

Tecnica analitica: **Cromatografia di gel permeazione (GPC)**

Campionamento e tipo di analisi: tecnica adatta alla determinazione della distribuzione dei pesi molecolari in polimeri naturali polidispersi. Si può eseguire su microcampioni solidi. A seconda degli analiti di interesse possono essere necessari stadi di estrazione e purificazione. Analisi distruttiva.

Principio di funzionamento: il campione (2-3 mg) viene solubilizzato in tetraidrofurano, dopo eventuale derivatizzazione, e iniettato in un sistema liquido cromatografico. La colonna cromatografica per analisi in GPC è generalmente costituita di particelle di polistirene a granulometria differente impaccate in modo da generare una porosità controllata. Gli analiti una volta iniettati permeano le porosità della colonna a seconda del loro volume idrodinamico (generalmente correlato al peso molecolare). In funzione della frazione di porosità permeata varierà il tempo di ritenzione. Molecole di piccolo peso molecolare permeano tutta la porosità con un tempo di ritenzione lungo. Molecole di grandi dimensioni sono escluse dalla porosità e vengono eluite a bassi tempi di ritenzione (limite di esclusione). Molecole intermedie possono permeare parte della porosità con tempi di ritenzione intermedi. Grazie a questo meccanismo la colonna può separare gli analiti in funzione del peso molecolare e il cromatogramma assume la forma di distribuzione dei pesi molecolari. Il detector è generalmente un UV-Vis ma per campioni che non presentano assorbimento UV, è utilizzato un detector a indice di rifrazione. L'utilizzo di polimeri a peso molecolare noto come standard permette la stima del peso molecolare del campione.

Procedura analitica adottata per i campioni di unguenti antichi: il campione (20-30 mg) viene sottoposto a estrazione a caldo per 2 ore con una miscela cloroformio-metanolo in rapporto 2:1, e successivamente filtrato con filtro in vetro sinterizzato. La fase organica ottenuta viene ulteriormente processata per altre analisi. Invece il residuo dopo filtrazione oltre a componenti inorganici può contenere polimeri come lignina, cellulosa, gomme naturali, resine. I polimeri vengono solubilizzati in piridina o liquido ionico e successivamente benzoilati con cloruro di benzoile. L'introduzione di gruppi benzoilici incrementa la solubilità in THF e permette la rivelabilità tramite detector UV.

Strumentazione e condizioni sperimentali adottate: circa 1 mg di campione sono stati sciolti in 1 ml di THF. La soluzione viene filtrata su filtri in PTFE 0.45 µm. L'analisi è stata eseguita con un cromatografo liquido Water 600E equipaggiato con un detector UV HP1040 settato a 280 nm. L'iniezione è stata effettuata con valvola Rheodyne equipaggiata con un loop da 20 µl. Le colonne GPC utilizzate sono state una Agilent PL gel 5 µm 500 Å e una Agilent PL gel 5 µm 10⁴ Å collegate in serie. La fase eluente è stata THF. Standard di polistirene della Polymer Laboratories sono stati utilizzati per calibrare il sistema. I campioni benzoilati sciolti in THF (1 mg/ml) sono stati analizzati con flusso 1 ml/min. Tramite elaborazione dei risultati è

possibile ottenere i valori M_n (peso molecolare medio numerale) e M_w (peso molecolare medio ponderale) e il valore di polidispersione PD (M_w/M_n).

Informazioni ottenibili: l'analisi GPC permette di stimare il peso molecolare del campione in esame e di studiare la curva di distribuzione degli stessi. Non permette di ottenere nessuna informazione sulla natura chimica del polimero e infatti e' generalmente preceduta da un'analisi FT-IR che invece permette di risalire a una generale classificazione chimica. Puo' essere utilizzata nel confronto di composti freschi con polimeri in campioni antichi, correlando la diminuzione del peso molecolare con il livello di degrado.

Esempio di analisi: cromatogramma in GPC di gomma aragante benzoilata in liquido ionico.

