

# Gelpermeationschromatographie (GPC) in der Polymeranalytik: Eine kurze Einführung

Prof. Dr. Peter F. W. Simon

Hochschule Rhein-Waal, Fakultät Life Sciences

## 1 Einleitung

Dem gewünschten Einsatzbereich entsprechend, können die makroskopischen Eigenschaften von Kunststoffen maßgeschneidert werden. Neben der Verwendung von Additiven kann das Eigenschaftsprofil auf molekularer Ebene eingestellt werden. Da kleine molekulare Änderungen große Einflüsse auf makroskopische Eigenschaften haben, kommt einer aussagekräftigen Charakterisierung besondere Bedeutung zu. Kunststoffe (bzw. Polymere) bestehen aus einem Ensemble von Makromolekülen, die in einem statistischen Prozess hergestellt wurden. In einem Polymer haben nicht *alle* Makromoleküle die *gleiche* Größe und damit molare Masse; vielmehr liegt *jedes* Makromolekül in einer *individuellen* molaren Masse  $M_i$  vor und diese Verteilung bestimmt letztlich das Eigenschaftsprofil. Da Polymere gleicher Mittelwerte unterschiedliche Verteilungen aufweisen können, reicht die Messung der Mittelwerte alleine nicht aus. Die Gelpermeationschromatographie (GPC) erlaubt die Bestimmung der Verteilungsfunktion in ihrer Gesamtheit<sup>1</sup> und besitzt damit gegenüber den Techniken mit deren Hilfe nur ein Mittelwert bestimmt werden kann ein Alleinstellungsmerkmal.

Hierbei werden die zu analysierenden Makromoleküle ihrer Größe nach aufgetrennt (fraktioniert). Dies geschieht mit Hilfe eines geeigneten mikroporösen Säulenmaterials, welches die Makromoleküle ihrem Volumen nach separiert. Die Analyse einer Polymerprobe mittels GPC kann schematisch in drei Teilprozesse unterteilt werden: (i) Fraktionierung, (ii) Detektion und (iii) Auswertung; diese Prozesse sollen im Folgenden detailliert diskutiert werden.<sup>2</sup>

## 2 Fraktionierung

Zum besseren Verständnis des Trennprozesses sei daran erinnert, dass Makromoleküle in Lösung als ineinander verschlungene

Kettenmoleküle vorliegen. Diese Ketten sind aus identischen, sich wiederholenden Einheiten zusammengesetzt. Mit steigender Anzahl an Wiederholungseinheiten (gleichbedeutend mit der Zunahme der molaren Masse), nimmt die Länge und damit die Abmessung des Knäuels zu. In Lösung reicht es bei der Bestimmung der Abmessungen eines solchen Knäuels nicht aus, das aus dem Abstand des Anfangs- und Endes der Kette rein geometrisch definierte Trägheitsvolumen  $V_g$  zu betrachten – vielmehr muss das hydrodynamische Volumen  $V_h$  welches die mitgeschleppten Moleküle der mobilen Phase miteinbezieht, berücksichtigt werden (vgl. Abbildung 1).

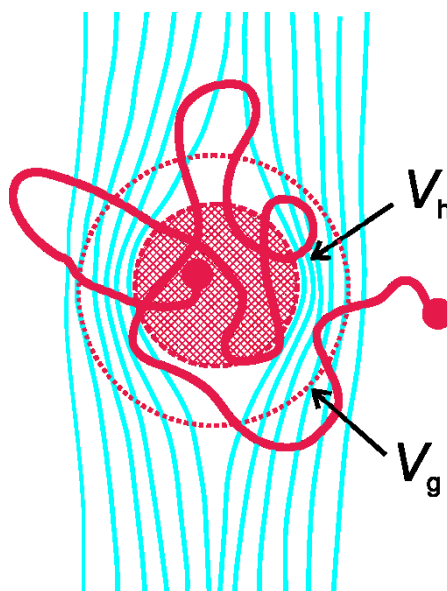


Abb. 1: Schematische Darstellungen (vgl. Ref.<sup>3</sup>) der unterschiedlichen Radien eines geknäuelten Makromoleküls (rot): Das Trägheitsvolumen  $V_g$  ist eine geometrisch definierte Größe (Anfang und Ende der Kette mit Punkten markiert), während das hydrodynamische Volumen  $V_h$  (vgl. rot schraffierter Bereich) das vom Makromolekül mitgeschleppte Lösungsmittel (hellblau) berücksichtigt.

Das hydrodynamische Volumen ist über die intrinsische Viskosität  $[\eta]$  mit der molaren Masse  $M$  verknüpft, vgl. Gleichung (1).

$$[\eta] \cdot M \propto V_h \quad (1)$$

Die explizite Bestimmung sowohl der intrinsischen Viskosität als auch des hydrodynamischen Volumens ist experimentell aufwändig und wird in der Routineanalytik kaum durchgeführt. Für die GPC reicht es aus, eine dem hydrodynamischen Volumen gelöster Makromoleküle entsprechende Vergleichsgröße zu bestimmen. Hierzu wird eine mit kleinen Kügelchen gepackte Trennsäule als statio-

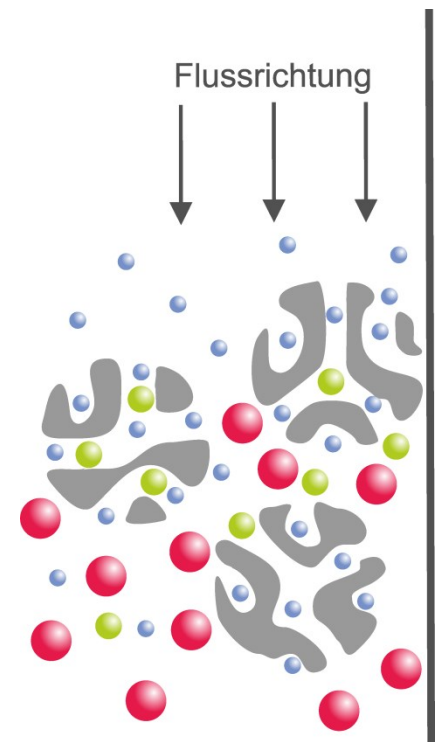


Abb. 2: Schematische Darstellung des Größenausschlusses in der GPC. Der Einfachheit halber sind die Makromoleküle als Kugeln des Volumens  $V_h$  dargestellt. Große Moleküle (rot) passen in keine oder wenige Poren des Säulenmaterials (grau) und legen einen kurzen Weg zurück. Kleine Moleküle (blau) können in viele Poren eindringen und legen einen weiten Weg zurück.

nären Phase verwendet, die meist aus einem hochvernetzten und in der mobilen Phase gequollenem Polystyrol-Gel mit definierter Porengrößenverteilung besteht. Mit Hilfe dieser Poren werden die zu charakterisierenden Makromoleküle ihrem hydrodynamischen Volumen nach aufgetrennt (vgl. Abbildung 2).

Dieser Trennprozess basiert auf einer einfachen Grundlage: Makromoleküle mit einem großen hydrodynamischen Volumen sind für die meisten Poren zu groß. Sie können sich nur in den Zwischenräumen aufhalten und legen mit der mobilen Phase einen kurzen Weg zurück. Demgegenüber wird es Makromolekülen mit einem hydrodynamischen Volumen, das kleiner als der Porendurchmesser ist, auch möglich sein, den Weg in die Poren zu finden. Durch diese „Umwege“ werden bei gegebener Flussrate große Makromoleküle die Säule zuerst verlassen, während kleinere Makromoleküle später eluieren (vgl. Abbildung 3); hieraus erklärt sich der alternative Name „Größenausschluss-Chromatographie“ für die GPC. Im Gegensatz zur Affinitätschromatographie findet während der Trennung keine chemische Bindung zwischen Säulenmaterial und Polymer statt.

Um ein von der Flussrate unabhängiges Maß für das hydrodynamische Volumen zu erhalten, wird nicht die Zeit sondern das Volumen an mobiler Phase (Eluent) bestimmt, bei dem

ein Makromolekül die Säule verlässt. Dieses Elutionsvolumen  $V_e$  ist dem hydrodynamischen Volumen proportional, so dass Gleichung (1) wie folgt modifiziert werden kann:

$$[\eta] \cdot M \propto V_h \propto V_e \quad (2)$$

Um die Verteilung einer Polymerprobe zu erhalten, muss nach der Auftrennung der Größe (bzw. der molaren Masse), die Konzentration der unterschiedlichen Fraktionen bestimmt werden (vgl. Abschnitt 3). Hierbei wird im Idealfall davon ausgegangen, dass jede einzelne abgetrennte Fraktion nur aus Makromolekülen einer einzigen Größe und damit auch aus einer einzigen molaren Masse besteht, vgl. Gleichung (2). Die Auftragung der Konzentration  $c_i$  als Funktion des Elutionsvolumens  $V_e$  wird als Elugramm bezeichnet und erlaubt einen ersten Eindruck über die Verteilung der molaren Massen.

In Abbildung 4 sind die drei grundlegenden Prozesse des Größenausschluss-Prozesse schematisch gegenübergestellt: Das in Lösung geknäulte Polymer wird mit Hilfe des Mikroporösen Säulenmaterials aufgetrennt. Man beachte, dass dieser Zusammenhang von drei Parametern abhängt: (i) Polymer (Analyt), (ii) Lösungsmittel (mobile Phase) und (iii) Säulenmaterial (stationäre Phase); somit darf eine Auswertung nur dann erfolgen, wenn alle drei Parameter nicht verändert werden.

### 3 Detektion

Im nächsten Schritt gilt es, die Konzentration der in der mobilen Phase gelösten Makromoleküle jeder Fraktion zu bestimmen. Hierzu werden meist Detektoren eingesetzt, die eine Änderung des Brechungsindex, bzw. der UV-Absorption online bestimmen. Im Falle eines Brechungsindexdetektors (auch RI-Detektor genannt) wird die Konzentration der gelösten Makromoleküle durch den Vergleich mit reinem Lösungsmittel (Referenz) nach folgendem Prinzip ermittelt, vgl. Abbildung 5:

Mit Hilfe eines Spiegels wird ein Lichtstrahl durch eine Referenz- und eine Messzelle geleitet. Durch eine Glasplatte (Nullglas) wird die Lage des Strahls an der Photozelle so eingestellt, dass bei einer mit reinem

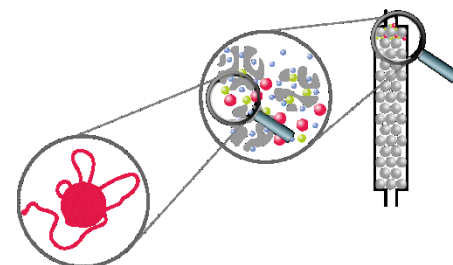


Abb. 4: Schematische Darstellung der Trennung nach Größenausschluss (von links nach rechts): Ein Makromolekül nimmt im geknäulten Zustand ein hydrodynamisches Volumen  $V_h$  ein. Im mikroporösen Säulenmaterial können kleine Makromoleküle viele Poren aufsuchen; ein Weg der großen Makromoleküle nicht offen steht. Aufgrund der Wegdifferenz kann eine aus Makromolekülen unterschiedlicher Größe zusammengesetzte Polymerprobe dem hydrodynamischen Volumen nach aufgetrennt werden.

Lösungsmittel gefüllten Messzelle eine maximale Intensität anliegt (Nullabgleich). Enthält die Lösung in der Messzelle gelöste Makromoleküle, so ändert sich der Brechungsindex im Vergleich zum reinen Lösungsmittel um einen Wert  $\Delta n$ . Der Lichtstrahl wird in der Messzelle anders abgelenkt, daher in einer anderen Lage auf die Photozelle treffen und schließlich eine andere Intensität haben. Die Änderung des Brechungsindex ist der Konzentration an Makromolekülen direkt proportional; das Maß der Intensitätsänderung entspricht der Konzentration der Makromoleküle  $c_i$  und wird als Spannungssignal  $RI$  ausgegeben.

$$RI = k_{RI} \cdot \Delta n = k_{RI} \left( \frac{dn}{dc} \right) c_i \quad (3)$$

Die Proportionalitätskonstante des Detektors  $k_{RI}$  ist geräteabhängig, während das Brechungsindexinkrement ( $dn/dc$ ) durch sowohl die Art des Polymers als auch der mobilen Phase bedingt ist. Die Verwendung eines solchen RI-Detektors bei einer GPC-Trennung führt zu Kurven, wie sie zum Beispiel in Abbildung 6 dargestellt sind. Beide Elugramme zeigen Polystyrole, die zur besseren Vergleichbarkeit höhennormiert wurden (Maxima beider Kurven auf eins gesetzt). Auf den ersten Blick ist erkennbar, dass sich beide Elugramme – obwohl chemisch das gleiche Polymer vorliegt – stark voneinander unterscheiden.

Das in Grün dargestellte Elugramm stellt das Ergebnis eines kommerziellen Polystyrols dar, das durch Umfällung von geschäumtem Verpackungsmaterial (Styropor) isoliert wurde. Hierzu wurde das Rohmaterial in Tetrahydrofuran gelöst, unlösliche Anteile abfiltriert und das Filtrat in einem 10fachen Überschuss Methanol ausgefällt.<sup>5</sup>

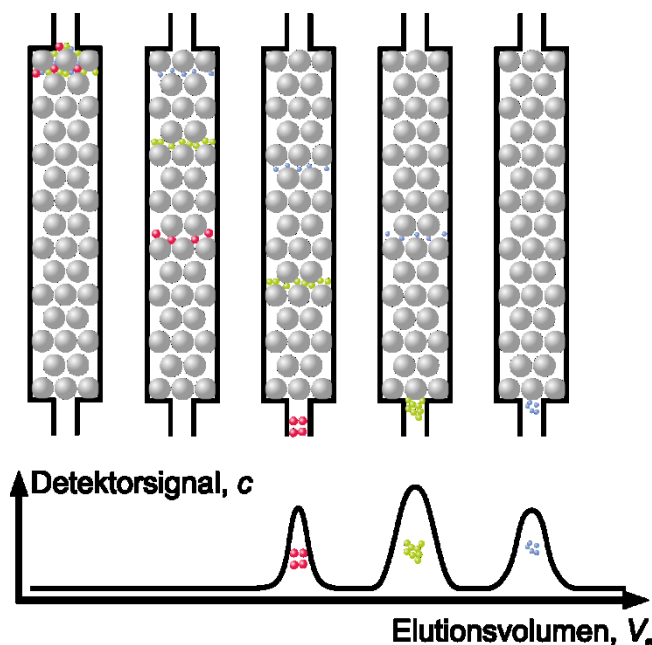


Abb. 3: Schema einer GPC Trennung: Die Polymerprobe bestehend aus einem Gemisch Makromoleküle wird der Größe nach aufgetrennt. Der Einfachheit halber sind sowohl die Makromoleküle (vgl. Abb. 2) als auch das Säulenmaterial als Kugeln dargestellt. Große Moleküle (rot) legen einen kurzen Weg zurück (vgl. Abb. 2) und eluieren zuerst. Kleine Moleküle (blau) legen einen weiten Weg zurück (vgl. Abb. 2) und verlassen die Säule zuletzt. Die Auftragung der Konzentration  $c_i$  der unterschiedlichen Makromoleküle als Funktion des Elutionsvolumens  $V_e$  ergibt das Elugramm (unten), vgl. Ref.<sup>4</sup>.

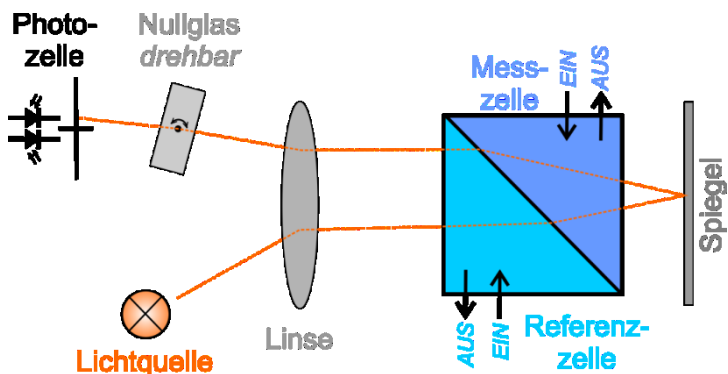


Abb. 5: Schematischer Aufbau eines Differentialrefraktometers (RI-Detektor) als on-line Konzentrationsdetektor

Blau wiedergegeben ist das Elugramm eines durch anionische Polymerisation synthetisierten Polystyrols. Zur Synthese wurde Styrol in Toluol gelöst, die Polymerisation bei Raumtemperatur durch Zugabe von sec-Butyllithium initiiert und nach einer Stunde durch Zugabe von Methanol terminiert. Das in Tetrahydrofuran aufgenommene Rohprodukt wurde in einem 10fachen Überschuss Methanol ausgefällt.

Die GPC-Trennung erfolgt bei Raumtemperatur auf zwei  $5 \mu$  SDV-Säulen (PSS linear M, jeweils  $30 \text{ cm} \cdot 0,8 \text{ cm}$ ) in Tetrahydrofuran bei einer Flussrate von  $1 \text{ ml/min}$ ; die Rohdaten wurden mit Hilfe des PSS-WinGPC Unity Software Pakets aufgenommen.

## 4 Auswertung

### 4.1 Kalibration

Um das hydrodynamische Volumen  $V_h$  mit der molaren Masse  $M$  zu korrelieren, werden für eine Anlage die Elutionsvolumen eng verteilter Polymere mit bekannten molaren Massen (sog. Polymerstandards)  $M_s$  ermittelt und in der Form  $\log M_s = f(V_e)$  aufgetragen (vgl. obere Teile Abbildung 7 und Abbildung 8). Die so erhaltene Kalibrationskurve ermöglicht für ein gegebenes System (vgl. Abschnitt 2; Polymer (Analyt), mobile Phase (Eluent) und Säulenmaterial (stationäre Phase) müssen übereinstimmen) die Zuordnung der molaren Masse zum Elutionsvolumen. Um den gesamten Trennbereich einer Säule darzustellen, wird diese Kurve halblogarithmisch aufgetragen. Man beachte, dass sich der Verlauf einer Kalibrationskurve selbst bei einem gegebenen GPC-System für chemisch unterschiedliche Polymere voneinander unterscheiden wird. Die GPC ist eine Relativmethode, deren Ergebnisse ausschließlich über Vergleich erhalten werden. Eine Auswertung, die beispielsweise eine Separation von Acrylatpolymeren mit einer Polystyrol-Kalibrationskurve behandelt, kommt dem Sprichwort „Äpfel mit Birnen vergleichen“ recht nahe.

### 4.2 Verteilung

Um aus dem Elugramm die Massenverteilung zu erhalten, muss zu jedem Elutionsvolumen mit Hilfe der Kalibrationskurve eine molare Masse zugeordnet und der Anteil dieser molaren Massen an der Gesamtkonzentration mit Hilfe eines Detektors ermittelt werden. Prinzipiell könnten statt eines on-line Detektors die unterschiedlichen Fraktionen des Eluats gesammelt und einzeln ausgewertet werden – abgesehen von einer präparativen Auftrennung ist ein solches Verfahren zu aufwändig. Formal wird das Elugramm zur Auswertung in  $i$  äquidistante Streifen der Breite  $\Delta V_e$  (Fraktionen) unterteilt und angenommen, dass in jedem Streifen nur Makromoleküle eines hydrodynamischen Volumens (gleichbedeutend mit nur einer molaren Masse) vorliegen.

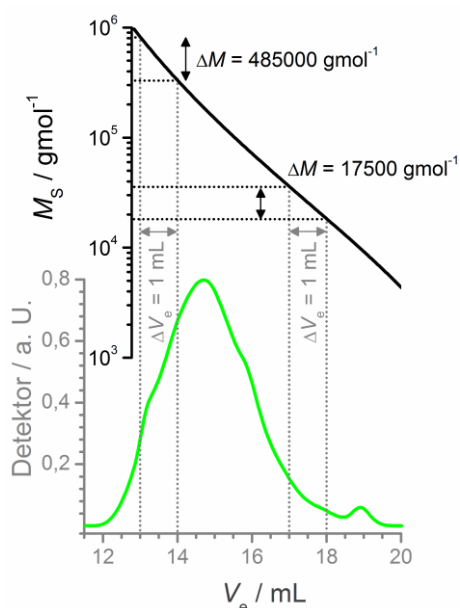


Abb. 7: (—): Elugramm und (—): Kalibrationskurve kommerzielles Polystyrol (Umfällung von geschäumtem Verpackungsmaterial)

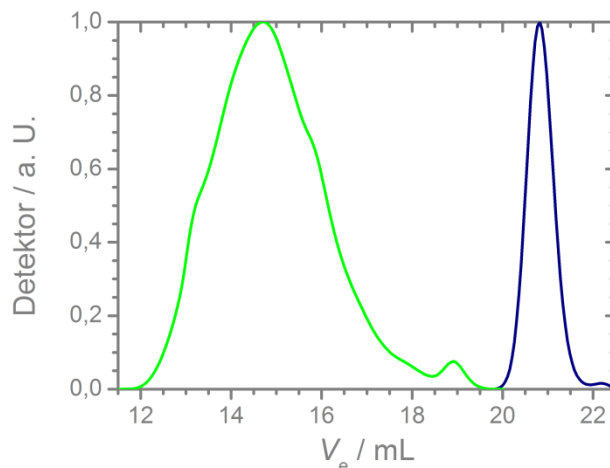


Abb. 6: Höhennormierte Elugramme zweier Polystyrole. (—): Kommerzielles Polystyrol (Umfällung von geschäumtem Verpackungsmaterial); (—): Synthetisiertes Polystyrol (anionische Polymerisation).

Der Massenanteil der in einem Streifen auftretenden Makromoleküle  $w_i$  kann direkt aus dem Konzentrationssignal nach

$$w_i = c_i / c_{\text{GESAMT}} \quad (3)$$

berechnet werden, wobei in Gleichung (5) neben der Konzentration im Streifen  $c_i$  auch die Gesamtkonzentration  $c_{\text{GESAMT}}$  eingeht. Letztere kann anschaulich als Fläche unterhalb des gesamten Signals interpretiert und dementsprechend als Integral über den RI-Peak berechnet werden.

In der Massenverteilung wird der Massenanteil  $w$ , als Funktion der molaren Masse  $M$  dargestellt. Analog der Auftragung der Kali-

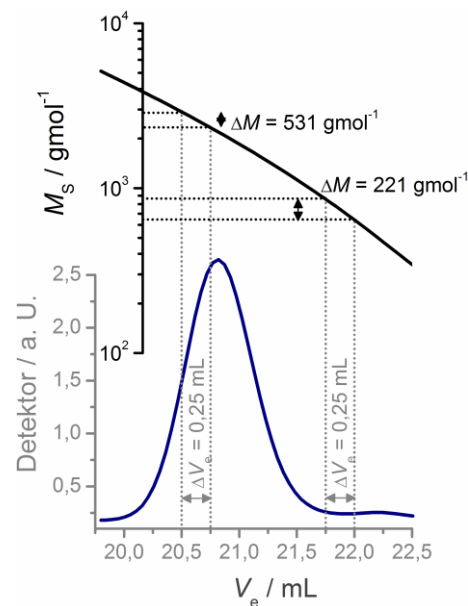


Abb. 8: (—): Elugramm und (—): Kalibrationskurve synthetisiertes Polystyrol (anionische Polymerisation)



brationskurve, wird der Bereich logarithmisch wiedergegeben. Die Auftragung erfolgt als  $w_i = f(\log M_i)$  mit der Steigung

$$\frac{dw_i}{d(\log M_i)} \quad (4)$$

Um vom Elogramm zur Massenverteilung zu gelangen, gilt es zum einen das Konzentrationssignal in Massenanteile und zum anderen die Elutionsvolumen in molare Massen (bzw. deren Logarithmus) umzuwandeln.<sup>2c</sup> Ausgehend vom Elogramm wird zuerst die Ordinate aus der Konzentrations- in die zum Massenanteilsdomäne umgewandelt. Die neue Darstellung hat die Form  $w_i = f(V_i)$ , wobei  $V_i$  das Elutionsvolumen des  $i$ -ten Streifens angibt. Die Steigung dieser Zuordnung berechnet sich als

$$\frac{dw_i}{dV_i} = \frac{c_i}{\sum c_i} / \Delta V_e \quad (5)$$

Hierbei geht weiterhin die Breite der Streifen  $\Delta V_e$  mit ein; unter der Berücksichtigung, dass bei steigender Streifenanzahl deren Breite abnimmt.

Die Umwandlung der Elutionsvolumen in molare Massen wird unter Zuhilfenahme der Kalibrationskurve (vgl. oberer Teil der Abbildung 7 bzw. Abbildung 8) durchgeführt. Zwischen dem Elutionsvolumen und der molaren Masse besteht kein linearer Zusammenhang; dies hat unter anderem zur Folge, dass trotz gleicher Streifenbreite  $\Delta V_e$  die Intervalle der molaren Massen sich stark unterscheiden. Dieser Effekt wird insbesondere an den Rändern des Elogramms offenbar; so entspricht im Falle des kommerziellen Polystyrols eine Streifenbreite von  $\Delta V_e = 1$  ml sowohl einem Intervall von  $\Delta M = 485\,000$  g/mol (kleines Elutionsvolumen, bzw. hohe molare Massen) als auch einem Intervall von  $\Delta M = 17\,500$  g/mol (großes Elutionsvolumen, bzw. kleine molare Massen, vgl. Abbildung 7). Dieser Effekt wird durch Einbeziehung der Steigung der Kalibrationskurve

$$m = \frac{d(\log M_i)}{dV_i} \quad (6)$$

ausgeglichen – sollte die Zuordnungsvorschrift der Kalibrationskurve nicht explizit bekannt sein, so kann die Steigung auch numerisch berechnet werden.<sup>2c</sup>

Erweitern der Definition der Massenverteilung nach Gleichung (5) mit  $dV_i$  und Einsetzen der Ergebnisse von Gleichungen (6) und (7) führt zu der Berechnungsvorschrift der Massenverteilung,

$$\frac{dw_i}{d(\log M_i)} = \frac{dw_i}{dV_i} \cdot \frac{dV_i}{d(\log M_i)} = \frac{c_i}{\sum c_i} / \Delta V_e \cdot \frac{1}{m} \quad (7)$$

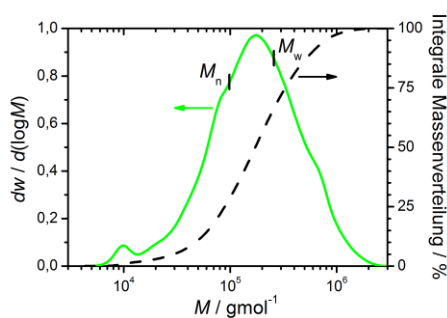


Abb. 9: (—): Differentielle und (---): integrale Massenverteilung kommerzielles Polystyrol (Umfällung von geschäumtem Verpackungsmaterial). Die Lage des Zahlen-, und des Massenmittels der molaren Masse ist angedeutet ( $M_n = 98\,300$ ;  $M_w = 257\,000$ ;  $D = 2,6$ )

in der alle Größen experimentell zugänglich sind. Abbildung 9 und Abbildung 10 zeigen die graphische Darstellung der Massenverteilung beider Polymere in flächennormierter Darstellung (Fläche unter der Kurve auf eins gesetzt). Weiterhin ist die durch numerische Integration erhaltene integrale Massenverteilung dargestellt, die angibt, mit welchen Gewichtsanteil (in %) Makromoleküle mit molaren Massen kleiner oder gleich  $M_i$  auftreten. Diese s-förmige Kurve ist in beiden Massenverteilungen (Abbildung 9 und Abbildung 10) gestrichelt wiedergegeben.

Abschließend gilt es die Verteilungen in aussagekräftige Mittelwerte zusammenzufassen. Diese Mittelwertbildung kann entweder über die Anzahl der Makromoleküle oder über deren Masse vorgenommen wird. Im ersten Fall wird anschaulich abgezählt, wie viele Makromoleküle genau eine molare Masse  $M_i$  aufweisen. Der Zählvorgang wird für alle auftretenden molaren Massen wiederholt und das arithmetische Mittel gebildet. Dieser Mittelwert wird als Zahlenmittel der molaren Masse  $M_n$  (tiefgestelltes „n“ für „number“) bezeichnet und kann aus den

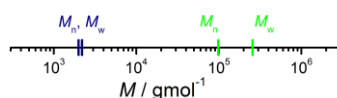


Abb. 11: links: Vergleich der Mittelwerte und rechts: der Massenverteilungen beider Polystyrole (vgl. Abb. 9 und Abb. 10). (—): Kommerzielles Polystyrol (Umfällung von geschäumtem Verpackungsmaterial); (—): Synthetisiertes Polystyrol (anionische Polymerisation).

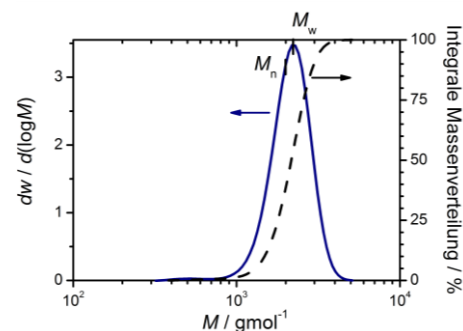


Abb. 10: (—): Differentielle und (---): integrale Massenverteilung synthetisiertes Polystyrol (anionische Polymerisation). Die Lage des Zahlen-, und des Massenmittels der molaren Masse ist angedeutet ( $M_n = 2\,000$ ;  $M_w = 2\,200$ ;  $D = 1,1$ ).

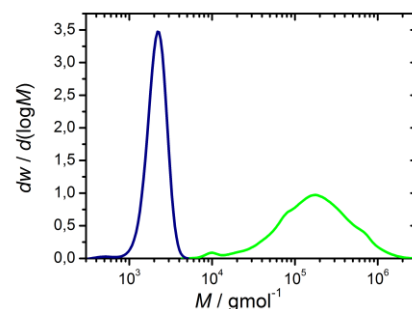
Messdaten wie folgt erhalten werden

$$M_n = \frac{\sum w_i}{\sum w_i / M_i} \quad (8)$$

Zur Deutung des zweiten Mittelwerts (Massenmittels der molaren Masse  $M_w$ ) wird analog vorgegangen. Aus den bereits ihrer molaren Masse nach fraktionierten Makromolekülen wird eine molare Masse  $M_i$  ausgewählt und durch „Wägung“ bestimmt, welche Masse  $m_i$  alle Makromoleküle dieser molaren Masse aufweisen. Der Vorgang wird für alle anderen molaren Massen wiederholt und die Mittelwertbildung ergibt  $M_w$  (tiefgestelltes „w“ für „weight“). Dieser Mittelwert kann wie folgt aus den Messdaten errechnet werden

$$M_w = \frac{\sum w_i \cdot M_i}{\sum w_i} \quad (9)$$

Die Lage beider Mittelwerte sind in Abbildung 9 und Abbildung 10 angedeutet. Hierbei fällt auf, dass weder das Zahlenmittel noch das Massenmittel einer Verteilung mit dem Maximum der Verteilungsfunktion übereinstimmen. Die Breite der Verteilung wird allgemein



mit der Polydispersität  $D$  ausgedrückt, die als Quotient aus Zahlen- und Massenmittel definiert ist:

$$D = \frac{M_w}{M_n} \quad (10)$$

Wie aus den Massenverteilungen (Abbildung 11) zu ersehen, unterscheiden sich beide Polystyrole deutliche in der Form und der Breite der Verteilungsfunktion. Während das kommerziell hergestellte Polymer mit einer Polydispersität von  $D = 2,6$  (vgl. Abbildung 9) breit verteilt ist, erstrecken sich die molaren Massen des anionisch hergestellten Polystyrol (vgl. Abbildung 10,  $D = 1,1$ ) über einen engen Bereich.

Abbildung 11 unterstreicht, dass die Kenntnis der gesamten Massenverteilung gegenüber der der schlichten Kenntnis der Mittelwerte wesentliche Vorteile bringt. Mittelwerte reduzieren die Information auf wenige Punkte (hier zwei) und erlauben keinerlei Rückschlüsse auf die tatsächliche Form der Verteilung.

## 5 Zusammenfassung

Die Gelpermeationschromatographie ermöglicht die Fraktionierung einer Polymerprobe und damit die Bestimmung der Mittelwerte der molaren Massen. Darüber hinaus ermöglicht sie als einzige analytische Methode die Verteilung der molaren Massen zu bestimmen. Die Fraktionierung erfolgt den hydrodynamischen Volumina der Makromoleküle nach an einem mikroporösen Gel. Die Verteilung der molaren Massen wird unter Einbeziehung einer Kalibrationskurve errechnet, wobei die zur Kalibration verwendeten Polymere mit den zu analysierenden Polymeren übereinstimmen müssen (Relativmethode). Darüber hinaus kann die GPC als chromatographische Methode weitgehend automatisiert betrieben werden und einen routinemäßigen und einfachen Betrieb erlauben.

## 6 Literatur

1. Odian, G., *Principles of Polymerization*. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, **2004**.
2. (a) Lademann, B.; Simon, P. F. W., *Copolymer in der GPC: Bestimmung der Zusammensetzung*. GIT Labor-Fachzeitschrift **2010**, 54 (2), 102-105; (b) Simon, P. F. W., *Copolymer in der GPC*. GIT Labor-Fachzeitschrift **2011**, 55 (8), 524-525; (c) Mori, S.; Barth, H. G., *Size Exclusion Chromatography*. Springer Verlag: Berlin, **1999**.
3. Burchard, W., *Solution Properties of Branched Macromolecules*. *Advances in Polymer Science* **1999**, 143, 113.
4. Tieke, B., *Makromolekulare Chemie*. Wiley-VCH: Weinheim, **2005**.
5. (a) Hsieh, H. L.; Quirk, R. P., *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*. Marcel Dekker, Inc.: New York, **1996**. (b) Morton, M., *Anionic Polymerization. Principles and Practice*. Academic Press: New York, **1983**.