

**Analytik von komplexen Polymeren mittels der
Feld-Fluss-Fraktionierung**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs

- Biologie, Chemie, Pharmazie -
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Vanessa Gerstung
aus Berlin

Berlin 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1999 bis Juni 2002 an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) im Rahmen des Doktorandenprogramms angefertigt.

1. **Gutachter:** Prof. Dr. M. Hennecke Bundesanstalt für Materialforschung und
-prüfung (BAM), Berlin

2. **Gutachter:** Prof. Dr. H. Baumgärtel Freie Universität (FU), Berlin

Datum der Disputation: 26. 06. 2002

Eidesstattliche Erklärung:

Ich versichere an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und alle benutzten Hilfsmittel kenntlich gemacht zu haben.

Vanessa Gerstung

Abstract

Gerstung, Vanessa

Analysis of complex polymers by means of field-flow fractionation

Due to higher demands on modern polymeric materials, these substances often contain chemical heterogeneities in addition to molecular heterogeneities. In order to characterise these polymers new analytical methods beside standard techniques are necessary. The average molecular mass and its distribution represent important properties of polymers. The determination of these properties that are important for further processing and application of the polymers can be very difficult due to the complexity of polymer systems. The separation in fractions with uniform molecular and/or chemical properties can be used as an approach to solve these problems. For that purpose the principle of field-flow fractionation (FFF) can be applied.

In this thesis, the application of FFF methods shall be validated and extended; the limit of the method will be discussed.

This work demonstrates the ability of FFF to characterise polymers with ultra-high masses as well as compounds with varying molecular mass distributions and different chemical compositions. Accurate molecular masses can be obtained after calibration the system with standards.

In addition to polymers with very high molecular mass, crosslinked polymers and gels can also be investigated by FFF. One main focus of this work is to characterise electron beam treated polyvinylchloride (PVC) foils using thermal FFF (ThFFF). Depending on the composition of the foils and on the parameter of radiation strong influences on molecular mass were shown. Molecular masses up to 10^9 g/mol can be detected. Styrene, acetylene and allyl alcohol polymers generated by plasma initialised polymerisation have been analysed and molecular masses up to 10^8 g/mol were observed.

PS-PI- and PS-PMMA-diblock copolymers were analysed in different solvents by ThFFF. It was possible to determine selectively the molecular mass of one single block after calibration with corresponding standards.

By means of asymmetric flow field-flow fractionation (AF⁴), different mechanisms of polymerisation in sol-gel systems can be observed and the resulting differences in molecular mass can be detected.

Inhaltsübersicht

Gerstung, Vanessa

Analytik von komplexen Polymeren mittels der Feld-Fluss-Fraktionierung

Moderne Polymerwerkstoffe weisen auf Grund von immer spezieller werdenden Anforderungen außer den molekularen meist auch zusätzliche chemische Heterogenitäten auf. Zur Charakterisierung derart komplexer Polymere sind daher neben den Standardtechniken auch neue analytische Methoden notwendig. Eine wichtige Kenngröße von Polymeren ist deren mittlere Molmasse und ihre Verteilung (Polydispersität). Die Bestimmung dieses Parameters, der u.a. für die weitere Verarbeitung und den Einsatz des Werkstoffes wichtig ist, kann bei komplexen Polymersystemen sehr schwierig sein. Einen Ansatz zur Lösung dieses Problems bildet die Auftrennung in Fraktionen mit einheitlichen molekularen und/oder chemischen Eigenschaften. Dazu kann auch die Feld-Fluss-Fraktionierung (FFF) eingesetzt werden. In dieser Dissertation sollen die Einsatzgebiete dieser Methode geprüft und erweitert und ihre Grenzen diskutiert werden.

In der Arbeit wird gezeigt, dass mit der FFF neben der Analytik von Polymeren mit ultrahohen Molmassen, auch Verbindungen mit unterschiedlichen Molmassenverteilungen und verschiedenen chemischen Zusammensetzungen charakterisiert werden können. Eine Kalibrierung mit Standards ermöglicht exakte Aussagen über die vorliegenden Molmassen.

Neben Verbindungen mit sehr hohen Molmassen werden auch teilvernetzte Polymere und Gele mit Hilfe der FFF untersucht. Einen Schwerpunkt bildet dabei die Charakterisierung von elektronenstrahlbehandelten Polyvinylchlorid-(PVC)-Folien mittels Thermischer FFF (ThFFF). Der Einfluss variierender Folienzusammensetzungen und unterschiedlicher Bestrahlungsparameter auf die Molmasse wird aufgezeigt. Es können Molmassen im Bereich von 10^9 g/mol nachgewiesen werden. Bei der Untersuchung von Styrol-, Acetylen- und Allylalkoholpolymeren, die durch plasmaintiierte Polymerisation gebildet werden, können ebenfalls Molmassen bis zu 10^8 g/mol ermittelt werden.

Untersuchungen von PS-PI- und PS-PMMA-Diblockcopolymeren in verschiedenen Lösemitteln mittels ThFFF zeigen, dass in einem Lösemittel (Chloroform) die selektive Bestimmung der Molmasse eines Blockes nach Kalibrierung mit den entsprechenden Standards möglich ist.

Mit Hilfe der Asymmetrischen Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF⁴) werden verschiedene Mechanismen der Polymerisation in Sol-Gel-Systemen verfolgt und die daraus resultierenden Unterschiede in der Molmasse detektiert.

Publikationen

Teilergebnisse der vorliegenden Dissertation wurden mit pauschaler Genehmigung des Vorsitzenden des Fachbereichs Chemie bereits veröffentlicht.

Veröffentlichungen:

V. Gerstung, R. Hänsel, St. Weidner

„Field-flow fractionation of electron beam treated polyvinylchloride“

In Vorbereitung

J. Friedrich, G. Kühn, R. Mix, I. Retzko, V. Gerstung, St. Weidner, R.-D. Schulze, W. Unger

„Plasma polymer adhesion promoters to be used for metal-polymer composites“

Buchbeitrag zu *Metallized Plastics VIII / Polyimides VI Symposium*, K. L. Mittal (Ed.), VSP, Utrecht, eingereicht

Vorträge:

V. Gerstung

„Feld-Fluss-Fraktionierung von Polymeren und vernetzten Systemen“

Kolloquium der Fachgruppe VI.3, BAM, Berlin, 08. 12. 1999

V. Gerstung

„Asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung von Sol-Gel-Materialien“

Kolloquium der Fachgruppe VI.3, BAM, Berlin, 11. 12. 2000

V. Gerstung

„Analytik von vernetzten Polymersystemen mittels Thermischer Feld-Fluss-Fraktionierung“

Kolloquium der Abteilung VI, BAM, Berlin, 07. 06. 2001

Poster:

R.-P. Krüger, J. Falkenhagen, V. Gerstung, H. Much, G. Schulz, J. Friedrich

„Beiträge zur Charakterisierung von synthetischen Si-Polymeren durch Kopplung von HPLC-Trennmethoden mit der MALDI-TOF-MS“

DFG-Symposium zum Schwerpunktprogramm „Silizium-Chemie“, Werfenweng, Österreich, 27.-30. 09. 2000

R.-P. Krüger, J. Falkenhagen, V. Gerstung, H. Much, G. Schulz, J. Friedrich, R. Auerbach

„Beiträge zur Charakterisierung von synthetischen Si-Polymeren durch Kopplung von HPLC-Trennmethoden mit der MALDI-TOF-MS“

Berliner Polymerentage, Berlin, 09.-11. 10. 2000

V. Gerstung, J. Friedrich, G. Kühn, R. Mix, St. Weidner

„Field-flow fractionation of plasma-synthesized polymers“

The Tenth International Symposium on Field-Flow Fractionation, Universität Amsterdam, Niederlande, 02.-05. 07. 2002

Danksagung

Der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) möchte ich für die Finanzierung dieser Arbeit im Rahmen des Doktorandenprogramms danken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. M. Hennecke (BAM), für die Betreuung meiner Arbeit, die stete Unterstützung und die sehr hilfreichen wissenschaftlichen Diskussionen und wertvollen Anregungen.

Herrn Prof. Dr. H. Baumgärtel (FU Berlin) möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken.

Für die freundliche Aufnahme in die Fachgruppe, die finanzielle und materielle Unterstützung und das Interesse an dieser Arbeit möchte ich mich bei Dir.+Prof. Dr. J. Friedrich (BAM) bedanken.

Mein herzlicher Dank gilt Dr. St. Weidner (BAM) für die unermüdliche Unterstützung, die freundschaftliche Atmosphäre und die Aufnahme in sein Büro. Für die Beantwortung vieler Fragen, praktischen Ratschläge und fachlichen Diskussionen sowie die zahlreichen Ideen bin ich sehr dankbar.

Allen Kollegen der Fachgruppe möchte ich für ihre freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit, die stete Hilfsbereitschaft und das sehr angenehme Arbeitsklima danken. Ebenfalls möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der BAM, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, bedanken.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich von ganzem Herzen für die moralische Unterstützung und aufbauenden Gespräche. Ohne sie wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Aufgabenstellung	3
2	Feld-Fluss-Fraktionierung	8
2.1	Einleitung	8
2.2	Thermische Feld-Fluss-Fraktionierung	10
2.2.1	Apparativer Aufbau und Trennprinzip	10
2.2.2	Theoretische Grundlagen	12
2.3	Asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung	18
2.3.1	Apparativer Aufbau und Trennprinzip	18
2.3.2	Theoretische Grundlagen	20
3	Kalibrierung der ThFFF und AF ⁴	22
3.1	Kalibrierung der ThFFF	22
3.1.1	Auswahl der Trennprogrammparameter	22
3.1.2	Kalibrierung mit Polystyrol-Standards in THF	24
3.1.3	Kalibrierung mit unterschiedlichen Polymer-Standards und organischen Eluentien	26
3.1.4	Kalibrierung mit Polyvinylchlorid-Standards in THF	31
3.2	Kalibrierung der AF ⁴	32
4	Charakterisierung von elektronenstrahlbehandelten PVC-Folien	37
4.1	Einleitung	37
4.2	ThFFF-Untersuchungen	41
4.2.1	Serie 20000 mit Weichmacher DOP ohne Vernetzungshilfsmittelzusatz	41
4.2.2	Serie 30000 mit Weichmacher DOP und Vernetzungshilfsmittelzusatz	43
4.2.2.1	Variation der Dosis bei konstanter Beschleunigungsspannung	49
4.2.2.2	Variation der Beschleunigungsspannung bei konstanter Dosis	51
4.2.3	Auswahl der Serie 30000 mit höherem Vernetzungshilfsmittelzusatz	53
4.2.4	Serie 40000 mit Weichmacher Sebacat und Vernetzungshilfsmittelzusatz	55
4.2.5	Abschätzung der Molmassenverteilung mit PS- und PVC-Standards	57
4.2.6	Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen der PVC-Folien	59
5	Charakterisierung von Diblockcopolymeren	61
5.1	Einleitung	61
5.2	ThFFF-Untersuchungen	63

5.3	AF ⁴ -Untersuchungen	72
6	Charakterisierung von Plasmapolymere.....	76
6.1	Einleitung	76
6.2	ThFFF-Untersuchungen	78
7	Charakterisierung von Sol-Gel-Materialien	83
7.1	Einleitung	83
7.2	AF ⁴ -Untersuchungen.....	86
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	88
9	Experimentelle Methoden.....	92
9.1	ThFFF.....	92
9.2	AF ⁴	92
9.3	MALLS	92
9.4	ELSD.....	93
9.5	FTIR-Spektrometer	93
10	Verwendete Abkürzungen und Symbole.....	94
11	Literaturverzeichnis.....	97