



NOME: Giuliano Giangreco 885993

Gruppo di lavoro 20 (Giuliano Giangreco, Ludovica Dissegna)

TITOLO:

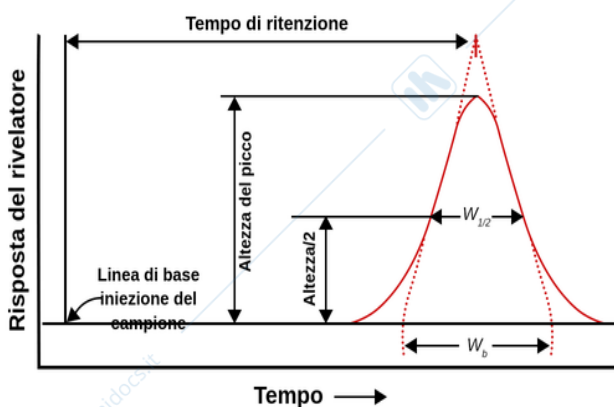
Cromatografia a permeazione di gel (GPC) del polistirene

OBBIETTIVO:

Analizzare la massa molecolare di un campione di polistirene attraverso GPC.

INTRODUZIONE:

Una delle varie tecniche applicabili per l'analisi delle masse molecolari dei polimeri è la GPC: un tipo di cromatografia facente parte della famiglia delle HPLC (High Performance Liquid Chromatography) che permette la separazione di composti differenti scolti in un solvente attraverso la loro affinità con una fase stazionaria (tipicamente silice C18) e una fase mobile (che trasporterà il campione da analizzare all'interno della colonna). Un'affinità maggiore per la fase stazionaria si rifletterà con un tempo maggiore con cui la sostanza in analisi fluisce nella colonna mentre le sostanze più affini alla fase mobile, interagendo meno con quella stazionaria, impiegheranno meno tempo a muoversi nella colonna. In seguito alla separazione nella colonna le varie specie separate passano in un rivelatore che produrrà un grafico detto cromatogramma con dei picchi più elevati in corrispondenza delle specie maggiormente presenti nel campione.



La prima parte del grafico (formata da una linea orizzontale) è detta "baseline" o "linea di base" e corrisponde al periodo in cui le componenti del campione non vengono eluite. Quando un componente viene eluito viene registrato un segnale dal rivelatore e ne consegue la formazione di una curva sollevata rispetto alla baseline detta "picco" che assume una forma a campana di una distribuzione gaussiana: di conseguenza più la curva è stretta, minore sarà la polidispersità del polimero.

In questo tipo di cromatografia risulta di particolare interesse il calcolo del fattore di ritenzione  $k$  che indica quanto affine è un soluto rispetto alla fase stazionaria utilizzata. Il calcolo avviene considerando il "tempo di ritenzione"  $t_R$  e il "tempo di non ritenzione"  $t_0$ : il primo corrisponde al tempo che intercorre tra l'iniezione del campione e il massimo del picco mentre il secondo è il tempo impiegato dalle specie nel campione per passare nella colonna insieme alla fase mobile.

$$k = \frac{t_R - t_0}{t_0}$$

Questa tecnica risulta particolarmente utile nell'analisi delle macromolecole poiché la separazione avverrà in base al peso molecolare delle catene: essendo il campione formato unicamente da un polimero, le macromolecole a dimensione maggiore fluiranno più velocemente (e quindi verranno eluite prima) all'interno della fase stazionaria poiché, al contrario delle macromolecole a catena più corta, non riusciranno a penetrare all'interno dei pori delle particelle presenti nella fase stazionaria.

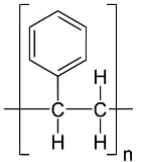
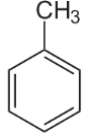

Per il calcolo del peso molecolare è fondamentale trovare una correlazione tra il volume di ritenzione  $V_R$  (ossia la quantità di liquido correlata ad un determinato picco del grafico): esso può essere separato in due contributi:

$$V_R = V_V + KV_i$$

Dove  $V_V$  è il volume di eluente all'interno degli spazi vuoti tra le particelle della fase stazionaria e  $V_i$  è il volume di eluente all'interno dei pori.  $K$  corrisponde al fattore di distribuzione ed è specifico per il tipo di pori e particelle utilizzati nella fase stazionaria.

Il peso molecolare viene quindi calcolato sulla base di una calibrazione effettuata con campioni di polimero monodispersi (solitamente con polidispersità  $D < 1,10$ ) a massa molecolare nota con il quale è possibile costruire un grafico del logaritmo del peso molecolare in funzione del volume di ritenzione con il quale avviene poi la valutazione della massa dei campioni.

#### TABELLA REAGENTI:

Reagenti	CAS	Peso molecolare g/mol	Massa g	Moli mmol	Densità g/cm <sup>3</sup> (c.s.)	T <sub>fusione</sub> T <sub>ebollizione</sub> °C	Frasi H
 Polistirene	9003-53-6	Obbiettivo dell'esperienza	10 mg	nd	1,050	70-100 nd	nd
 Toluene	108-88-3	92,14	6,09 * 10 <sup>-3</sup>	6,61 * 10 <sup>-5</sup>	0,87	-95,0 110,6	225 315 373 304 336
 Tetraidrofurano	109-99-9	72,11	1,78	0,025	0,89	-108,5 65	225 302 319 335 351

#### MATERIALI E STRUMENTAZIONE:

Siringa, Provetta, Filtro per siringa, GPC.

#### PROCEDURA SPERIMENTALE:

1. In una provetta aggiungere il campione di polistirene da analizzare (10 mg).
2. Aggiungere (sotto cappa) 2 ml di THF e 7 µl di toluene mescolando con cura.
3. Prelevare il campione con una siringa e filtrarlo.
4. Iniettare il campione filtrato nel macchinario.
5. Attendere l'eluizione ed esportare i dati per l'analisi.

## ANALISI DATI SPERIMENTALI:

## Universit di Milano Bicocca

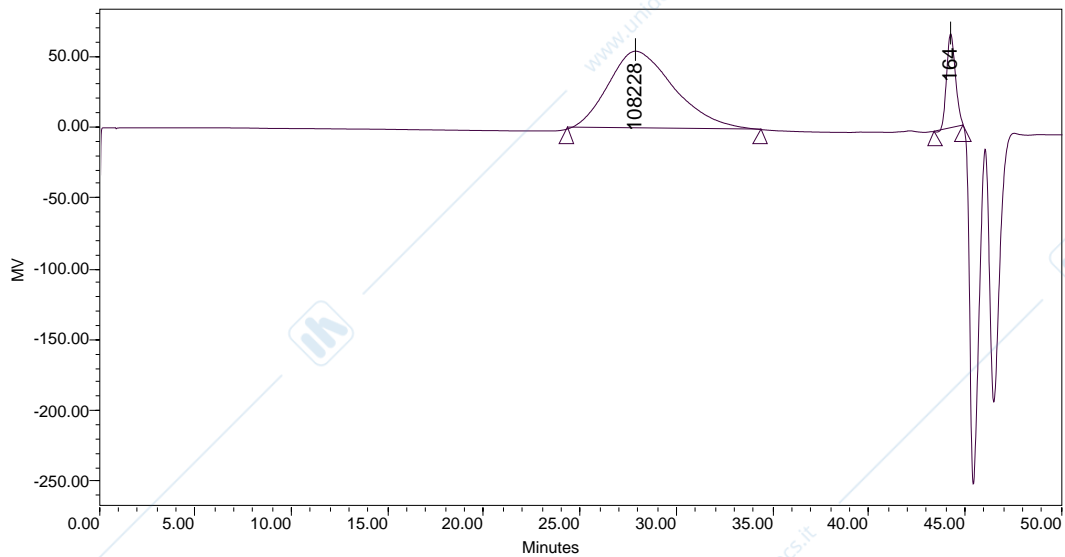
Project Name: STANDARDPS  
Reported by User: System

Breeze

## SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	Dida23_G20PS1	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	27/03/2023 15.45.18
Vial:	1	Acq. Method:	POLSY_2021
Injection #:	1	Date Processed:	27/03/2023 17.38.22
Injection Volume:	50.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	50.00 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

## Broad Unknown Relative Chromatogram



## Broad Unknown Relative Peak Table

	Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1		69189	107498	108228	148465	187996	1.553686	1.381094	1.748826
2				164					

A seguito dell'analisi effettuata la massa molecolare del campione di polistirene risulta essere 108228 g/mol con un indice di polidispersità di 1,55.

- Calcolo fattore di ritenzione:

$$k = (t_R - t_0) / t_0 = (28,0 - 1,0) / 1,0 = 27,0$$

#### OSSERVAZIONI E CONCLUSIONI:

- Il valore della massa molecolare ottenuta risulta concorde con quello tabulato. Risulta degno di nota l'indice di polidispersità che in questo caso si traduce con una bassa distribuzione dei pesi molecolari delle catene macromolecolari e di conseguenza, in una maggiore uniformità del polimero.
- Durante la fase di preparazione del campione è stato utilizzato un THF degasato attraverso un filtraggio con un filtro a 0,2 micron così da rimuovere bolle d'aria, polvere ed agglomerati di polimero non solubilizzabili che possono andare a causare errori di vario tipo nella misura.