

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

Die moderne Polymeranalytik wird durch die gezielte Synthese von maßgeschneiderten Polymeren und der daraus resultierenden Komplexität der molekularen Strukturen mit immer größer werdenden Anforderungen konfrontiert. Neben den komplexen Strukturen können durch neuartige Polymerisationsverfahren auch sehr hohe Molmassen erreicht werden.

Das gleichzeitige Vorhandensein mehrerer Formen der molekularen und chemischen Heterogenität macht die Charakterisierung eines Polymersystems sehr kompliziert oder sogar unmöglich. Oft ist es notwendig, das komplexe System in Fraktionen mit molekular einheitlichen Charakteristika aufzutrennen und die einzelnen Formen separat zu analysieren. Beispiele solchen komplexen, strukturierten Aufbaus sind Pfropf-, Block- oder statistische Copolymere und zyklische, sternförmige oder dendritische Makromoleküle.

Die vielfältigen Eigenschaften und Einsatzgebiete der synthetisierten Polymere sind abhängig von Molmasse, Molmassenverteilung, Struktur und chemischer Zusammensetzung der Makromoleküle. Bei einem gegebenen Polymer ist vor allem die Molmassenverteilung, bzw. die mittlere Molmasse, eine wichtige Kenngröße für den Einsatz des Werkstoffes.

Für die Charakterisierung dieser Polymere sind neben den Standardtechniken immer speziellere und leistungsfähigere Methoden sowie Kombinationen von selektiven Trenn- und Detektionssystemen erforderlich.

Die bekannteste Standardmethode zur Bestimmung von Molmassen und -verteilungen ist die Größenausschlusschromatographie (Gelpermeationschromatographie, GPC bzw. Size Exclusion Chromatography, SEC).^[1, 2] Für sehr hochmolekulare, stark verzweigte oder vernetzte Polymere oder Systeme, die kolloidale Verbindungen, Aggregate oder ungelöste Partikel enthalten, ist sie jedoch nicht einsetzbar. Ursachen dafür sind unerwünschte Wechselwirkungen der Analyten mit dem Säulenmaterial, Adsorption, Degradation und Größenausschlussgrenzen.

Bisher ist es üblich, schlecht lösliche, hochverzweigte oder schwach vernetzte Polymere nur mittels Festkörperanalysemethoden (NMR, IR usw.) zu untersuchen. Aussagen zur Molmasse im hohen Bereich sind mit diesen Methoden aber nicht zu erlangen.

Mit Hilfe der statischen Lichtstreuung oder Röntgen- und Neutronenstreuung (SAXS, SANS) können die gewünschten Aussagen erhalten werden, jedoch liefern diese Methoden nur Mittelwerte der Molmassen.

Zur exakteren Charakterisierung dieser Polymersysteme muss daher eine Methode eingesetzt werden, die den, durch das Trägermaterial hervorgerufenen, Limitierungen der SEC nicht unterliegt. Die dafür besonders geeignete Methode ist die Feld-Fluss-Fraktionierung (FFF). Sie stellt eine „Erweiterung“ der SEC in den Bereich ultrahoher Molmassen dar.

Die FFF ist eine chromatographieähnliche Trennmethode, die zuerst 1966 von J. C. Giddings beschrieben wurde.^[3] Der entscheidende Vorteil der FFF gegenüber der SEC^[4-11] und anderen chromatographischen Trennmethode besteht darin, dass keine stationäre Phase zur Separation benötigt wird und somit die genannten Wechselwirkungen der zu trennenden Substanzen mit dem Trägermaterial ausgeschlossen werden können. Die Trennung erfolgt im Gegensatz zu anderen Chromatographieverfahren nicht durch ein Säulensystem, sondern wird in einem schmalen, nur mit dem Eluens gefüllten Kanal durch Anlegen eines Trennfeldes (z. B. Temperatur, Querfluss oder Zentrifugalkraft) durchgeführt.

Dieser charakteristische Aufbau der FFF ermöglicht es, neben Polymeren mit sehr hohen Molmassen, auch komplexe Systeme verschiedener molekularer Heterogenitäten zu fraktionieren und zu charakterisieren. Es können Makromoleküle, Partikel, kolloidale Teilchen, supramolekulare Strukturen und Aggregate, Emulsionen, Latices, Mikro- und Makrogele einer großen Molmassenbreite mit sehr hoher Auflösung getrennt werden.^[4, 12-16]

Die zu untersuchenden Verbindungen können Molmassen von 10^3 bis 10^{18} Da (Da = Dalton \equiv g/mol. Die Einheit Da wird im Folgenden für g/mol verwendet.) besitzen und Teilchengrößen bis $100\ \mu\text{m}$ aufweisen.^[12, 15, 17]

Des weiteren können die Trennparameter und experimentellen Bedingungen in einem weiten Bereich variiert werden, um die Trennleistung und -geschwindigkeit zu optimieren und physikochemische Parameter wie Molmasse, thermischer Diffusionskoeffizient, Größe etc. zu bestimmen.^[18, 19]

Das Ziel der vorliegenden Dissertation war es, komplexe Polymersysteme mit sehr hohen Molmassen, die mittels SEC oder anderen chromatographischen Trennmethode nicht untersucht werden können, mit Hilfe der FFF zu charakterisieren.

1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Polymersysteme analysiert, die auf Grund ihres Anteils an ultrahochmolekularen Verbindungen, vernetzten Polymeren oder Gelen sowie des gleichzeitigen Vorliegens mehrerer Formen der molekularen und chemischen Heterogenität der Untersuchung mit konventionellen Standardmethoden nicht zugänglich waren.^{*)}

Als Beispiele für diese sehr hochmolekularen und/oder komplexen Verbindungen wurden folgende Polymere ausgewählt:

- Elektronenstrahlbehandelte Polyvinylchlorid-(PVC)-Folien
- Plasmapolymere aus Styrol, Acetylen und Allylalkohol
- Sol-Gel-Materialien aus Tetraethoxysilan
- Diblockcopolymere aus Polyisopren, Polystyrol und Polymethylmethacrylat

Für die Charakterisierung wurden die Thermische Feld-Fluss-Fraktionierung (ThFFF) und die Asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AFFFF bzw. AF⁴) eingesetzt und mit unterschiedlichen, selektiven Detektoren wie Vielwinkelstreulichtphotometer (Multi-Angle Laser Light Scattering Photometer, MALLS), Ultravioletabsorptionsspektrometer (UV/VIS), Refraktionsindexdetektor (RI) und Verdampfungsstreulichtdetektor (Evaporative Light Scattering Detector, ELSD) gekoppelt. Die Beurteilung der Leistungsfähigkeit dieser beiden Methoden für die Charakterisierung von ultrahochmolekularen Polymeren war ein Anliegen dieser Arbeit.

In einem von G. Stegman et al. ^[8] durchgeführten theoretischen Vergleich der Leistungsfähigkeit der Fraktionierung zwischen Thermischer Feld-Fluss-Fraktionierung und SEC konnte gezeigt werden, dass in der ThFFF, im Gegensatz zur SEC, die Trennleistung mit der mittleren Molmasse der untersuchten Polymere zunimmt. Diese Untersuchung belegte, dass die ThFFF besonders für die Charakterisierung großer Moleküle geeignet ist.

^{*)} Im Titel der Arbeit werden diese Polymere Hilfsweise als „komplexe Polymere“ bezeichnet.

Die Fluss-FFF wurde bislang vor allem für die Analyse von Polymeren, Partikeln, bio- und geologischen Substanzen, kolloidalen Verbindungen, Mizellen und Mikrogelen in wässrigem Medium eingesetzt. [20-28]

Die Anwendung dieser FFF-Methode auf Substanzen in organischen Eluentien war lange Zeit durch das Fehlen geeigneter stabiler Trennmembranen nicht möglich. Da erst seit einigen Jahren unlösliche Membranen kommerziell erhältlich sind, ist die Anzahl der seitdem publizierten Untersuchungen in organischen Eluentien gering. [29-31]

- Elektronenstrahlbehandelte Polyvinylchlorid-(PVC)-Folien

Die Auswahl der elektronenstrahlbehandelten Polyvinylchlorid-Folien (PVC) wurde aus folgenden Gründen getroffen: Bisher ist noch keine Charakterisierung dieser Polymere mittels ThFFF bekannt und auf Grund der Bestrahlung sollten in den Folien sehr hochmolekulare Anteile bzw. vernetzte Strukturen enthalten sein. Eine Untersuchung mit Standardmethoden wäre daher auch nur sehr eingeschränkt möglich.

Die Ergebnisse der Analysen sollten in Bezug auf Elektronenbeschleunigerspannung, Dosis der Bestrahlung, Weichmacher-, Vernetzungshilfsmittelgehalt und Art untersucht werden. Mittels Kalibrierung der ThFFF mit PVC-Standards sollten genauere Aussagen über die Größe der vorliegenden Molmassen und -verteilungen gemacht werden.

Für andere Polymere sollte die ThFFF mit entsprechenden Standards (unterschiedliche Polymere und Molmassen) in verschiedenen organischen Eluentien kalibriert werden.

- Plasmapolymere aus Styrol, Acetylen und Allylalkohol

Die Untersuchung der Plasmapolymere mittels ThFFF stellte eine Herausforderung dar, da die im Plasma gebildeten Produkte neben Oligomeren und Polymeren auch sehr hochmolekulare Verbindungen, teilvernetzte Strukturen und Mikrogele enthalten. [32-34]

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Molmassen und -verteilungen der Plasmapolymere aus Styrol, Acetylen und Allylalkohol mit Hilfe der ThFFF bestimmt und der Einfluss verschiedener Plasmaparameter (kontinuierliche oder gepulste Plasmabrenndauer) auf Molmasse und -verteilung untersucht werden.

Die Erzeugung eines Plasmas, welches aus einem (teil-)ionisierten Gas besteht, wird meistens durch die gezielte Einstrahlung von elektrischen Feldern bewirkt. ^[32, 35, 36] Je nach verwendeter Frequenz unterscheidet man zwischen Audio- (kHz), Hoch-Frequenz- (MHz) oder Mikrowellenplasmen (GHz). Die Plasmen an sich werden in die heißen (thermischen, Atmosphärendruck-) oder kalten (nichtthermischen, Niederdruck-) Plasmen unterteilt.

Bei den thermischen Plasmen ist der Druck des Gases relativ hoch (Atmosphärendruck) und somit auch die Anzahl der Zusammenstöße zwischen den Teilchen. Dies führt zu einer schnellen Energieübertragung, wodurch alle Teilchen annähernd die gleichen Energien (Temperaturen) besitzen und sich das Plasma im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Kalte Plasmen entstehen dagegen bei kleinen Drücken (ca. 1-100 Pa). Hier ist die freie mittlere Weglänge groß, so dass außer einer Energieübertragung durch unelastische Elektronenstöße keine weiteren signifikanten Übertragungsvorgänge stattfinden. In solchen Plasmen besitzen nur die Elektronen ausreichend hohe Energien (Temperaturen). Das System kann daher nicht in ein thermodynamisches Gleichgewicht gelangen. Sowohl die energiereichen Elektronen als auch die bei Elektronenübergängen freiwerdende Strahlung (UV- und Vakuum-UV-Strahlung) sind in der Lage, chemische Reaktionen in der Gasphase bzw. an Oberflächen zu initiieren. ^[37, 38]

Diese Eigenschaft wird z. B. bei der Niederdruckplasmapolymersation ausgenutzt. Dabei werden die gasförmigen Monomere durch ein Plasma angeregt (zum Teil auch fragmentiert) und auf beliebigen Substraten als dünne Schichten niedergeschlagen. ^[32-34, 39, 40] Dies ermöglicht die spezifische Modifikation von Oberflächen und somit eine erhebliche Erweiterung des Einsatzbereiches der Kunststoffe.

Viele Plasmapolymere sind auf Grund der enthaltenen sehr hochmolekularen und vernetzten Strukturen nicht vollständig löslich, so dass ihre Charakterisierung mit den chromatographischen Standardmethoden nur für die löslichen Anteile möglich ist. ^[39]

Die FFF sollte die geeignete Methode zur Lösung dieses Problems sein, da hier die Trennung in einem speziellen Kanal, der keine stationäre Trennphase enthält, erfolgen kann. Dadurch können auch Verbindungen fraktioniert werden, die nur suspendiert in Lösung vorliegen oder neben löslichen Polymeren auch partikuläre Anteile enthalten. Diese Analyten würden in anderen chromatographischen Systemen (z. B. SEC) ohne vorherige Aufarbeitung zur Blockierung der Säulen führen. Der apparative Aufbau und das Trennprinzip der FFF werden im folgenden Kapitel detailliert beschrieben.

- Sol-Gel-Materialien aus Tetraethoxysilan

Die AF⁴ wurde bisher nur selten für die Charakterisierung hochmolekularer Polymere in organischen Lösemitteln eingesetzt. Daher wurden für diese Dissertation die Sol-Gel-Materialien ausgewählt, die nach der Kalibrierung der AF⁴ mit verschiedenen Polymerstandards (unterschiedliche Polymere und Molmassen), in einem organischen Lösemittel charakterisiert werden sollten.

Der zeitliche Ablauf der Polymerisation (Gelbildung) dieser Sol-Gel-Systeme, die durch die Hydrolyse von tetrafunktionellen Silizium-Alkoxiden mit unterschiedlichen Wasser-Silizium-Verhältnissen hergestellt wurden, sollte dabei mittels AF⁴ verfolgt werden. Die hergestellten Produkte sollten in Bezug auf Molmassenverteilungen und daraus ableitbare Vergelungsmechanismen untersucht werden.

Ein Sol ist eine kolloidale Suspension fester Partikel in einer Flüssigkeit. Ein Kolloid ist eine Suspension, in der die dispergierte Phase sehr klein ist (1-1000 nm). Das führt dazu, dass die Gravitationskräfte vernachlässigbar sind und nur van-der-Waals-Kräfte und Oberflächenladungen eine Wechselwirkung hervorrufen. Ein Gel ist im Gegensatz dazu ein gequollenes Netzwerk. Dadurch erhalten die Gele ihre hohe Elastizität. Ein Gel kann auch aus einem partikulären Sol entstehen, wenn die Partikel zu einem Netzwerk aggregieren.

Die ersten Polysilikatgele wurden kurz nach der Synthese von Siliziumtetrachlorid (SiCl₄) im Jahr 1824 künstlich hergestellt.^[41] Tetraethoxysilane (TEOS, ein Siliziumalkoxid) wurden 1845 von Ebelmen aus SiCl₄ und Ethanol hergestellt^[42]. Deren Hydrolyse lieferte Silikat-Lösungen aus denen Fasern und amorphe Gele hergestellt werden konnten. 1860 fand Mendelejev^[43], dass die Hydrolyse von SiCl₄ ein Produkt (Si(OH)₄) liefert, welches durch wiederholte Kondensationsreaktionen zu einem hochmolekularen Polysiloxan umgesetzt werden kann. Seit 1930 hat die Entdeckung, dass Organosiliziumverbindungen Siloxanpolymere mit organischen Seitengruppen (Silikone) bilden, eine verstärkte Aktivität auf diesem Gebiet ausgelöst.

- Diblockcopolymerer aus Polyisopren, Polystyrol und Polymethylmethacrylat

Eine weitere Herausforderung für die Polymeranalytik mittels FFF stellt die Untersuchung von Copolymeren dar.

Die Schwierigkeit, derartige Polymere zu charakterisieren, beruht hauptsächlich darauf, dass neben der Molmassenverteilung auch eine Verteilung der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Ketten vorliegen kann. Viele der derzeit eingesetzten Charakterisierungsmethoden, z. B. Multidetektorsysteme in der SEC, liefern aber nur Mittelwerte dieser Verteilungen. Für statistisch zusammengesetzte Copolymerer können so Informationen über Molmassenverteilung und Anteil der Comonomere erhalten werden.

Für die Analytik von Blockcopolymeren und die Bestimmung der Molmassen und -verteilungen der einzelnen Blöcke sind diese Methoden aber nicht geeignet.

Die Methode, die es ermöglicht Blockcopolymerer nach der Länge eines Blockes zu trennen, ist die Flüssigchromatographie unter kritischen Bedingungen der Adsorption (Liquid Adsorption Chromatography at Critical Conditions, LACCC).^[44-48]

Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, Diblockcopolymerer mittels FFF zu untersuchen. Dabei sollte geprüft werden, ob die Charakterisierung der Molmassenverteilungen der Copolymerer oder die selektive Bestimmung der Molmasse nur eines Blockes möglich ist.

Dazu wurden Polystyrol-Polyisopren- (PS-PI) und Polystyrol-Polymethylmethacrylat-Blockcopolymerer (PS-PMMA) in verschiedenen Lösemitteln analysiert. Der Einfluss unterschiedlicher Lösemittel auf Vorzugssolvatation und Löslichkeit der einzelnen Blöcke sollte in bezug auf Retentionszeiten und Molmasse untersucht werden.