habe ich diese bewußt einander gegenüber gestellt. Jedoch halte ich es für die Pflicht des Autors, nicht einfach aneinanderzureihen, sondern die Details für den Leser so gut wie möglich zu einem Bild zusammenzusetzen. Der damit verbundenen Verantwortung war ich mir bewußt; ob ich ihr gerecht geworden bin und ob es gelungen ist, die komplexe Realität zu einem Bilde zu verdichten, muß nun der Leser beurteilen.

Die Arbeit am Manuskript stand unter dem Ziel, dem Analytiker wie dem Polymerchemiker, der einen fundierten Überblick über chromatographische Charakterisierungsmethoden benötigt, etwas von der damit verbundenen Mühe abzunehmen. Aus diesem Grunde wurde auch bei der Behandlung theoretischer Probleme eine möglichst unkomplizierte Darstellungsweise angestrebt. So wurde z. B. bei Ableitungen schon früh auf Allgemeingültigkeit verzichtet, wenn am Schluß ohnedies Einschränkungen erforderlich waren. Auch bei der Wahl der Symbole wurde versucht, möglichst mit einfachen Zeichen ohne Mehrfachindizierungen auszukommen. Da es nicht möglich war, die getrennt gewachsenen Symbolstämme der Chromatographie

einerseits und der Makromolekularen Chemie und Physik andererseits wegen ihrer Überdeckungen unverändert anzuwenden, mußte ich mir die Freiheit nehmen, in einigen Fällen von bewährten Vorschlägen abzuweichen.

Es ist mir ein herzliches Bedürfnis, Herrn Professor Dr. J. F. K. HUBER für wertvolle Hinweise zu chromatographischen Problemen und Herrn Dozent Dr. H. MÜHLIG für Beratung in mathematischen Fragen, insbesondere für die kritische Durchsicht des Kapitels 16, zu danken. Herzlich danke ich auch allen Fachkollegen, die mir durch Überlassung von Sonderdrucken den Zugang zu mancher Literaturstelle sehr erleichtert haben, sowie Mitarbeitern der Bibliothek und anderer Einrichtungen der Technischen Universität Dresden für mannigfache Unterstützung. Besonders möchte ich Frau CHARLOTTE MEISSNER, Frau BRIGITTE MELZER und Frau RUTH PUCHER danken, die mit ihrer engagierten Hilfe bei der Anfertigung der Reinschrift sehr dazu beigetragen haben, daß das Manuskript trotz mancher Schwierigkeiten zum vorgesehenen Zeitpunkt fertiggestellt werden konnte. Herzlich danke ich meiner Frau, die nicht nur Geduld und Rücksicht in manchen sauren Wochen geübt, sondern auch in vielen technischen Dingen sehr geholfen hat. Dankbar möchte ich auch die wirklich erfreuliche Zusammenarbeit mit dem Verlag hervorheben, das verständnisvolle Eingehen auf die Wünsche des Autors und die Bemühungen um die gute Ausstattung des Buches. Last not least habe ich meinen Kollegen in der Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden sowie den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Polymercharakterisierung zu danken, die mich — vor allem in der Endphase — gegen manche Tagesaufgabe verständnisvoll abgeschirmt haben und dadurch mittelbar, aber nicht unwesentlich dazu beigetragen haben, daß das Begonnene zu Ende geführt werden konnte.

Dresden, im November 1977

GOTTFRIED GLÖCKNER



# Inhaltsverzeichnis

	<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b> . . . . .	17
<b>A</b>	<b>Die Grundlagen</b> . . . . .	23
<b>1.</b>	<b>Einleitung</b> . . . . .	25
1.1.	Zur Geschichte . . . . .	25
1.2.	Leistungsfähigkeit der Chromatographie . . . . .	28
1.3.	Zur Begriffsbestimmung . . . . .	30
<b>2.</b>	<b>Die chromatographischen Arbeitsmethoden</b> . . . . .	31
<b>3.</b>	<b>Grundlagen und Grundbegriffe der Chromatographie</b> . . . . .	35
3.1.	Retentionszeit, Totzeit und relative Wanderungsgeschwindigkeit . . . . .	35
3.2.	Verteilungskoeffizienten . . . . .	36
3.3.	Die Ausbildung der Banden . . . . .	37
3.4.	Das Auflösungsvermögen . . . . .	44
3.5.	Trennung von Gemischen mit vielen Komponenten . . . . .	46
3.6.	Nichtlineare Konzentrationsbeziehungen . . . . .	47
<b>4.</b>	<b>Makromoleküle: Größe, Konstitution, Konfiguration, Konformation</b> . . . . .	50
4.1.	Molmasse und Polymerisationsgrad . . . . .	50
4.2.	Die Polymerisationsgradverteilung . . . . .	51
4.2.1.	Mittelwerte . . . . .	51
4.2.2.	Häufigkeits- und Massenverteilungsfunktion . . . . .	53
4.2.3.	Ermittlung der Verteilung aus Fraktionierdaten . . . . .	54
4.2.4.	Theoretische Funktionen für die Polymerisationsgradverteilung . . . . .	56
4.2.4.1.	Die generelle Schulz-Verteilung . . . . .	56
4.2.4.2.	Weitere Funktionen zur Beschreibung der Kettenlängenverteilung . . . . .	57
4.3.	Die Konstitution der Makromoleküle . . . . .	59
4.4.	Die Konfiguration der Makromoleküle . . . . .	61
4.5.	Die Konformation der Makromoleküle . . . . .	62
4.6.	Assoziate . . . . .	64
<b>5.</b>	<b>Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Lösungsmitteln</b> . . . . .	65
5.1.	Löslichkeitsparameter . . . . .	65
5.2.	Die thermodynamische Lösungsmittelgüte . . . . .	67
5.3.	Polymere in Einkomponentenlösungsmitteln . . . . .	70
5.3.1.	Phasengleichgewichte in binären Systemen . . . . .	70
5.3.2.	Phasengleichgewicht für polymolekulare Proben in einem Einkomponentenlösungsmittel . . . . .	72
5.4.	Polymere in Mischlösungsmitteln . . . . .	75
5.4.1.	Selektive Solvatation . . . . .	76

5.4.2.	Lösungsmittellentmischung bei der Fällung. . . . .	76
5.4.3.	Charakterisierung von Polymeren auf Grund von Löslichkeitsunterschieden	77
5.5.	Aufnahme und Abgabe von Lösungsmittel. . . . .	78
<b>6.</b>	<b>Die Adsorption von Polymeren . . . . .</b>	<b>79</b>
6.1.	Meßmethoden und experimentelle Resultate . . . . .	80
6.1.1.	Adsorptionsisothermen . . . . .	80
6.1.2.	Viskosimetrische Untersuchungen . . . . .	81
6.1.3.	Ellipsometrie . . . . .	82
6.1.4.	Elektrosorptionsanalyse . . . . .	84
6.1.5.	IR-Spektroskopie. . . . .	85
6.1.6.	Elektronenspinresonanz . . . . .	86
6.1.7.	Kalorimetrie . . . . .	87
6.2.	Diskussion der experimentellen Befunde. . . . .	88
6.2.1.	Die Struktur der Adsorptionsschicht . . . . .	88
6.2.2.	Einfluß der Temperatur . . . . .	91
6.2.3.	Einfluß des Lösungsmittels . . . . .	92
6.2.4.	Einfluß der Molekülgröße . . . . .	94
6.2.5.	Einfluß der Oberflächenstruktur . . . . .	95
6.3.	Ein abschließender Vergleich. . . . .	98
<b>B</b>	<b>Die ideale Chromatographie: Mechanismen und Materialien. . . . .</b>	<b>99</b>
<b>7.</b>	<b>Adsorptionschromatographie . . . . .</b>	<b>101</b>
7.1.	Das Adsorptionsgleichgewicht . . . . .	101
7.2.	Diskussion der Grundgleichung der Adsorptionschromatographie . . . . .	103
7.3.	Experimentelle Ermittlung der Parameter . . . . .	110
7.4.	Die Rolle des Elutionsmittels . . . . .	111
7.4.1.	Elutionsmittelgemische . . . . .	111
7.4.2.	Elutionsmittellentmischung . . . . .	113
7.5.	Sekundäreffekte . . . . .	114
7.5.1.	Wechselwirkungen in Lösung . . . . .	114
7.5.2.	Einflüsse der Adsorbatstruktur . . . . .	115
7.5.3.	Lokalisierte Adsorption . . . . .	116
7.6.	Das Auflösungsvermögen der Adsorptionschromatographie . . . . .	117
<b>8.</b>	<b>Trägermaterialien für die Adsorptionschromatographie . . . . .</b>	<b>118</b>
8.1.	Adsorbentien für allgemeine Anwendungen . . . . .	118
8.2.	Wahl und Charakterisierung der chromatographischen Aktivität . . . . .	124
<b>9.</b>	<b>Trennung durch sterischen Ausschluß . . . . .</b>	<b>128</b>
9.1.	Das Verteilungsgleichgewicht bei der Gelchromatographie . . . . .	129
9.2.	Der Zusammenhang zwischen Molmasse und Elutionsvolumen . . . . .	131
9.3.	Die universelle Eichung der Gelchromatographie . . . . .	133
9.3.1.	Die Q-Faktoren der GPC . . . . .	133
9.3.2.	Universelle Eichung über das hydrodynamische Volumen . . . . .	134
9.3.3.	Eichung mit breit verteilten Proben . . . . .	138
9.3.4.	Normalisierte Eichkurven . . . . .	139
9.4.	Nichtlineare Eichbeziehungen . . . . .	140
9.5.	Das Trennprinzip. . . . .	141
9.6.	Überlagerung von Ausschluß- und Adsorptionswechselwirkungen . . . . .	145
9.7.	Das Auflösungsvermögen der Gelchromatographie . . . . .	146

<b>10.</b>	<b>Gele, permanentporöse Trennmaterien und poröse Träger für die Verteilungschromatographie.</b>	<b>150</b>
10.1.	Chemische Gesichtspunkte	150
10.2.	Einteilung in Größenklassen	156
10.3.	Form und Beschaffenheit der porösen Trennmaterien	156
<b>11.</b>	<b>Chromatographische Trennung durch Verteilung</b>	<b>159</b>
11.1.	Die Flüssig-flüssig-Verteilung niedermolekularer Proben	159
11.2.	Die Flüssig-flüssig-Verteilung hochmolekularer Proben	160
11.2.1.	Fraktionierung von Polymeren durch Verteilung zwischen nichtmischbaren Flüssigkeiten	161
11.2.2.	Gegenstromfraktionierung mit einem Hilfspolymer	163
11.3.	Gegenstromchromatographie	163
11.4.	Chromatographie an gebundenen Phasen	164
11.4.1.	Niedermolekulare Proben	164
11.4.2.	Hochmolekulare Proben	166
11.5.	Fällungschromatographie	170
11.5.1.	Chromatographische Sol-Gel-Fraktionierung ohne Temperaturgradient	171
11.5.2.	Chromatographische Sol-Gel-Fraktionierung mit Temperaturgradient	172
11.6.	Das Auflösungsvermögen der Verteilungschromatographie	177
<b>12.</b>	<b>Trägermaterialien für die Verteilungschromatographie</b>	<b>187</b>
12.1.	Träger mit gebundenen Phasen	187
12.2.	Trägermaterialien für die Fällungschromatographie	188
<b>13.</b>	<b>Sonstige Trennmechanismen</b>	<b>190</b>
13.1.	Feld-Fluß-Fraktionierung	190
13.2.	Membranchromatographie	193
13.3.	Schäumfraktionierung	194
<b>C</b>	<b>Die Chromatographie unter realen Bedingungen</b>	<b>195</b>
<b>14.</b>	<b>Gradiententechnik</b>	<b>197</b>
14.1.	Begriffsbestimmung und Systematik	197
14.1.1.	Die Orientierung des Gradienten	197
14.1.2.	Die Form des Gradienten	199
14.1.3.	Gradienten analoge Änderungen	199
14.2.	Ziele der Gradientenchromatographie	199
14.3.	Erzeugung von Gradienten	200
14.4.	Das Auflösungsvermögen der Gradiententechnik	206
<b>15.</b>	<b>Der Einfluß kinetischer Faktoren</b>	<b>210</b>
15.1.	Bandenverbreiterung durch axiale Diffusion	212
15.2.	Bandenverbreiterung durch Strömungseffekte	212
15.2.1.	Kanaldispersion (Streudiffusion)	212
15.2.2.	Substanzverschiebung in der strömenden Phase	213
15.3.	Bandenverbreiterung durch Substanzverzögerung	214
15.3.1.	Diffusion in die Tiefe der stationären Phase	214
15.3.2.	Diffusion in Räumen mit stagnierender mobiler Phase	215
15.3.3.	Verzögerte Gleichgewichtseinstellung an der Phasengrenze	216

15.3.4	Zusammenfassung der Verzögerungsanteile . . . . .	216
15.4.	Zusammenwirken aller kinetischen Faktoren . . . . .	216
15.5.	Folgerungen aus der Theorie . . . . .	221
<b>16.</b>	<b>Spezielle Probleme . . . . .</b>	<b>225</b>
16.1.	Die Ermittlung der Molmassenverteilung aus einem Chromatogramm . . . . .	225
16.1.1.	Lösung der Gleichung (16-2) durch Minimierungsverfahren . . . . .	230
16.1.2.	Lösung der Gleichung (16-2) durch Iteration . . . . .	231
16.1.3.	Lösung der Gleichung (16-2) nach Approximation durch ein Polynom . . . . .	232
16.1.4.	Lösung der Gleichung (16-2) durch Fourier-Transformation . . . . .	232
16.1.5.	Korrektur durch Subtraktion von Idealverteilungen . . . . .	234
16.2.	Bestimmung der Molmassen-Mittelwerte . . . . .	234
16.3.	Die Dispersionsfunktion $G(v - y)$ . . . . .	236
16.3.1.	Symmetrische und asymmetrische Verteilungen . . . . .	236
16.3.2.	Ermittlung der Parameter $\mu_2$ , $\mu_3$ und $\mu_4$ . . . . .	232
16.4.	Charakterisierung der Trennleistung bei der Ausschlußchromatographie von Polymeren . . . . .	244
16.4.1.	Reproduzierbarkeit . . . . .	244
16.4.2.	Charakterisierung durch die Stufenhöhe . . . . .	245
16.4.3.	Auflösung, spezifische Auflösung, Auflösungsindex und Trennvermögen . . . . .	247
16.5.	Abbau durch Scherkräfte . . . . .	249
16.6.	Energetische Gesichtspunkte . . . . .	249
<b>17.</b>	<b>Die Apparatur für die Durchflußchromatographie . . . . .</b>	<b>252</b>
17.1.	Elutionsmittelvorbehandlung . . . . .	253
17.2.	Pumpen . . . . .	254
17.2.1.	Pumpen mit gleichbleibendem Druck . . . . .	254
17.2.2.	Pumpen mit gleichbleibender Fördermenge . . . . .	255
17.3.	Überwachung von Durchfluß und Druck . . . . .	258
17.3.1.	Durchflußmessung . . . . .	258
17.3.2.	Druckmessung . . . . .	259
17.4.	Pulsationsdämpfer . . . . .	260
17.5.	Gradientvorrichtungen . . . . .	260
17.5.1.	Grädienterzeugung im Hochdruckteil . . . . .	260
17.5.2.	Grädienterzeugung unter Atmosphärendruck . . . . .	261
17.6.	Filter . . . . .	263
17.7.	Probeneinlaß . . . . .	263
17.7.1.	Septuminjektion . . . . .	264
17.7.2.	Probenschleifeninjektion . . . . .	265
17.7.3.	Probenaufgabe bei der Fällungschromatographie . . . . .	265
17.8.	Die Säulen . . . . .	266
17.8.1.	Konstruktion und Material . . . . .	266
17.8.2.	Säulenkombination . . . . .	266
17.8.3.	Chromatographie bei kontrollierter Temperatur . . . . .	267
17.9.	Detektoren . . . . .	268
17.9.1.	UV-Detektoren und Spektralphotometer . . . . .	269
17.9.2.	Infrarotdetektoren . . . . .	272
17.9.3.	Durchflußrefraktometer (R.I.-Detektoren) . . . . .	272
17.9.3.1.	Auslenkungsrefraktometer . . . . .	273
17.9.3.2.	Fresnel-Refraktometer . . . . .	274
17.9.4.	Verbrennungsdetektoren (Transportdetektoren, Phasentransformationsdetektoren) . . . . .	275
17.9.5.	Fluoreszenzdetektoren . . . . .	277

17.9.6.	Sonstige Detektoren . . . . .	277
17.9.7.	Zusammenfassende Betrachtung . . . . .	278
17.10.	Datenausgabe . . . . .	278
<b>18.</b>	<b>Arbeitsmethoden der makromolekularen Durchflußchromatographie . . .</b>	<b>280</b>
18.1.	Packen von Säulen für die Hochleistungschromatographie . . . . .	280
18.1.1.	Vorbereiten der Säulen . . . . .	280
18.1.2.	Trockenpackung . . . . .	280
18.1.3.	Einschlammtechnik . . . . .	282
18.1.3.1.	Weiche und halbstarre Gele . . . . .	282
18.1.3.2.	Formstabile Füllkörper . . . . .	283
18.2.	Der Strömungswiderstand . . . . .	283
18.3.	Säulenwechsel . . . . .	284
18.4.	Die Lebensdauer der Trennsäulen . . . . .	285
18.5.	Probeneingabe . . . . .	285
18.6.	GPC-Untersuchungen zur Peakverbreiterung . . . . .	287
18.7.	Durchflußchromatographie mit Detektorkombinationen . . . . .	289
18.8.	Stop-and-go-Technik . . . . .	292
18.9.	Präzisionsmessung des Elutionsvolumens . . . . .	292
18.10.	Sonderformen der Gelpermeationschromatographie . . . . .	294
18.10.1.	Zirkulationstechnik (Kreislauftechnik, Recycling) . . . . .	294
18.10.2.	Lückentechnik (Vacancy Chromatography) . . . . .	296
18.10.3.	Fällungs-Gelchromatographie . . . . .	297
18.11.	Durchflußchromatographie im präparativen Maßstab . . . . .	298
18.11.1.	Präparative Ausschlußchromatographie . . . . .	298
18.11.2.	Präparative Fällungschromatographie . . . . .	301
<b>D</b>	<b>Anwendungen . . . . .</b>	<b>303</b>
<b>19.</b>	<b>Experimentelle Parameter und Ergebnisse der Adsorptionschromatographie von Polymeren . . . . .</b>	<b>305</b>
19.1.	Adsorptionsgeschwindigkeit . . . . .	305
19.2.	Desorptionsverhalten . . . . .	308
19.3.	Folgerungen für die Adsorptionschromatographie . . . . .	311
<b>20.</b>	<b>Experimentelle Parameter und Ergebnisse der Gelpermeationschromatographie . . . . .</b>	<b>320</b>
20.1.	Die Probengröße bei der analytischen GPC . . . . .	320
20.2.	Lösungsmittel . . . . .	324
20.3.	Arbeitstemperatur . . . . .	326
20.4.	Schnelle Gelpermeationschromatographie . . . . .	326
20.5.	Zuverlässigkeit der Resultate . . . . .	331
20.5.1.	Ringversuche . . . . .	331
20.5.2.	Arbeitsbeispiel . . . . .	332
20.5.3.	Gelpermeationschromatographie mit überlangen Kolonnen . . . . .	342
<b>21.</b>	<b>Experimentelle Parameter und Ergebnisse der Fällungschromatographie . . . . .</b>	<b>343</b>
21.1.	Zeitbedarf für eine Analyse . . . . .	343
21.2.	Methodische Vorarbeiten zur Ermittlung der Trennbedingungen . . . . .	343
21.3.	Prognose . . . . .	351

<b>22.</b>	<b>Flächenbettchromatographie</b> . . . . .	<b>352</b>
22.1.	Fließkonstante und Entwicklungsgeschwindigkeit. . . . .	352
22.2.	Der $R_f$ -Wert. . . . .	352
22.3.	Eliminierung von Aktivitätseinflüssen . . . . .	356
22.3.1.	Der $R_k$ -Wert . . . . .	356
22.3.2.	Der vergebliche Versuch mit den „relativen $R_f$ -Werten“ . . . . .	358
22.3.3.	Die $R_f$ -Korrektur mit 2 Bezugssubstanzen . . . . .	358
22.4.	Spezielle Probleme bei der Dünnschichtchromatographie. . . . .	358
22.4.1.	Spontane Gradienten . . . . .	359
22.4.2.	Trennmechanismen . . . . .	361
22.4.3.	Fleckform . . . . .	361
22.5.	Ergebnisse der TLC von Polymeren . . . . .	368
22.5.1.	Dünnschicht-Ausschlußchromatographie . . . . .	368
22.5.2.	Dünnschicht-Adsorptionschromatographie . . . . .	368
22.5.2.1.	Trennung nach der Zusammensetzung. . . . .	369
22.5.2.2.	Trennung nach der Polymerarchitektur . . . . .	369
22.5.2.3.	Trennung nach dem Polymerisationsgrad . . . . .	369
22.5.3.	Fällungschromatographie auf der Dünnschichtplatte . . . . .	371
22.6.	Erzeugung von Gradienten . . . . .	373
22.7.	Quantitative Auswertung . . . . .	376
22.8.	Bedeutung der Dünnschichtchromatographie von Polymeren. . . . .	377
	<b>Literatur</b> . . . . .	<b>378</b>
	<b>Quellennachweis</b> . . . . .	<b>414</b>
	<b>Sachverzeichnis</b> . . . . .	<b>416</b>