

5 Charakterisierung von Diblockcopolymeren

5.1 Einleitung

Der Einsatz von Copolymeren zur Herstellung von technischen Kunststoffen ist auf Grund ihrer vielfältigen Strukturen und Eigenschaften von besonderem Interesse. Die Synthese von Copolymeren ermöglicht die Kombination der unterschiedlichen Charakteristika der meistens unverträglichen Homopolymere und somit auch die Entstehung von Verbindungen mit ambivalenten Eigenschaften.

Chemisch unterschiedlich zusammengesetzte Polymere, die oft nicht mischbar sind, können kompatibelisiert werden, indem Copolymere als Phasenvermittler zugegeben werden. Dafür werden vor allem Blockcopolymere eingesetzt. Das Copolymer bildet dabei die Interphase an den Phasengrenzflächen der beiden anderen Polymere im Blend. Durch die Wechselwirkung der Blöcke mit je einer Phase werden die Adhäsion und die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes verbessert.

Die physikalischen Eigenschaften der Blockcopolymere werden wie bei jedem Polymer durch die Molmassenverteilung und die chemische Zusammensetzung bestimmt. In einem Blockcopolymer liegt aber nicht nur eine Molmassenverteilung sondern auch eine Verteilung der chemischen Zusammensetzung vor. Das gleichzeitige Vorhandensein dieser beiden verschiedenen Heterogenitäten erschwert die Charakterisierung der Polymere.

Eine Möglichkeit, Informationen über die Verteilungen zu erhalten, stellt z. B. die Kopplung der SEC mit zwei Detektoren dar. ^[142] Dabei wird mit einem universellen Detektor die Gesamtkonzentration des Copolymers erfasst und mit einem selektiven Detektor, abhängig von der chemischen Struktur, der Anteil eines Comonomers bestimmt. Jedoch erhält man mit dieser und den meisten anderen Methoden nur Aussagen über den Mittelwert der Verteilungen. Für z. B. statistisch zusammengesetzte Copolymere reichen diese Angaben oft aus, aber für die Analytik von Blockcopolymeren und die Charakterisierung der Molmassen und -verteilungen der einzelnen Blöcke sind diese Techniken nicht geeignet.

Die Methode mit der es möglich ist, Blockcopolymere nach der Länge eines Blockes zu trennen, ist die Flüssigchromatographie unter kritischen Bedingungen der Adsorption (LACCC).^[44-48]

In einem chromatographischen System wie der LACCC werden die Wechselwirkungen eines Diblockcopolymeren, z. B. mit dem Säulenmaterial und dem Lösemittel, durch die Beiträge der einzelnen Blöcke gegeben. Werden nun spezifische, kritische Bedingungen für einen Block eingestellt, so wird die Wechselwirkung des gesamten Copolymeren nur noch von dem zweiten Block bestimmt. Der chromatographisch „unsichtbare“ Block trägt nicht mehr zum Retentionsverhalten bei und das Elutionsvolumen wird nur durch den chromatographisch „aktiven“ Block gegeben. Somit ist es möglich, die Länge bzw. Molmassenverteilung eines Blockes unabhängig vom anderen zu ermitteln.

Die Auswahl geeigneter Säulenmaterialien und die genaue Einstellung der kritischen Bedingungen, z. B. Lösemittelart, -gemisch und -zusammensetzung, ist jedoch sehr zeitaufwendig. Hinzu kommt, dass die Methode für sehr hochmolekulare Polymere nicht einsetzbar ist, da die verwendeten Säulen eine obere Ausschlussgrenze besitzen und blockiert werden können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte geprüft werden, ob es mit Hilfe der ThFFF und dem Einsatz ausgewählter Lösemittel auch möglich ist, in Diblockcopolymeren die Molmassenverteilung eines Blockes unabhängig vom anderen zu charakterisieren. Des Weiteren sollte der Einfluss unterschiedlicher Lösemittel in Bezug auf die Retention, die ermittelten Molmassen und eine eventuelle Vorzugssolvatation eines Blockes untersucht werden.

Dazu wurden Polystyrol-Polyisopren- (PS-PI) und Polystyrol-Polymethylmethacrylat-Diblockcopolymeren (PS-PMMA) in vier verschiedenen Lösemitteln (Chloroform, 1,4-Dioxan, Methylethylketon (MEK) und THF) untersucht.

5.2 ThFFF-Untersuchungen

Die Fraktionierung der Diblockcopolymeren erfolgte mit den Trennbedingungen: Flussrate 0,2 ml/min, $\Delta T_0 = 55^\circ\text{C}$, $t_1 = 5$ min, $t_a = -1$ min und die Detektion mittels MALLS und ELSD. Die untersuchten Copolymeren und ihre Molmassen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Diblockcopolymer	M_p gesamt	M_p PS-Block	M_p 2. Block	Hersteller
PS-PMMA 1	48800 Da	21500 Da	27300 Da	PSS Mainz
PS-PMMA 2	107800 Da	51000 Da	56800 Da	PL Waltrop
PS-PI 1	19500 Da	10500 Da	9000 Da	MPIP Mainz
PS-PI 2	30000 Da	14000 Da	16000 Da	Universität Bayreuth
PS-PI 3	47200 Da	25400 Da	21800 Da	MPIP Mainz
PS-PI 4	77900 Da	42000 Da	35900 Da	MPIP Mainz
PS-PI 5	125900 Da	61100 Da	64800 Da	Universität Connecticut
PS-PI 6	125400 Da	67300 Da	58100 Da	MPIP Mainz

Tab. 3 Zusammenstellung der Molmassen der Diblockcopolymeren PS-PMMA und PS-PI (Gesamtmolmasse und Molmasse der einzelnen Blöcke) und der entsprechenden Hersteller

Die Auswahl der Lösemittel für die Charakterisierung der Copolymeren wurde anhand der Beobachtungen bei den vorangegangenen Kalibrierungen der ThFFF getroffen (s. Kap. 3.1.3). THF ist für alle drei Homopolymere ein gutes Lösemittel, so dass in diesem Fall keine unterschiedlichen Lösungseffekte und Auswirkungen auf die einzelnen Blöcke (z. B. Segregation) erwartet wurden.^[101-103] Die Messungen in diesem Lösemittel sollten Aufschluss über die Anwendbarkeit der einzelnen Kalibrierungen zur Bestimmung der Molmassen der Blockcopolymeren geben.

1,4-Dioxan und MEK wurden vor allem für die Untersuchung der PS-PMMA-Copolymere ausgewählt. Bei der Kalibrierung der ThFFF mit PMMA in diesen Lösemitteln wurden fast identische Kalibrierkurven erhalten (s. Abb. 12). Daher sollte die Möglichkeit untersucht werden, Aussagen über die Größe des PS-Blockes zu erhalten, da für PS-Homopolymere unterschiedliche Kalibrierkurven in beiden Lösemitteln erhalten wurden.

Für die PS-PI-Blockcopolymere war MEK als Lösemittel aber ebenfalls interessant, da PI-Homopolymere in diesem Lösemittel nicht löslich sind. Deshalb sollte zum einen überprüft werden, ob die PS-PI-Blockcopolymere in diesem Lösemittel trotzdem löslich und damit FFF-Untersuchungen möglich sind und zum anderen, ob und wie sich die Unlöslichkeit des PI-Homopolymers auf das Retentionsverhalten des Copolymers auswirkt. Die zu erwartenden Solvatationseffekte könnten eventuell Aussagen über die Molmasse des PS-Blockes ermöglichen.

Das bemerkenswerte Elutionsverhalten der PI-Homopolymer-Standards in 1,4-Dioxan und Chloroform, welches bei der Kalibrierung der ThFFF beobachtet werden konnte, führte zu der Frage, ob die Molmassenbestimmung des PS-Blockes in einem PS-PI-Diblockcopolymer, unabhängig von der Masse des PI-Blockes, möglich wäre.

Die PS-PMMA-Copolymere wurden hinsichtlich dieser Fragestellung ebenfalls untersucht.

Die Molmassen, die mit Hilfe der entsprechenden Kalibrierungen erhalten wurden, sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengefasst.

Bei der Interpretation der Ergebnisse war zu berücksichtigen, dass die von den Herstellern mitgeteilten Molmassen mittels SEC-Messungen bestimmt wurden. Da nicht bekannt war, mit welchen Polymer-Standards die SEC kalibriert wurde, konnten bereits Abweichungen von den tatsächlichen Molmassen in den Angaben enthalten sein.

Der Fehler resultiert aus dem Problem, dass meistens keine entsprechenden Copolymer-Standards erhältlich sind und die Systeme mit Homopolymeren kalibriert werden müssen.

Bei den Auswertungen konnten daher nur die Molmassen verglichen und Größenordnungen betrachtet werden.

PS-PI-Copolymere in Chloroform [kDa]						
Copolymer	PS-PI 1	PS-PI 2	PS-PI 3	PS-PI 4	PS-PI 5	PS-PI 6
Gesamtmolmasse	19,5	30	47,2	77,9	125,4	125,9
1. Block/2. Block	10,5 / 9	14 / 16	25,4 / 21,8	42 / 35,9	67,3 / 58,1	61,1 / 64,8
PS-Kalibrierung	15,2	16,4	21,4	33	52,8	45,6
PI-Kalibrierung	76	120	257,1	487,5	>1000	>1000
PS-PI-Copolymere in 1,4-Dioxan [kDa]						
Copolymer	PS-PI 1	PS-PI 2	PS-PI 3	PS-PI 4	PS-PI 5	PS-PI 6
Gesamtmolmasse	19,5	30	47,2	77,9	125,4	125,9
1. Block/2. Block	10,5 / 9	14 / 16	25,4 / 21,8	42 / 35,9	67,3 / 58,1	61,1 / 64,8
PS-Kalibrierung	9	12,3	16,5	25,3	45,6	38
PI-Kalibrierung	Keine Auswertung durch die fast senkrechte Kalibrierkurve möglich.					
PS-PI-Copolymere in MEK [kDa]						
Copolymer	PS-PI 1	PS-PI 2	PS-PI 3	PS-PI 4	PS-PI 5	PS-PI 6
Gesamtmolmasse	19,5	30	47,2	77,9	125,4	125,9
1. Block/2. Block	10,5 / 9	14 / 16	25,4 / 21,8	42 / 35,9	67,3 / 58,1	61,1 / 64,8
PS-Kalibrierung	15,8	22	34,5	56,4	92,5	70
PI-Kalibrierung	PI-Standards in MEK nicht löslich.					
PS-PI-Copolymere in THF [kDa]						
Copolymer	PS-PI 1	PS-PI 2	PS-PI 3	PS-PI 4	PS-PI 5	PS-PI 6
Gesamtmolmasse	19,5	30	47,2	77,9	125,4	125,9
1. Block/2. Block	10,5 / 9	14 / 16	25,4 / 21,8	42 / 35,9	67,3 / 58,1	61,1 / 64,8
PS-Kalibrierung	8,7	20,7	33	55,8	95	98,8
PI-Kalibrierung	21,4	50	75	132	196	206,9

Tab. 4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Molmassenbestimmungen von Diblockcopolymeren in verschiedenen Lösemitteln mit PS- oder PI-Kalibrierung

PS-PMMA-Copolymere in Chloroform [kDa]		
Copolymer	PS-PMMA 1	PS-PMMA 2
Gesamtmolmasse	48,8	107,8
1. Block/2. Block	21,5 / 27,3	51 / 56,8
PS-Kalibrierung	80	200
PMMA-Kalibrierung	38,6	80
PS-PMMA-Copolymere in 1,4-Dioxan [kDa]		
Copolymer	PS-PMMA 1	PS-PMMA 2
Gesamtmolmasse	48,8	107,8
1. Block/2. Block	21,5 / 27,3	51 / 56,8
PS-Kalibrierung	82	175
PMMA-Kalibrierung	41	92
PS-PMMA-Copolymere in MEK [kDa]		
Copolymer	PS-PMMA 1	PS-PMMA 2
Gesamtmolmasse	48,8	107,8
1. Block/2. Block	21,5 / 27,3	51 / 56,8
PS-Kalibrierung	60,8	157,7
PMMA-Kalibrierung	43,8	100
PS-PMMA-Copolymere in THF [kDa]		
Copolymer	PS-PMMA 1	PS-PMMA 2
Gesamtmolmasse	48,8	107,8
1. Block/2. Block	21,5 / 27,3	51 / 56,8
PS-Kalibrierung	70	150
PMMA-Kalibrierung	45,6	90

Tab. 5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Molmassenbestimmungen von Diblockcopolymeren in verschiedenen Lösemitteln mit PS- oder PMMA-Kalibrierung

Die Charakterisierung der PS-PI-Copolymere in THF führte zu folgendem Ergebnis: Mit beiden Kalibrierungen war weder die Gesamtmolmasse der Copolymere, noch die eines der beiden Blöcke zufriedenstellend ermittelbar. Die Molmassen, die mit der PS-Kalibrierung erhalten wurden, waren zu klein und die mit der PI-Kalibrierung bestimmten zu groß. Die Abweichung, die mit einer PS-Kalibrierung erhalten wurde, war aber dennoch deutlich kleiner als die, die mit einer PI-Kalibrierung auftrat. Diese Ergebnisse verdeutlichen das Problem, das durch eine „falsche“ Kalibrierung entsteht und die Fehler, die daraus bei der Molmassenbestimmung resultieren können.

Für PS-PMMA-Copolymere in THF wurden mit der PS-Kalibrierung zu große Werte für die Gesamtmolmasse erhalten. Mit PMMA-Kalibrierung konnten dagegen vergleichsweise gute Ergebnisse erzielt werden. Aussagen über die Blocklängen waren aber mit beiden Kalibrierungen nicht möglich.

Die PS-PI-Copolymere konnten in MEK gelöst werden, obwohl die PI-Homopolymere in diesem Lösemittel nicht löslich waren. Die erhaltenen Molmassen konnten daher nur mit der PS-Kalibrierung verglichen werden. Sie lagen in etwa zwischen den Molmassen des gesamten Copolymers und der einzelnen Blöcke.

Die Ursache dafür kann in einer Mizellenbildung der Copolymere gesehen werden. Auf Grund der Unlöslichkeit von PI in MEK wird sich der PI-Block bevorzugt im Inneren des Polymerknäuels befinden, während PS die äußere Hülle der Mizelle bildet (core-shell-Mechanismus).^[109, 143]

Die ermittelten Molmassen waren kleiner als die entsprechenden Gesamtmolmassen der Copolymere, was auf einen vorhandenen Resteinfluss des PI-Blockes schließen ließ. Dieser Einfluss könnte durch eine Kontraktion des Moleküls durch den „unlöslichen“ PI-Kern hervorgerufen werden.

Der Unterschied der Molmassen für PS-PI 5 und 6, trotz gleicher Gesamtmassen, kann mit den verschiedenen PS/PI-Verhältnissen in diesen Copolymeren erklärt werden. Der größere Anteil an PS im PS-PI 5 führt zu einer höheren Molmasse als beim PS-PI 6. Der größere Anteil des PI-Blockes im PS-PI 6 könnte auch hier zu einer stärkeren Kontraktion des Moleküls und somit zu einer kleineren Molmasse führen.

Die Untersuchungen der PS-PMMA-Copolymere in 1,4-Dioxan und MEK lieferten folgende Resultate: Die bei der Kalibrierung der ThFFF festgestellte Überlagerung der Kalibrierkurven für PMMA in 1,4-Dioxan und MEK konnte in den Ergebnissen der Copolymer-Messungen wiedergefunden werden. Die mit PMMA-Kalibrierung ermittelten Molmassen stimmten in beiden Lösemitteln überein. Ihre Größe entsprach in etwa der des gesamten Copolymers. Das lässt auf eine eventuelle Vorzugssolvatation schließen, in der sich die PMMA-Segmente bevorzugt in den äußeren Regionen des Knäuels befinden und somit bestimmend für das Retentionsverhalten sind. ^[144]

Die PS-Kalibrierungen führten dagegen zu unterschiedlichen Ergebnissen. In MEK wurden zu große Molmassen gefunden, die Abweichungen in 1,4-Dioxan aber waren noch sehr viel größer. Da für PMMA in beiden Lösemitteln ähnliche Soret-Koeffizienten angenommen werden können, muss der Unterschied aus dem Solvationsverhalten des PS herrühren. Es scheint, dass PS in 1,4-Dioxan eine stärkere Knäuelaufweitung als in MEK erfährt und daher mit einem größeren Retentionsvolumen eluiert.

Festzuhalten bleibt jedoch die Tatsache, dass es anscheinend möglich ist, die Molmasse eines PS-PMMA-Copolymers in beiden Lösemitteln mit Hilfe einer PMMA-Kalibrierung zu erhalten. Eine Bestätigung dieser Theorie müsste mit weiteren Untersuchungen an anderen Copolymeren angestrebt werden.

Die ThFFF-Messungen der PS-PI-Copolymere in Chloroform bestätigten die Annahme, dass die Molmasse eines Blockes des Copolymers, unabhängig von der Molmasse des anderen Blockes, bestimmt werden kann.

Mit der PI-Kalibrierung konnten keine sinnvollen Ergebnisse erhalten werden, da die sehr steile Kalibrierkurve viel zu hohe Werte lieferte (s. Abb. 29). Bei der Auswertung mit Hilfe der PS-Kalibrierung hingegen konnten sehr gut übereinstimmende Molmassen ermittelt werden, die in etwa der Größe der Molmasse eines Blockes entsprachen.

Da in allen Copolymeren ein ungefähres 1:1-Verhältnis der Molmassen der Blöcke vorlag, konnte nicht eindeutig festgestellt werden, ob es sich dabei tatsächlich um den PS-Block handelte.

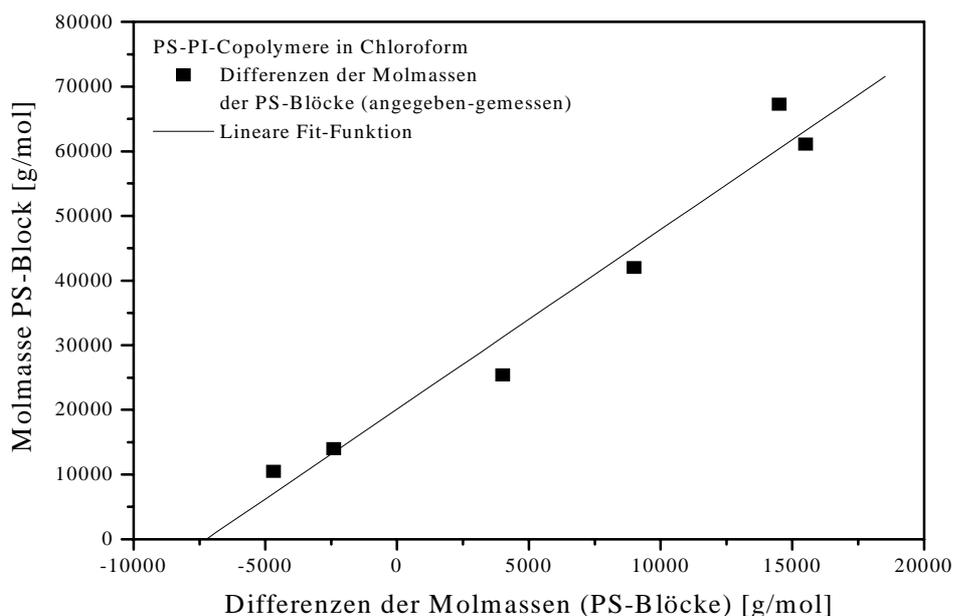


Abb. 30 Abhängigkeit der Differenzen der Molmassen der PS-Blöcke (angegeben-gemessen) von der Molmasse

Das bemerkenswerte Elutionsverhalten der PI-Standards in 1,4-Dioxan schien die Bestimmung der Molmasse eines Blockes der PS-PI-Copolymere, unabhängig vom anderen, zu ermöglichen. Die Untersuchung der Copolymere lieferte jedoch ein anderes Ergebnis. Die ermittelten Molmassen waren kleiner als die Molmassen der einzelnen Blöcke.

Dies könnte erneut mit einer Vorzugssolvatation erklärt werden, bei der sich vor allem der besser lösliche PS-Block in den äußeren Regionen des Polymerknäuels befindet. Dadurch würden besonders die PS-Segmente in Wechselwirkung mit dem Lösemittel treten und das Retentionsverhalten somit hauptsächlich vom PS-Block abhängen. ^[103, 143] Die kleineren Molmassen ließen aber auf einen vorhandenen Einfluss des PI-Blockes schließen. Diese Beeinflussung könnte durch die Kontraktion des schlechter solvatisierbaren PI-Blocks im Molekül hervorgerufen werden. Das würde besonders für die gemessenen, sehr kleinen Molmassen der Copolymere PS-PI 5 und 6 zutreffen, da bei den PI-Standards eine steigende Unlöslichkeit mit zunehmender Molmasse beobachtet wurde.

Bei der Untersuchung der PS-PMMA-Copolymere in Chloroform konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten werden. Die mit PS-Kalibrierung erhaltenen Molmassen waren deutlich größer als die Gesamtmolmasse der Copolymere, während die mit PMMA-Kalibrierung ermittelten zu klein waren. Sie lagen in etwa zwischen der des Copolymers und den einzelnen Blöcken.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass vor allem die Charakterisierung von PS-PMMA-Copolymeren in 1,4-Dioxan und MEK und die Untersuchungen von PS-PI-Copolymeren in Chloroform interessante Ergebnisse für die Copolymeranalytik mittels ThFFF lieferten.

Diese Ansätze sollten in zukünftigen Messreihen überprüft und ausgebaut werden. Zusätzlich zu diesen Untersuchungen müssten die Diffusionskoeffizienten und die thermischen Diffusionskoeffizienten für alle Polymere (Standards und Copolymere) in den entsprechenden Lösemitteln bestimmt werden, damit eindeutigere Aussagen über vorliegende Solvatationseinflüsse und das resultierende Retentionsverhalten möglich sind.

Derzeit sind nur wenige thermische Diffusionskoeffizienten von Polymeren in der Literatur erhältlich. Dabei handelt es sich meistens um Diffusionskoeffizienten von Homopolymeren in ausgewählten Lösemitteln.^[82] Für die in dieser Arbeit verwendeten Standard-Polymere lagen weder in 1,4-Dioxan noch in Chloroform Werte vor. Erschwerend kam hinzu, dass für Copolymere allgemein eine noch geringere Datenmenge zur Verfügung steht. Diese Daten sind zudem auch nur für einige bestimmte Copolymerzusammensetzungen erhältlich.

Zur Ermittlung des thermischen Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der ThFFF ist die Kenntnis des Diffusionskoeffizienten im entsprechenden Lösemittel notwendig. Auch diese Daten lagen für die untersuchten Polymere in 1,4-Dioxan und Chloroform nicht vor.

Eine Ermittlung der Diffusionskoeffizienten D kann jedoch mit Hilfe der AF⁴ unter Verwendung folgender Formel (Gl. 16) durchgeführt werden^[145]:

$$D = \frac{w^2}{6} \cdot \frac{V_{x,0}}{V_L} \cdot \left(t_{G,0} + t_{G,1} \cdot \ln \frac{t_{G,1}}{t_{G,0} + t_{G,1} - t_r} \right) \quad (16)$$

w = Kanalhöhe

$V_{x,0}$ = Querfluss bei Programmbeginn

V_L = Laminarfluss

$t_{G,0}$ = Dauer des konstanten Querflusses

$t_{G,1}$ = Ende des Querflussgradienten

t_r = Retentionszeit

Die Anwendbarkeit dieser Methode wurde mit PS-Standards in THF überprüft. Es konnte jedoch keine Übereinstimmung der erhaltenen Diffusionskoeffizienten D mit den Literaturwerten^[82] gefunden werden (s. Tabelle 6).

Die Abweichung der gemessenen von den theoretischen Werten betrug im Mittel 30%. Eine Ursache dafür könnte eine Verringerung der vom Hersteller angegebenen Kanalhöhe w durch Aufquellung der Membran im organischen Lösemittel sein. Dies würde über Gl. 16 in zu großen Werten für D resultieren.

Molmasse [Da]	D (theoretisch) [cm ² /s]	D (gemessen) [cm ² /s]
9200	21,06*10 ⁻⁷	27,75*10 ⁻⁷
28500	11,04*10 ⁻⁷	16,12*10 ⁻⁷
66000	6,84*10 ⁻⁷	9,71*10 ⁻⁷
156000	4,18*10 ⁻⁷	6,15*10 ⁻⁷
330000	2,73*10 ⁻⁷	4,35*10 ⁻⁷

Tab. 6 Theoretische und gemessene Diffusionskoeffizienten von PS-Standards in THF

Die Bestimmung von physikalischen Parametern, unter Verwendung der FFF, erfordert detaillierte Untersuchungen an unterschiedlichen Polymeren und Lösemitteln, sowie geeigneten Trennprogrammen und Detektionssystemen.

Da diese Untersuchungen den Rahmen dieser Arbeit überschritten hätten und nicht das Ziel dieser Dissertation waren, wurden keine weiteren Versuche zur Ermittlung der Diffusions- und thermischen Diffusionskoeffizienten durchgeführt.

5.3 AF⁴-Untersuchungen

Die PS-PI- und PS-PMMA-Copolymere wurden mit Hilfe der AF⁴ ebenfalls charakterisiert. Es sollte dabei geprüft werden, ob die Bestimmung der Molmassen von Blockcopolymeren mittels der AF⁴ möglich ist.

Die Polymere wurden jedoch nur in THF untersucht, da seitens des Herstellers keine Erfahrungen über die Beständigkeit der Membran in den Lösemitteln Chloroform, 1,4-Dioxan und MEK vorlagen.

Der Laminarfluss betrug 1 ml/min, der Querfluss zu Beginn der Messung 1,46 ml/min (\equiv 60 %). Der Querfluss wurde für einen Zeitraum von 3 min konstant gehalten und anschließend linear (in 7,5 min) auf Null abgesenkt. Die Detektion erfolgte mit einem ELSD.

Wie in Abb. 31 und 32 gezeigt wird, lagen die Retentionsvolumina der PS-PI-Copolymere fast genau auf der Kalibrierkurve der PI-Standards (Abb. 31) und die der PS-PMMA-Copolymere auf der Kurve der PMMA-Standards (Abb. 32). Das heißt, dass die Retentionsvolumina bzw. hydrodynamischen Volumen der Copolymere denen der PI- bzw. PMMA-Homopolymere entsprachen. Mit den PI- bzw. PMMA-Kalibrierungen konnte daher sehr gut übereinstimmende Molmassen ermittelt werden.

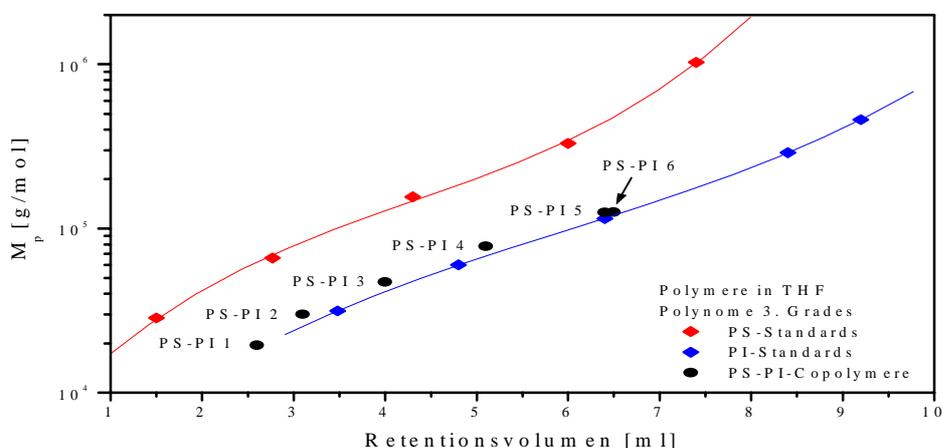


Abb. 31 Kalibrierkurven für PS- und PI-Standards und PS-PI-Copolymere in THF

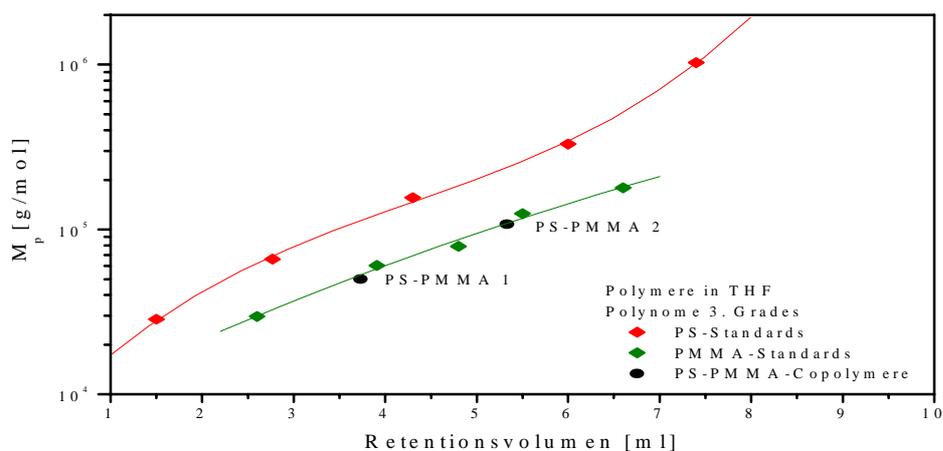


Abb. 32 Kalibrierkurven für PS- und PMMA-Standards und PS-PI-Copolymere in THF

Mit der PS-Kalibrierung hingegen konnten keine plausiblen Molmassen für die Copolymere erhalten werden. Die gemessenen Molmassen der Copolymere sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengefasst.

Tab. 7 Zusammenfassung der Ergebnisse der Molmassenbestimmungen von Diblockcopolymeren in THF mit PS- oder PI-Kalibrierung

PS-PI-Copolymere in THF [kDa]						
Copolymer	PS-PI 1	PS-PI 2	PS-PI 3	PS-PI 4	PS-PI 5	PS-PI 6
Gesamtmolmasse	19,5	30	47,2	77,9	125,4	125,9
1. Block/2. Block	10,5 / 9	14 / 16	25,4 / 21,8	42 / 35,9	67,3 / 58,1	61,1 / 64,8
PS-Kalibrierung	62,5	83,3	134,2	213,6	450	466,7
PI-Kalibrierung	19	25,5	41,7	67,5	121,1	126,3

Tab. 8 Zusammenfassung der Ergebnisse der Molmassenbestimmungen von Diblockcopolymeren in THF mit PS- oder PMMA-Kalibrierung

PS-PMMA-Copolymere in THF [kDa]		
Copolymer	PS-PMMA 1	PS-PMMA 2
Gesamtmolmasse	48,8	107,8
1. Block/2. Block	21,5 / 27,3	51 / 56,8
PS-Kalibrierung	115,7	240,9
PMMA-Kalibrierung	53	113,2

Die Ergebnisse machen erneut den Unterschied zwischen den Trennprinzipien der ThFFF und der AF⁴ deutlich.

Die Trennung in der AF⁴ erfolgt auf Grund der unterschiedlichen Molmassen bzw. hydrodynamischen Volumina. Die chemische Zusammensetzung spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle.

Dadurch können die Molmassen der Copolymere mit einem Homopolymer-Standard bestimmt werden, solange die hydrodynamischen Volumina der Polymere vergleichbar sind.

In der ThFFF dagegen beruht die Fraktionierung auf dem Quotienten aus chemischer Zusammensetzung und Molmasse. Durch den zusätzlichen Einfluss der chemischen Zusammensetzung konnten die Molmassen der Copolymere in THF nicht genau bestimmt werden (s. Tab. 4 und 5).

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Copolymere machen deutlich, dass für die Bestimmung von Molmassen mittels der AF⁴ die sorgfältige Auswahl der Standards zur Kalibrierung ebenso von Bedeutung ist wie in der ThFFF.

Der Einsatz der in der Chromatographie häufig verwendeten PS-Standards führte zu offensichtlich fehlerhaften Resultaten.

Eine allgemeine Vorhersage über die zu verwendenden Standards für die Copolymeranalytik kann nicht getroffen werden. Nur Vorversuche mit den entsprechenden Standards der Monomere und bekannten Copolymeren als Vergleichssubstanzen in dem gewünschten Lösemittel können Aufschluss über die Eignung der Standards zur Molmassenbestimmung geben.