

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, komplexe, hochmolekulare Polymersysteme, die mittels SEC oder anderen chromatographischen Trennmethoden nicht untersucht werden können, mit Hilfe der FFF zu fraktionieren und in Bezug auf Molmassen und -verteilungen zu charakterisieren.

Dazu wurden die ThFFF und die AF⁴ eingesetzt und mit verschiedenen Detektionssystemen gekoppelt. Die Verwendung des MALLS ermöglichte den Nachweis ultrahochmolekularer Verbindungen auch in sehr geringen Konzentrationen. Durch den Einsatz des ELSD konnten unterschiedliche Polymere unabhängig vom verwendeten Lösemittel detektiert und Retentionszeiten ermittelt werden.

Zu Beginn der Arbeit wurden verschiedene Trennprogrammparametersätze für die ThFFF erstellt, um die Fraktionierung von Polymeren und -gemischen mit sehr breiten Molmassenverteilungen in angemessenen Analysezeiten, mit hoher Trennleistung und geringen Peakverbreiterungen durchführen zu können.

Für jede Parameterkombination wurde eine Kalibrierkurve mit PS-Standards in THF erstellt. Dabei konnte der signifikante Einfluss der gewählten Parametersätze verdeutlicht werden.

Die praktische Anwendbarkeit der Programme wurde mit einem ausgewählten Parametersatz an PS-Standard-Gemischen (Easical) demonstriert. Die Polymere konnten dabei basisliniengetrennt werden.

Die Leistungsfähigkeit der ThFFF und ihre spezifische Eigenschaft, Verbindungen nicht nur nach der Molmasse sondern auch nach der chemischen Zusammensetzung zu trennen, wurde an einer Lösung von unterschiedlichen Polymerstandards mit ähnlichen Molmassen gezeigt. Die verschiedenen Polymere konnten simultan nebeneinander nachgewiesen werden.

Wie erwartet, konnte mit der AF⁴ keine Auftrennung der Mischung erreicht werden, da hier die Fraktionierung nur nach Molmassen bzw. Größen erfolgt.

Anschließend wurde die ThFFF mit PI-, PMMA- und PS-Standards in verschiedenen organischen Lösemitteln kalibriert. Neben MEK und THF wurden die für PI und PMMA zu diesem Zweck bisher noch nicht eingesetzten Lösemittel Chloroform und 1,4-Dioxan getestet.

Dabei wurde für jede Polymer-Lösemittel-Kombination eine andere Kalibrierkurve erhalten. Dies machte den Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Polymer und Solvent auf die Fraktionierung in der ThFFF besonders deutlich.

Auffällige, sehr steile Kalibrierkurven wurden für PI in Chloroform und 1,4-Dioxan gefunden. Des Weiteren konnte eine Überlagerung der Kurven von PMMA in 1,4-Dioxan und MEK festgestellt werden. Beide Phänomene wurden bei der Charakterisierung von Diblockcopolymeren bezüglich der Auswirkungen auf die ermittelten Molmassen eingehender untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals die Charakterisierung von elektronenstrahl-behandelten PVC-Folien mittels FFF durchgeführt. Um Aussagen über die entstandenen Molmassen und -verteilungen ermöglichen zu können, wurde die ThFFF mit PVC-Standards kalibriert. Es konnten ultrahohe Molmassen (über 10^9 Da) und sehr große Polydispersitäten, die sich über einige Zehnerpotenzen erstreckten, nachgewiesen werden.

Der Einfluss der Bestrahlungsbedingungen und die Auswirkungen unterschiedlicher Vernetzungshilfsmittel auf die Molmassenverteilungen konnten anhand der Fraktogramme dargestellt werden.

Ein Ziel dieser Dissertation war es, Diblockcopolymeren mittels der ThFFF zu untersuchen. Dabei sollte geprüft werden, ob die Charakterisierung der Molmassenverteilungen der Copolymeren oder nur eines Blockes, unabhängig vom anderen, möglich ist.

Dazu wurden PS-PI- und PS-PMMA-Copolymeren in verschiedenen Lösemitteln analysiert. Der Einfluss verschiedener Lösemittel wurde in Bezug auf Retentionszeiten, die erhaltenen Molmassen und eventuelle Vorzugssolvatationen untersucht.

Die Charakterisierung von PS-PMMA-Copolymeren in 1,4-Dioxan und MEK und die Untersuchungen von PS-PI-Copolymeren in Chloroform lieferten dabei interessante Ergebnisse für die Copolymeranalytik.

Die Molmassen der PS-PMMA-Copolymeren konnten in den genannten Lösemitteln mit PMMA-Kalibrierung in guter Übereinstimmung ermittelt werden.

Die Auswertungen der Untersuchungen der PS-PI-Copolymeren in Chloroform lieferten Molmassen, die in etwa der eines Blockes entsprachen.

Da alle Copolymere in einem 1:1-Verhältnis zusammengesetzt waren, konnte jedoch keine Aussage darüber gemacht werden, um welchen der beiden Blöcke es sich dabei handelte.

Diese Resultate bedürfen eingehenderer Untersuchungen an anderen Copolymeren, die sich durch unterschiedliche Blocklängenverhältnisse der Comonomere unterscheiden, um die hier gemachten Beobachtungen zu bestätigen und zu erweitern. Dennoch konnte durch die Auswahl geeigneter Lösemittel das Potential der ThFFF für die Copolymeranalytik aufgezeigt werden.

Mit Hilfe der AF⁴ wurden die PS-PI- und PS-PMMA-Copolymere in THF ebenfalls charakterisiert. Dabei sollte geprüft werden, ob die Bestimmung der Molmassen von Blockcopolymeren mittels der AF⁴ möglich ist. Für diese Untersuchungen wurde die AF⁴ mit PI-, PMMA- und PS-Standards kalibriert.

Mit den PI- bzw. PMMA-Kalibrierungen konnten Molmassen ermittelt werden, die sehr gut mit den Herstellerangaben übereinstimmten.

Eine weiteres Ziel der Arbeit war die Charakterisierung von Plasmapolymere, die auf Grund von enthaltenen hochmolekularen Verbindungen, teilvernetzten Strukturen und Mikrogelen mit Standardmethoden nur schwer oder nicht zu untersuchen sind.

Die Molmassenverteilungen von Styrol-, Acetylen- und Allylalkohol-Plasmapolymere konnten mit Hilfe der ThFFF ermittelt werden.

Für die plasmapolymereisierten Styrole konnten durch die Kalibrierung der ThFFF mit PS-Standards Aussagen über die Größe der Molmassen getroffen werden. Es wurden dabei Molmassen über 60 Mio. Da nachgewiesen. Mit anderen chromatographischen Methoden ist dieser Bereich der ultrahochmolekularen Polymere nicht zugänglich.

Mit Hilfe der AF⁴ wurden Sol-Gel-Systeme, die durch die Hydrolyse von tetrafunktionellen Silizium-Alkoxiden mit unterschiedlichen Wasser-Silizium-Verhältnissen hergestellt wurden, analysiert und der zeitliche Ablauf der Polymerisation (Vergelung) verfolgt.

Anhand der nachgewiesenen Molmassenverteilungen konnte gezeigt werden, dass bedingt durch unterschiedliche Wasser-Si-Zusammensetzungen verschiedene Reaktions- und Wachstumsmechanismen in beiden Systemen vorlagen.

Die Untersuchungen von Polymeren mit Gelanteilen sind nur mit speziellen chromatographischen Methoden wie der FFF, in der keine stationäre Phase zur Separation benötigt wird, möglich.

Es konnte gezeigt werden, dass die FFF zur Charakterisierung unterschiedlichster komplexer Polymere eingesetzt werden kann. Die Bestimmung von Molmassen auch sehr hochmolekularer Verbindungen ist durch die Kalibrierung mit entsprechenden Standards oder durch den Einsatz spezifischer Detektoren möglich.

Eine Einschränkung der Anwendbarkeit der FFF auf bestimmte Polymere oder Systeme konnte nicht beobachtet werden, so dass mit dieser Methode eine Vielzahl von bisher nicht zu analysierenden, anspruchsvollen Verbindungen untersucht werden kann.

Die geplanten Untersuchungen zur Plasmacopolymerisation z. B., stellen ein neues und interessantes Gebiet für die Polymeranalytik dar. Copolymere mit abgestufter Funktionalgruppendichte an der Polymeroberfläche sollten vorzugsweise mittels der ThFFF charakterisiert werden, da diese Methode begrenzt Aussagen über die chemischen Zusammensetzungen/Molmassenverteilungen treffen kann.

Zusätzlich besteht die Möglichkeit, eine Kopplung der ThFFF und AF⁴ zur zweidimensionalen Charakterisierung von komplexen Polymeren, zum einen nach chemischer Zusammensetzung und zum anderen nach Molmasse, zu nutzen.

Erste Ansätze für die Copolymeranalytik, die in dieser Dissertation für einige Copolymere erarbeitet wurden, sollten in weiterführenden Untersuchungen mit anderen Copolymeren und Copolymerzusammensetzungen überprüft und ausgebaut werden.

Grundlage dafür ist die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten und des thermischen Diffusionskoeffizienten für alle Polymere (Standards und Copolymere) in den entsprechenden Lösemitteln, um damit Angaben über Solvatationseinflüsse und das resultierende Retentionsverhalten zu ermöglichen.