

Kombinatorische Methoden zur Bestimmung der chemischen Heterogenität und der Phasenseparation von statistischen Copolymeren

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
DISSERTATION

vorgelegt von
Dipl. –Chemiker Iván García Romero
aus Spanien

Berichterstatter:	PD Dr. H. Pasch
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Busch
Tag der Einreichung:	31-08-2006
Tag der mündlichen Prüfung:	30-10-2006

Darmstadt 2006

D17

Danksagung

Ich möchte mich hiermit bei Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Pasch für die sehr gute Ausbildung, die Betreuung und die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts bedanken. Außerdem bin ich sehr dankbar für das Vertrauen, das er mir bei der Durchführung dieser Arbeit entgegengebracht hat.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitarbeitern der Abteilung Analytik beim Deutschen Kunststoff-Institut, die zur Durchführung dieser Arbeit mit einem angenehmen Arbeitsklima beigetragen haben, insbesondere Herrn Dr. Radke, Herrn Rode, Herrn Priestersbach, Herrn Brinkmann, Herrn Dr. Hiller und Herrn Dr. Brüll. Außerdem danke ich allen Mitarbeitern der Abteilungen Chemie und Chemie-Lichtwiese, die mir sowohl persönlich als auch fachlich geholfen haben.

Für die moralische Unterstützung, möchte ich mich bei Christel und Daniela sowie bei allen Freunden auch außerhalb des DKI's insbesondere „Charly“, Marion und Sabina bedanken.

I would like to thank Prof. Mathot, Prof. Schubert, Mr. Bashir and Mr. Pijpers for their cooperation during my PhD.

Quisiera agradecer también a mi familia el incondicional apoyo que siempre me han ofrecido.

Agradezco al fútbol la posibilidad de evasión que me ha dado cada semana y al café por estresarme cada día.

Nicht zuletzt gilt mein ganz besonderer Dank meiner Freundin Petra.

Veröffentlichungen

García Romero, I., Pasch, H.

High-throughput screening of chemical composition distribution of random styrene-butyl acrylate copolymers

e-polymers, 2005, 042

García Romero, I., Bashir M. A., Pasch, H.

Determination of chemical composition and molar mass distribution of random styrene-ethyl acrylate copolymers by high-throughput liquid chromatography

e-polymers, 2005, 079

Diese Arbeit wurde am Deutschen Kunststoff-Institut unter Leitung von PD Dr. H. Pasch in der Zeit von November 2002 bis Dezember 2005 durchgeführt.

A mi familia

Inhaltverzeichnis:

1. Vorwort	1
2. Einleitung	3
3. Theoretischer Teil	5
3.1 Kombinatorische Arbeitstechniken	5
3.1.2 Kombinatorische Analyseverfahren	7
3.2 Analytische Methoden zur Bestimmung der molekularen Heterogenität von Polymeren	12
3.2.1 Grundlagen der Flüssigchromatographie von Polymeren	12
3.2.2 Analytische Methoden zur Bestimmung der Phasentrennung	16
3.3 Molekulare Heterogenität von Copolymeren	16
3.4 Modelle zur Beschreibung der chemischen Heterogenität statistischer Copolymere	19
3.5 Mischbarkeit von Copolymeren	22
3.6 High-Throughput-Flüssigchromatographie	25
4. Synthese von statistischen Styrol-Acrylat-Copolymeren	29
5. Bestimmung der Molmassenverteilung der SEA- und SBA-Copolymere	32
5.1 SEC-Analyse der Styrol-Ethylacrylat-Copolymere	34
5.2 SEC-Analyse der Styrol-Butylacrylat-Copolymere	40
6. Bestimmung der chemischen Heterogenität der Copolymere durch HPLC	44
6.1 Vorversuche zur Optimierung der HPLC-Trennung von SBA Copolymeren	44
6.2 Schnelle HPLC-Trennungen von SBA-Copolymeren	50
6.2.1 Schnelle Bestimmung der Zusammensetzung von chemisch engverteilten SBA-Copolymeren	53
6.2.2 Schnelle Bestimmung der chemischen Heterogenität von breitverteilten SBA-Copolymeren	56
6.3 Schnelle HPLC-Trennungen von SEA-Copolymeren	58
	vi

6.3.1 Schnelle Bestimmung der Zusammensetzung von chemisch engverteilten SEA-Copolymeren	62
6.3.2 Schnelle Bestimmung der Zusammensetzung von chemisch breitverteilten SEA-Copolymeren	64
7. Schnelle Analyse der Phasenseparation in Styrol-Acrylat-Copolymeren mit großer chemischer Heterogenität	66
7.1 Untersuchung des Glasübergangs durch DSC	66
7.2 Untersuchung der Phasentrennung in SEA-Copolymeren	67
7.2.1 DSC-Untersuchungen	67
7.2.2 Optische Mikroskopie	69
7.3 Untersuchungen der Phasentrennung in SBA-Copolymeren	72
7.3.1 DSC-Untersuchungen	72
7.3.2 Kopplung der HPLC und der HPer DSC	77
8. Experimenteller Teil	80
8.1 Chemikalien und Lösungsmittel	80
8.2 Charakterisierung der Copolymere	82
9. Zusammenfassung	85
10. Literatur	89

Abkürzungsverzeichnis

Monomere, Lösungsmittel und Polymere

ACN	Acetonitril
AIBN	Azobisisobutyronitril
BA	Butylacrylat
BPO	Benzoylperoxid
EA	Ethylacrylat
MEK	Methylethylketon
PBA	Polybutylacrylat
PDI	Polydispersität
PEA	Polyethylacrylat
PS	Polystyrol
S	Styrol
SBA	Poly(styrol-co-butylacrylat)
SDV	Poly(styrol-co-divinylbenzol)
SEA	Poly(styrol-co-ethylacrylat)
THF	Tetrahydrofuran

Methode

AFM	Rasterkraftmikroskopie
DSC	Differentialkalorimetrie
ELSD	Verdampfungs-Lichtstreuendetektor
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
LAC	Flüssigchromatographie im Adsorptionsmodus
LC-T	LC-Transform
NMR	Magnetische Kernresonanzspektroskopie
NP	Normalphase
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RI	Brechungsindexdetektor
RP	Umkehrphase
SEC	Größenausschlusschromatographie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie

UV Ultraviolettdetektor

Symbole

CCD Verteilung der chemischen Zusammensetzung

C_p Wärmekapazität

DoE Design von Experimenten

f_i Stoffmengenanteil des Monomeren M_i im Monomergemisch zur Zeit t

f_i^0 Stoffmengenanteil des Monomeren M_i im Monomergemisch zu
Reaktionsbeginn $t=0$

MH Mark-Houwink

m_i Mol.-% des Monomers i im Copolymer

M_t, M_0 Stoffmenge an Monomergemisch zurzeit t und zu Reaktionsbeginn $t=0$

r Copolymerisationsparameter

T Temperatur

T_g Glasübergangstemperatur

U Umsatz

V_d Dwell-Volumen

V_R Retentionsvolumen

V_0 Totvolumen

\bar{X} Mittlere Copolymerzusammensetzung

ΔG Freie Gibbs-Energie

ΔH Enthalpieänderung

ΔS Entropieänderung

Φ Volumenanteil

1. Vorwort

Parallele und Hochdurchsatzmethoden werden in der organischen Synthese schon seit langer Zeit verwendet, aber erst 1970 wurde der Begriff „Kombinatorische Chemie“ geprägt. Die breite und umfassende Nutzung dieser Methoden erfolgt nunmehr seit etwa zwei Jahrzehnten. Die Idee der kombinatorischen Chemie besteht darin, in einem ersten Schritt mit schnellen und parallelen Synthesen eine Vielzahl unterschiedlicher Substanzen durch Kombination bzw. Permutation einfacher Grundstoffe herzustellen. Die Sammlung der hergestellten Verbindungen wird kombinatorische Bibliothek genannt. Dabei ist es erst einmal nicht wichtig, ob die Substanzen eine gewünschte chemische Struktur aufweisen oder über gewünschte Eigenschaften wie etwa eine bestimmte biologische Aktivität verfügen. In einem zweiten Schritt werden dann verschiedene Auswahlkriterien genutzt, um die Substanzen mit der gewünschten Struktur oder Eigenschaft zu identifizieren. Die positiv bewerteten Verbindungen werden als „Hits“ bezeichnet und gegebenenfalls durch weitere Verfahren optimiert.

Derartige kombinatorische Verfahren sind ein wichtiges Hilfsmittel bei der Auffindung neuer Wirkstoffe in den Bereichen Biochemie, Medizin und Pharmakologie. Nur durch die Anwendung dieser Methoden ist es heute möglich, neue Leitstrukturen bzw. definierte Wirkstoffe mit vertretbarem Zeitaufwand und überschaubaren Kosten zu erhalten. Auch hier besteht das Ziel darin, „schneller-billiger-besser“ zum Ergebnis zu kommen [1-3].

Auch im Bereich der Polymerforschung weisen kombinatorische Arbeitsmethoden eine zunehmende Bedeutung auf [4]. Nicht nur im Bereich der Polymersynthese und bei der Entwicklung neuer Katalysatoren werden zunehmend parallele und Hochdurchsatzverfahren eingesetzt, sondern auch beim Screening von Anwendungseigenschaften wie etwa dem Fließverhalten oder der Kratzfestigkeit einer Lackformulierung.

Anders als bei der Suche nach neuen Wirkstoffen, bei der die Struktur und die Reinheit eines wohldefinierten Moleküls als Auswahlkriterien genutzt werden, müssen häufig im Bereich der Polymerforschung deutlich umfassendere Auswahlkriterien herangezogen werden. Der Grund dafür ist die komplexe molekulare Struktur der synthetischen Polymere und ihr Zusammenhang mit den Anwendungseigenschaften des Materials. So kann neben der mittleren Molmasse

auch die Molmassenverteilung eigenschaftsbestimmend sein. Weiterhin ist es gegebenenfalls notwendig, die chemische Heterogenität und die Funktionalitätsverteilung als eigenschaftsbestimmende Kriterien zu berücksichtigen. Dafür ist es erforderlich, dass entsprechend schnelle und leistungsfähige Analysemethoden zur Verfügung stehen.

Während sich bisher verschiedene Arbeitsgruppen auf die Optimierung von schnellen und parallelen Polymersynthesen (z.B. Schubert et al. [5]) bzw. Katalysatoroptimierungen (z.B. die Fa. Symyx [6]) konzentriert haben, besteht das Ziel der vorliegenden Arbeit in der Entwicklung von Hochdurchsatzmethoden für die Polymerchromatographie. Am Beispiel von in-situ phasenseparierenden statistischen Copolymeren soll gezeigt werden, dass der Zusammenhang zwischen chemischer Heterogenität, Molmassenverteilung und Phasenseparation durch schnelle und parallele Verfahren untersucht werden kann. Durch Optimierung der entsprechenden chromatographischen Methoden soll es ermöglicht werden, Molmassenbestimmungen in wenigen Minuten durchzuführen. Die Bestimmung der chemischen Heterogenität soll durch Wechselwirkungschromatographie gekoppelt mit der FTIR-Spektroskopie in vergleichbar kurzen Taktzeiten realisiert werden. Schließlich soll das Phasenseparationsverhalten durch schnelle Thermoanalyse bzw. durch mikroskopische Untersuchungen an Mehrfacharrays charakterisiert werden.

2. Einleitung

2002 wurde der weltweite Zuwachs des Pro-Kopf-Verbrauchs an Kunststoffen für 2010 auf 4,5 % prognostiziert. Gegenwärtig steigt der Polymerverbrauch jährlich um 5-6 %. Dieses Wachstum ist den guten und flexiblen Anwendungseigenschaften zu verdanken, die die Kunststoffe aufweisen. Daher werden sie umfassend in vielfältigen Anwendungsgebieten, wie etwa der Verpackungs-, Bau- und Fahrzeugindustrie eingesetzt. Interessante Eigenschaften werden häufig nicht durch neue Polymertypen erhalten, sondern durch komplexe Polymerformulierungen wie Copolymere, Polymerblends und Polymercomposites [7,8]. In diesen werden die Eigenschaften der unterschiedlichen Komponenten sinnvoll miteinander kombiniert und gezielt für neue Anwendungen genutzt. Für die Charakterisierung neuer Materialien aus kombinatorischen Bibliotheken sind leistungsfähige Screeningmethoden erforderlich, die schnell und zuverlässig gewünschte Zielparameter (Auswahlkriterien) liefern können. Für die Entwicklung solcher Methoden muss nicht nur das analytische Verfahren selbst optimiert werden, sondern auch die erforderliche Probenpräparation, die Erfassung der Analysendaten und die Auswertung und Interpretation der Ergebnisse.

Typischerweise sind Polymeranalysen zeit- und arbeitsaufwändig. Im Bereich der Flüssigchromatographie betrifft dies insbesondere die Methodenentwicklung. Die Auswahl von geeigneten chromatographischen Bedingungen einschließlich der Optimierung der zu verwendenden stationären und mobilen Phasen stellt häufig eine erhebliche Herausforderung dar. Der Zeitaufwand in der Flüssigchromatographie von Polymeren beträgt typischerweise 30-120 min. Sind zusätzliche spezielle Detektionsverfahren erforderlich, kann sich dieser Zeitaufwand noch weiter erhöhen. Im Bereich der kombinatorischen Materialforschung muss es deshalb ein wichtiges Ziel sein, den Probendurchsatz zu erhöhen bzw. den zeitlichen Aufwand pro Polymeranalyse deutlich zu senken. Eine Erhöhung des Probendurchsatzes ist in begrenztem Maße durch Parallelisierung von Messungen möglich. Dies erfordert jedoch einen erheblichen zusätzlichen Investitionsaufwand. Deutlich effektiver sollte es deshalb sein, chromatographische Messungen zu beschleunigen und damit den Zeitbedarf pro Messung zu senken.

Statistische Copolymere werden industriell in der Regel durch freie radikalische Polymerisation hergestellt. Als Polymerisationsinitiatoren verwendet man häufig Azo- und Peroxyverbindungen. Durch radikalische Polymerisationsverfahren lässt sich eine Vielzahl von unterschiedlichen Vinylmonomeren miteinander kombinieren, u.a. Vinylester, Styrolerivate und (Meth)acrylate, deren Eigenschaften sich im erhaltenen Polymeren widerspiegeln. So können z.B. thermoplastische Elastomere durch Copolymerisation von Styrol und Acrylaten erhalten werden. Die thermoplastischen Eigenschaften werden dabei im wesentlichen durch das Styrol eingebracht, während das Acrylat die elastomeren Eigenschaften bestimmt.

Die Eigenschaften der Copolymere wie etwa das Erweichungsverhalten bei Temperaturerhöhung und das Phasenseparationsverhalten werden neben der Molmassenverteilung wesentlich durch die chemische Heterogenität bestimmt. Diese ist abhängig von der Art und dem Konzentrationsverhältnis der verwendeten Monomere, den Reaktionsbedingungen und dem Umsatz. Bei hohen Umsätzen werden gegebenenfalls chemisch sehr heterogene Produkte erhalten, die schon während der Polymerisation Phasenseparation aufweisen. Der Zusammenhang zwischen dieser Phasenseparation und der Mikrostruktur des Copolymeren ist ein wichtiges Kriterium für die Bewertung der Anwendungseigenschaften der Produkte.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es nun, kombinatorische Arbeitstechniken für die Synthese und Charakterisierung von in-situ phasenseparierenden Copolymeren zu entwickeln. In parallel durchgeführten radikalischen Copolymerisationen sollen Styrol-Acrylat-Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt werden. Die chemische Heterogenität dieser Copolymere soll über den Umsatz gesteuert werden. In einem nächsten Schritt sollen schnelle chromatographische Methoden zur Bestimmung der Molmassenverteilung und der chemischen Heterogenität erarbeitet werden. Für die Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung soll die Chromatographie mit der FTIR-Spektroskopie gekoppelt werden. Anschließend soll untersucht werden, unter welchen Bedingungen Phasenseparation eintritt. Dazu werden schnelle thermoanalytische und mikroskopische Methoden genutzt.

3. Theoretischer Teil

3.1 Kombinatorische Arbeitstechniken

Das Grundprinzip der kombinatorischen Chemie besteht in der schnellen Mehrfachsynthese einer Vielzahl unterschiedlicher Substanzen und der Erkennung potenzieller Zielsubstanzen durch Hochdurchsatz (High-Throughput)-Screening.

Unterteilt nach der Prozedur umfasst die kombinatorische Chemie heute zwei verschiedene Arten von Synthesen:

(1) die parallele Synthese, in der verschiedene Reaktionen nebeneinander durchgeführt werden. Diese Methode ist sehr präzise und sehr schnell. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Verringerung der Reaktionsvolumina vom normalen Labormaßstab (100-1000 ml) auf einige Milliliter („Down-Scaling“) keinen Einfluss auf das Syntheseergebnis haben sollte.

(2) die „Mix and Split“-Synthese, in der die Reaktanden und Produkte aus verschiedenen Reaktoren gemischt und gemeinsam zur Reaktion gebracht werden. Die gesamte Reaktionszeit ist in der Regel kurz. Häufig ist aber die Identifizierung und Auftrennung („Deconvolution“) der komplexen Reaktionsprodukte aufwändig und u.U. fehlerbehaftet [9].

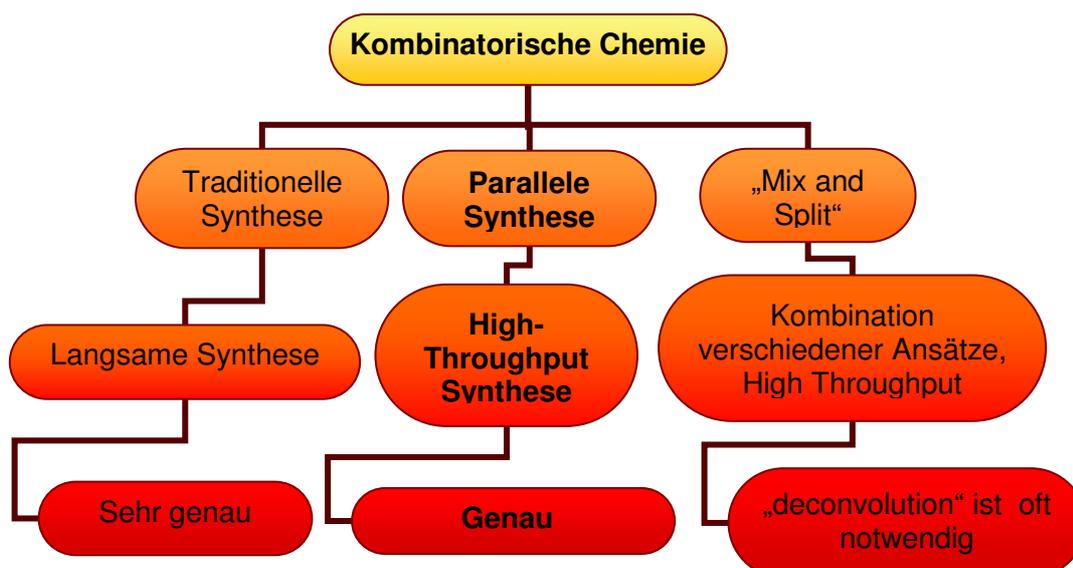


Abb. 1: Wichtige Synthesestrategien in der kombinatorischen Chemie.

Die unterschiedliche Vorgehensweise bei traditionellen und kombinatorischen Syntheseverfahren ist in Abb. 2 illustriert.

Bei der traditionellen sequentiellen Synthese lässt man eine Verbindung A mit einer Verbindung B zum Produkt AB reagieren. Zur Synthese eines anderen Produkts werden andere Ausgangsmaterialien verwendet: Aus C und D entsteht CD, E und F werden zu EF umgesetzt.

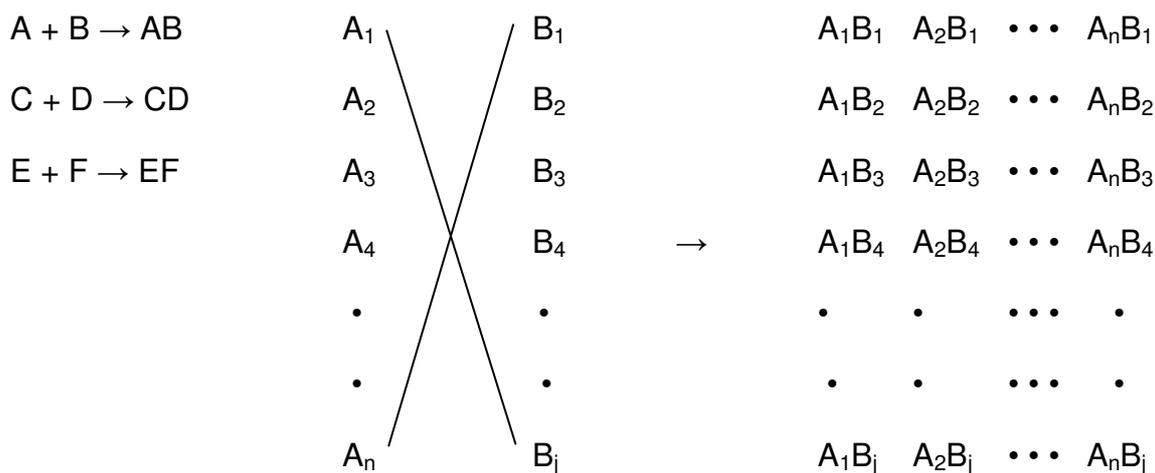


Abb. 2: Traditionelle und kombinatorische Synthesestrategien.

Im Gegensatz dazu wird bei der kombinatorischen Synthese durch Verwenden aller möglichen Kombinationen der Reagenzien A_n und B_j eine ganze Bibliothek von $(n \times j)$ Verbindungen A_nB_j hergestellt. Die Verbindungen A_n und B_j stellen zwei Sätze von jeweils strukturell unterschiedlichen Synthesebausteinen dar.

Neben der effizienteren Nutzung der Ressourcen bietet die Kombinatorik den systemimmanenten Vorteil, dass sich die Einzelreaktionen leicht parallelisieren lassen, z.B. durch eine Matrixanordnung der Reaktionsgefäße, wodurch der gesamte Prozess erst die eigentliche zeitliche Beschleunigung erfährt. Da die kombinatorischen Methoden auf einer Vielzahl gleichartiger Reaktionen mit einer überschaubaren Anzahl von Synthesebausteinen beruhen, können Verfahren der Laborautomation besonders gut implementiert werden.

Obwohl das „Mix and Split“-Verfahren in der Kombinatorik und die Parallelsynthese meist in einem Atemzug genannt werden, handelt es sich dennoch um zwei unterschiedliche Konzepte, die es nicht zu verwechseln gilt. Während sich der Begriff Kombinatorik auf ein spezielles, effizienzsteigerndes Synthesekonzept

bezieht, ist mit Parallelsynthese eine gleichzeitige praktische Durchführung beliebiger Synthesen gemeint.

Beim „Mix and Split“-Verfahren erfolgt die praktische Durchführung als serielle Synthese (eine Verbindung nach der anderen). Der Effizienzgewinn liegt hier in der Mehrfachverwendung von Synthesebausteinen. In der Parallelsynthese wird die gleichzeitige Herstellung beliebiger Verbindungen durch geeignete technische Vorrichtungen (wie z.B. Parallelreaktoren) realisiert, sodass die Produkte aller möglichen Kombinationen auf einmal erzeugt werden können. Der Effizienzgewinn liegt hier in der Zeitersparnis durch Parallelisierung. Bei der Kombination der verschiedenen möglichen Variablen (Monomer, Initiator, Solvens, Temperatur, Druck, Reaktionszeit) kann man durch parallele Synthesen mit einem Ansatz eine umfangreiche Sammlung von verschiedenen Polymeren herstellen.

3.1.2 Kombinatorische Analyseverfahren

Bei der Erstellung einer kombinatorischen Bibliothek ist eine vollständige Rasterung jeder Variablen mit wenigen Proben ein erfolgreiches und sparsames Tool. Damit kann die richtige Entscheidung für weitere zielorientierte Synthesen getroffen werden. In der Regel wird die Substanzmenge bei der Synthese und der Analyse soweit wie möglich reduziert. Dies „Down-Scaling“ soll jedoch den Syntheseverlauf und die Probeneigenschaften nicht beeinflussen.

Die Reproduzierbarkeit sowohl bei der Synthese als auch bei der Analyse muss gut sein. Bei sehr geringen Substanzmengen und vor allem bei heterogenen Systemen müssen die gezogenen Aliquote repräsentativ für die gesamte Probe sein. Für die schnelle Probennahme und die Überführung der Aliquote in die entsprechenden Analyseverfahren werden häufig Interfaces eingesetzt. Dies betrifft insbesondere die Kombination von stofftrennenden (chromatographischen) mit analysierenden (spektroskopischen) Verfahren. Hier muss gewährleistet sein, dass die Übertragung der gezogenen Fraktionen oder Proben verlustfrei und ohne Veränderungen der Zusammensetzung etwa durch Oxidationsreaktionen erfolgt. Dies gelingt besonders gut bei der Verwendung von geschlossenen Systemen.

Ein interessantes System zur Kontrolle von Polymerisationsreaktionen ist das von der TU Eindhoven entwickelte online gekoppelte Gaschromatographie-System. Dieses ist mit einer Glove Box gekoppelt, in der die Reaktionen durchgeführt werden. Die Nachweisempfindlichkeit des GC-Systems ist für die Durchführung

von Reaktionen im Milliliter-Maßstab ausreichend; alle Arbeitsgänge sind automatisiert. Damit kann das System auch über Nacht und am Wochenende betrieben werden. Ein solches, gekoppeltes System ermöglicht auch SEC-Messungen innerhalb von 15 min mit Hilfe eines automatisierten Probengebers. Weitere vorhandene analytische Möglichkeiten sind erst nach der Herstellung eines Polymerfilmes möglich. Nach der Wahl eines geeigneten Trägers können die Fraktionen spektroskopisch analysiert werden. Methoden wie UV-, IR-, RAMAN- und Massenspektrometrie sind hier geeignete Methoden.

Weitere Arbeitsgruppen haben Methoden zur Kopplung der LC und des NMR [10] entwickelt. Diese Kopplung kann sehr wichtige Aussagen über die Polymerstruktur und über Endgruppen treffen. Hier wird das gesamte Eluat aus der Chromatographie in den Probenkopf der NMR-Anlage [11] überführt und analysiert. Viele HPLC-NMR Messungen erfordern die Technik der Lösungsmittelsunterdrückung [12]. Ein zusätzliches Problem liegt darin, dass die Mengen aus der Chromatographie normalerweise nicht ausreichen, um intensive NMR-Signale zu erhalten.

Die SEC liefert Informationen über die Größe von Makromolekülen, gibt aber keine Information über deren chemische Zusammensetzung. Jedoch ist die Kombination mit Detektoren, die die Zusammensetzung bestimmen können eine gute Möglichkeit, eine komplette Charakterisierung des Polymers zu erlangen. Die Kopplung UV-RI ist ein wichtiges Werkzeug, um die Zusammensetzung eines Copolymers aus den Responseverhältnissen beider Detektoren zu bestimmen [13-15]. Für Copolymere, bei denen keine Komponente UV-Absorption aufweist, ist die Kopplung Viskosimetrie-RI verwendet worden [16,18]. Ein häufig verwendeter Detektor ist der ELSD, er liefert ein sehr robustes Signal sogar bei steilen Gradienten. Die Nachteile liegen hier darin, dass die Empfindlichkeit bei kleineren Molekülen (Monomere und Oligomere) sehr gering ist und die Response von der Lösungsmittel- und Copolymerzusammensetzung abhängt [19,20]. Daher können quantitative Aussagen erst nach einer Kalibrierung des Detektors durchgeführt werden. Außerdem sind online-Kopplungen mit Lichtstreuungsdetektoren und Viskosimetern [21] entwickelt worden. Solche Kopplungen ermöglichen die Bestimmung der absoluten Molmasse, von Verzweigungsgraden, und der Polymerkonformation als Funktion der Molmasse ohne Kalibrierung. Leider liefern diese Methoden keine Molmassenverteilungen sondern lediglich ihre Mittelwerte.

Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte von Copolymeren durch diese klassischen Methoden ist mit erheblichem Aufwand verbunden. Die Bestimmung des viskositätsmittleren Molekulargewichtes, M_v , aus Messungen der intrinsischen Viskosität benötigt die Kenntnis der Mark-Houwink-Koeffizienten und der M-H-Exponenten für das untersuchte Polymer im betrachteten Lösungsmittel. Bei der Bestimmung der Molekulargewichte von Copolymeren durch statische Lichtstreuung liegt das Problem in der möglichen chemischen Heterogenität der Probe. Für die Auswertung von statischen Lichtstreuungsmessungen ist die Kenntnis des Brechungsinkrementes, dn/dc , erforderlich. Für chemisch heterogene Proben variiert die Zusammensetzung der einzelnen Polymerketten und damit auch das Brechungsinkrement der einzelnen Ketten. Makroskopisch kann jedoch nur ein mittleres Brechungsinkrement ermittelt werden, aus dessen Verwendung lediglich ein apparentes Molekulargewicht resultiert. Abhilfe für diese Problematik liefern Lichtstreuungsmessungen in mindestens drei unterschiedlichen Lösungsmitteln mit möglichst großem Brechungsindexunterschied. Aus der Abhängigkeit des apparenten Molekulargewichtes vom Brechungsinkrement des Polymeren in den drei Lösungsmitteln lässt sich schließlich das gewichtsmittlere Molekulargewicht, M_w , ermitteln.

Für die Analyse von chemisch heterogenen Proben wie Copolymeren und Blends sind die verschiedenen Varianten der 2D-Chromatographie (LAC-SEC/LC-CC-SEC) [22] ein sehr wertvolles Werkzeug, um sowohl Informationen zur Molmassenverteilung als auch zur chemischen Zusammensetzung zu erhalten. Dabei wird die chemisch heterogene Probe zuerst nach der chemischen Zusammensetzung getrennt, dann fraktioniert und die Fraktionen anschließend mittels SEC untersucht. Diese Methode bietet den Vorteil, dass in nur einem Experiment sowohl die chemische als auch die Molmassenverteilung erhalten werden kann. Allerdings ist die 2D-Chromatographie eine technisch aufwendige und zeitintensive Methode. Weiterhin wird besonders bei statistischen Copolymeren die Fällungschromatographie zur Trennung herangezogen [23].

Endgruppen können bei hohen Molmassen aufgrund ihrer relativen kleinen Konzentration durch NMR und FTIR nicht nachgewiesen werden. Trotzdem ist man mit der LC-CC in der Lage, eine Fraktionierung nach den Endgruppen zu erreichen [24]. Nach dieser Fraktionierung ist die relative Konzentration der

unterschiedlichen Funktionalitätsfraktionen größer, wodurch die Endgruppenanalyse erleichtert wird.

Eine weitere chromatographische Möglichkeit ist die HPPLC (High Performance Precipitation Liquid Chromatography) [25, 26]. Bei der Kombination dieser Chromatographiemethode mit der Gradientenchromatographie können sehr gute Selektivitäten und Trennleistungen erreicht werden.

Weitere Methoden für die Bestimmung der Molmasse wie Osmometrie und Ultrazentrifugation haben aufgrund ihrer schwierigen bzw. eingeschränkten Anwendung keine Bedeutung für die schnelle Molmassenbestimmung erlangt.

Die ^1H -NMR-Methode liefert Informationen über die Art von Comonomeren und die funktionellen Gruppen, aber sie sagt nichts darüber, wie die Monomereinheiten in den Copolymerkettens eingebaut sind. Trotzdem kann bei der zusätzlichen Messung durch C^{13} -NMR die Abfolge der Monomerbausteine in den Copolymerkettens analysiert werden.

Die FTIR- und RAMAN-Spektroskopie bieten die Möglichkeit zur Bestimmung der Taktizität, Kettenverzweigung und geometrischen Isomerie der Polymere. Außerdem lässt sich die Zusammensetzung von Copolymeren durch das Intensitätsverhältnis der Banden bestimmen. In Kombination erweisen sich beide Detektoren als ein besseres Werkzeug, da sie komplementäre Informationen liefern. Bei der FTIR-Spektroskopie werden Bindungen zum schwingen angeregt und dabei die nicht absorbierende IR-Strahlung analysiert. Bei der RAMAN-Spektroskopie wird dagegen das von der Probe gestreute Licht analysiert. Durch die Kombination dieser unterschiedlichen Detektionsmechanismen kann eine umfangreichere Charakterisierung erzielt werden. Zum Beispiel, ist die $\text{C}=\text{C}$ Schwingung der Doppelbindung bei Polyolefinen in IR kaum sichtbar, hingegen ist bei Verwendung der RAMAN-Spektroskopie die gleiche Bande (1600 cm^{-1}) intensiver.

Im Rahmen der High-Throughput Entwicklung sind spektroskopische Messungen von chromatographisch getrennten Fraktionen gut geeignet um ihre Zusammensetzung zu bestimmen. Bei der LC-FTIR-Spektroskopie, liegt das größte Problem an der hohen Absorption des Lösungsmittels. Das Problem wurde durch Gagel und Biemann gelöst [27-29], die mit Hilfe eines Interface das Lösungsmittel vor der FTIR-Analyse entfernten [30, 31]. Eine Optimierung der

Einstellungen bei dem Detektor kann sehr viel Zeit sparen; Rasterungsrate, Scans, Auflösung, ... etc.

Die Nahinfrarot-Spektroskopie und RAMAN-Spektroskopie werden darüber hinaus zur schnellen Analyse von Stoffgemischen genutzt.

Bei der Analyse von kleinen organischen Molekülen in kleiner Konzentration ist das Massenspektrometer in Kombination mit der GC, HPLC und CE eine sehr erfolgreiche Methode. Gekoppelt mit der SEC liefert das Massenspektrometer zusätzliche Informationen über Copolymere wie die chemische Struktur, die Endgruppen und die Monomerwiederholungsverteilung. Eine solche Methode stößt bei der Molmassenanalyse großer Moleküle auf Probleme wegen der nicht vorhandenen Flüchtigkeit und der hohen Polydispersität der Makromoleküle. Um das Polydispersitätsproblem zu umgehen ist die Fraktionierung des Eluats in Fraktionen mit geringerer Polydispersität sehr hilfreich, dafür sind sehr oft Interfaces verwendet worden [32].

Für die Polyolefin-Fraktionierung werden Hochtemperaturmethoden wie TREF (Temperatur Rising Elution Fractionation), Crystaf (Crystallization analysis fractionation) und die Hochtemperatur-Flüssigchromatographie verwendet. Für die Analyse des Verzweigungsgrades und die Korrelation mit dem thermischen Verhalten der entsprechenden Fraktionen sind FTIR [33], ^{13}C -NMR [34] und DSC [35] sehr hilfreich.

Um die molekularen Strukturen der Polymere mit den physikalischen Eigenschaften zu korrelieren, sind sowohl optische als auch kalorimetrische Methoden wertvoll. Diese Messungen erfolgen meist an Filmen. Verschiedene Trocknungsgeschwindigkeiten, Adhäsionskräfte an verschiedenen Trägern und verschiedene Filmdicken können auf unterschiedliche Weise die Endergebnisse beeinflussen.

Die Oberfläche der Filme kann mit Hilfe von AFM, REM, TEM und optischer Mikroskopie analysiert werden. Eine kalorimetrische Analyse wie DSC, DMA und TGA liefert Parameter, die das thermische Verhalten des Polymers beschreiben. Diese sind besonders wichtig bei der Untersuchung der Phasenseparation von Blends oder von Rissen in Materialien.

Bei der TGA werden die Abbautemperaturen des Polymers gemessen. Bei der Kopplung der TGA mit der Massenspektroskopie werden darüber hinaus die

Abbaugase gemessen und es können bei der Auswertung die Polymerstruktur und die funktionellen Gruppen abgeleitet werden.

3.2 Analytische Methoden zur Bestimmung der molekularen Heterogenität von Polymeren

Komplexe Polymere weisen neben der alle synthetischen Polymeren immanenten Molmassenverteilung weitere Verteilungen nach der chemischen Zusammensetzung (chemische Heterogenität, CCD), nach den funktionellen Gruppen (Funktionalitätsverteilung, FTD) und nach der molekularen Topologie auf. Dementsprechend ist für eine umfassende Beschreibung der molekularen Heterogenität nicht nur die Ermittlung von Mittelwerten etwa der mittleren Molmasse erforderlich, sondern es müssen die entsprechenden Verteilungsfunktionen quantitativ bestimmt werden. Dafür sind in aller Regel fraktionierende, also chromatographische Verfahren erforderlich.

Durch gezielte Variation der chromatographischen Bedingungen kann die Auftrennung einer komplexen Polymerprobe nach unterschiedlichen Kriterien erfolgen. So erfolgt eine Auftrennung nach der Molekülgröße, wenn poröse stationäre Phasen und thermodynamisch gute Elutionsmittel verwendet werden. Bei der Verwendung von thermodynamisch schlechten Lösungsmitteln werden adsorptive Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und dem Analyten gefördert und die Auftrennung erfolgt nach der chemischen Zusammensetzung.

Nach der chromatographischen Trennung kann eine Analyse der erhaltenen Fraktionen durch strukturselektive Detektoren wie die FTIR- oder NMR-Spektroskopie bzw. die Massenspektrometrie erfolgen. Derartige Kopplungsverfahren sind außerordentlich informationsreich, allerdings in der Regel auch sehr zeitaufwändig. Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist es daher u.a., beschleunigte und zeiteffektive Kopplungsverfahren zu erarbeiten, die mit kombinatorischen Syntheseverfahren kompatibel sind.

3.2.1 Grundlagen der Flüssigchromatographie von Polymeren

Der chromatographische Trennprozess basiert auf der unterschiedlichen molekularen Verteilung einer Probe zwischen der stationären und mobilen Phase des chromatographischen Systems. Der Koeffizient K beschreibt, in welchem

Verhältnis sich die Moleküle zwischen der stationären und mobilen Phase verteilen.

$$V_R = V_0 + KV \quad (1)$$

V_R ist das Retentionsvolumen, V_0 das Zwischenkornvolumen, V das Volumen der stationären Phase und K der Verteilungskoeffizient $K = (C_{\text{Probe stationär}} / C_{\text{Probe mobil}})$. Der Verteilungskoeffizient wird durch das chromatographische System und die Art der Probe beeinflusst. So werden bei der Adsorptionschromatographie unterschiedliche Verteilungskoeffizienten für Moleküle unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung erhalten.

Die Retention auf der stationären Phase erfolgt durch das Eindringen der Polymermoleküle in die Poren oder durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche der stationären Phase. Beim Eindringen der Makromoleküle treten Entropieänderungen (ΔS) auf, während die Oberflächenwechselwirkungen auf enthalpische Effekte (ΔH) zurückzuführen sind. Die Änderung der freien Gibbs-Energie (ΔG) wird also im allgemeinen Fall sowohl durch Entropie- als auch Enthalpieänderungen bestimmt:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (2)$$

Je nachdem, ob entropische oder enthalpische Wechselwirkungen überwiegen, wird der chromatographische Prozess als Größenausschlusschromatographie (SEC), Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption (LC-CC) oder Adsorptionschromatographie (LAC) bezeichnet [36]. Für das experimentell gemessene Retentionsvolumen sind also die Wechselwirkungen mit den Poren ($K_{SEC}V_P$) und der Oberfläche ($K_{ads}V_S$) der stationären Phase zu berücksichtigen.

$$V_R = V_0 + K_{SEC}V_P + K_{Ads}V_S \quad (3)$$

V_S ist das chromatographisch wirksame Volumen und V_P das Porenvolumen der stationären Phase.

Bei der idealen SEC handelt es sich um einen rein entropischen Prozess. Die Entropieänderung resultiert aus Konformationsänderungen der gelösten Moleküle

beim Eindringen in die Poren der stationären Phase. In Abhängigkeit von den Größenverhältnissen zwischen den Poren und den gelösten Makromolekülen steht kleineren Makromolekülen ein größeres Porenvolumen zur Verfügung. Ihre Verweilzeit auf der stationären Phase ist dementsprechend größer als bei großen Makromolekülen. Sehr große Makromoleküle können nicht in das Porenvolumen diffundieren und verlassen gemeinsam mit dem Lösungsmittel die stationäre Phase. Diesen Vorgang nennt man totalen Ausschluss. Kleinere Moleküle, die vollständig in die Poren eindringen können, verlassen die Säule erst später. Der Konzentrationsverlauf der die stationäre Phase zu unterschiedlichen Zeiten verlassenden Makromoleküle wird als Chromatogramm aufgezeichnet.

Die SEC ist eine Relativmethode. Dementsprechend müssen die experimentell bestimmten Retentionszeiten oder Retentionsvolumina über eine geeignete Kalibrationsbeziehung in Molmassen umgerechnet werden. Diese Kalibrationsbeziehung wird durch Messung von Standards mit bekannter Molmasse ermittelt. Häufig werden als Kalibrationsstandards Polystyrol oder PMMA verwendet.

Die erhaltenen Molmassenmittelwerte und Polydispersitäten beziehen sich dann jeweils auf die verwendete Kalibration und sind damit ebenfalls relativ.

Die Kalibrierkurve, die durch Auftragen des Logarithmus der Molmasse gegen das Retentionsvolumen erhalten wird, gilt streng genommen nur für die zur Kalibrierung verwendeten Polymere, da verschiedene Polymere bei gleicher Molmasse unterschiedliche hydrodynamische Volumina aufweisen. Bei Copolymeren kann die Situation noch komplizierter werden, weil das hydrodynamische Volumen zusätzlich von der Copolymerzusammensetzung abhängig ist. Außerdem ändert sich das hydrodynamische Volumen und damit die berechnete Molmasse mit dem verwendeten Lösungsmittel.

In der SEC werden stationäre Phasen verwendet, die idealerweise keine adsorptiven Wechselwirkungen mit den Probenmolekülen aufweisen. Häufig besteht die stationäre Phase aus Partikeln auf der Basis von vernetztem Polystyrol. Die Vernetzung erfolgt in der Regel über eine Copolymerisation mit Dinylbenzol. Weitere gängige Materialien sind Polyacrylamid, Polyester und Polymethacrylate. Die mittleren Partikelgrößen der stationären Phasen betragen 3 bis 20 μm , die relativen Porengrößen liegen im Bereich von 30 bis 10^7Å . Eine effektive Molmassentrennung findet normalerweise bei einer guten

Übereinstimmung von Molekül- und Porengröße statt. Bei Polymeren, die eine sehr breite Molmassenverteilung aufweisen oder bei Blends mit deutlich unterschiedlichen Molmassen ist es sinnvoll, so genannte lineare Säulen zu verwenden. Solche Säulen enthalten stationäre Phasen, die aus Partikeln mit einer sehr breiten Porengrößenverteilung bestehen.

Werden anstelle von SEC-Säulen wechselwirkende stationäre Phasen (z.B. Kieselgel) verwendet, treten neben den entropischen Wechselwirkungen zusätzliche adsorptive (enthalpische) Wechselwirkungen auf. Diese Wechselwirkungen ergeben sich im wesentlichen aus Coulomb-Kräften, Wasserstoffbrückenbindungen und van der Waals-Kräften. Zusätzlich können sehr spezifische Fällungs- bzw. Auflösungsprozesse eine Rolle spielen [37], die die Trennung ebenfalls beeinflussen. Durch die Wahl eines geeigneten Eluenten können mit solchen stationären Phasen Trennungen nach der chemischen Zusammensetzung erhalten werden. Insbesondere wenn die Zusammensetzung des Eluenten während des chromatographischen Laufes geändert wird (Gradientenelution), können Copolymere sehr selektiv bezüglich der chemischen Heterogenität fraktioniert werden.

Bei der idealen Adsorptionschromatographie (LAC) erfolgt die Trennung ausschließlich durch adsorptive Wechselwirkungen zwischen den Solutmolekülen und der stationären Phase. Als stationäre Phasen werden zwei Typen von Materialien verwendet. Bei den so genannten Normalphasen (NP) handelt es sich um polare Materialien meist auf der Basis von Kieselgel. Diese können neben den freien Silanolgruppen weitere polare Gruppen (Amino-, Cyano-) enthalten.

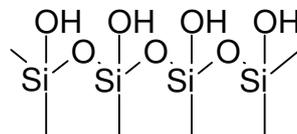


Abb. 3: Skizze einer stationären Phase mit Kieseloberfläche (NP).

Unpolare Materialien werden als Umkehrphasen (RP) bezeichnet. Der Begriff ergibt sich aus der Tatsache, dass hier das Kieselgel durch Aufbringen unpolarer (Alkyl)Gruppen eine unpolare Oberfläche erhält. Die Hydrophobie dieser

Materialien kann über die Größe der Alkylgruppen (C_2 , C_4 , C_8 , C_{18}) gesteuert werden.

3.2.2 Analytische Methoden zur Bestimmung der Phasentrennung

Komplexe Polymere weisen in vielen Fällen eine Mikrophasenbildung auf. Diese ergibt sich aus der Unverträglichkeit von Makromolekülen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Nicht miteinander mischbare Makromoleküle ordnen sich in Mikrodomänen an, die eine Phasenseparation hervorrufen. Mikrophasenbildung wird in der Regel bei Polymerblends und bei Copolymeren mit großer chemischer Uneinheitlichkeit beobachtet.

Bei der analytischen Erfassung der Phasenseparation sind zwei Eigenschaften zu berücksichtigen, zum einen die Domänengröße und zum anderen ihre Größenverteilung. Je nach Domänengröße sind folgende mikroskopische, spektroskopische und thermische Analysemethoden anwendbar.

(1) Mikroskopische Methoden wie die optische Mikroskopie für die Untersuchung großer Domänen, die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) für die Untersuchung submikroskopischer Domänen, die Rasterkraftmikroskopie (AFM) und die Rasterelektronenmikroskopie (REM) für Oberflächenuntersuchungen.

(2) Spektroskopische Methoden, die durch Streuung elektromagnetischer Strahlung Phasentrennungen diagnostizieren können, wie die Klein- und Weitwinkelstreuung, die UV-, IR- und RAMAN-Spektroskopie sowie die Festkörper-NMR.

(3) Thermische Methoden wie die DSC, mit der Phasenseparation anhand unterschiedlicher thermischer Übergänge erkannt werden kann.

3.3 Molekulare Heterogenität von Copolymeren

Copolymere sind Polymere, deren Moleküle aus mehr als einer Monomerart aufgebaut sind. Die Molmasse, die chemische Zusammensetzung und die Molekülarchitektur sind drei Eigenschaften, die die molekulare Struktur eines Copolymers beschreiben. Die Anordnung der unterschiedlichen Monomerbausteine in den Polymerketten hängt von der Reaktivität und dem Molverhältnis der Monomere, den Reaktionsbedingungen und dem Umsatz ab.

Dadurch können Copolymere mit unterschiedlichen Sequenzen (Blockcopolymere, alternierende und statistische Copolymere) und Architekturen (linear, verzweigt, sternförmig, zyklisch) erhalten werden.

Nach der unterschiedlichen Anordnung beim Einbau der Monomere in die Polymerketten sind die Copolymere wie auf der Abbildung 4 unterteilt.

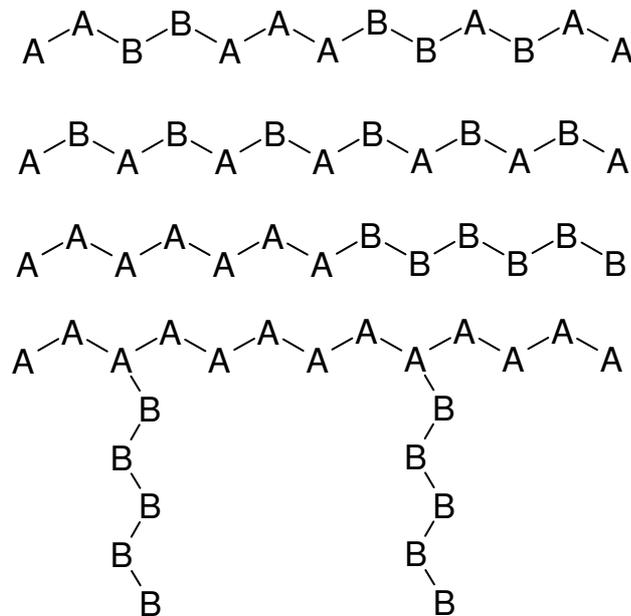


Abb. 4: Von oben nach unten betrachtet: statistisches Copolymer, alternierendes Copolymer, Blockcopolymer und Pfropfcopolymer.

Insbesondere bei statistischen Copolymeren hängt die Zusammensetzung der Polymerketten von der Monomerzusammensetzung, der Monomerreaktivität und dem Umsatz ab. Die Copolymerisationsparameter bestimmen, in welchem Verhältnis die Monomere in die Kette eingebaut werden. Mit dem schnelleren Verbrauch des reaktiveren Monomers nimmt die relative Konzentration des anderen Monomers in der Reaktionsmischung zu. Damit werden in den ersten Stufen der Polymerisation Makromoleküle gebildet, die viel reaktives Monomer enthalten. In den späteren Stufen der Polymerisation wird dann hauptsächlich das (verbliebene) weniger reaktive Monomer eingebaut. Während der gesamten Polymerisationsreaktion erhält man somit unterschiedliche Copolymerzusammensetzungen, die die chemische Heterogenität ergeben.

Um bei Block- und statistischen Copolymeren eine vollständige Zusammensetzung zu beschreiben, sind die mittlere Sequenzlänge l , bzw. die Sequenzverteilung SD ,

erforderlich. Eine derartige Beschreibung kann sehr komplex sein [38-40]. Weiterhin können Ketten gleicher chemischer Zusammensetzung eine unterschiedliche Abfolge der Monomereinheiten entlang der Polymerketten aufweisen.

Aufgrund der unterschiedlichen Lebensdauer der aktiven Kettenenden während der Polymerisation weisen Polymere aus der radikalischen Polymerisation eine relativ breite Molmassenverteilung auf. Demgegenüber weisen die anionisch hergestellten Polymere idealerweise eine sehr enge Molmassenverteilung auf, jedoch nur unter der Voraussetzung, dass kein Abbruch stattfindet und das Kettenwachstum unter gleichbleibenden Bedingungen erfolgt.

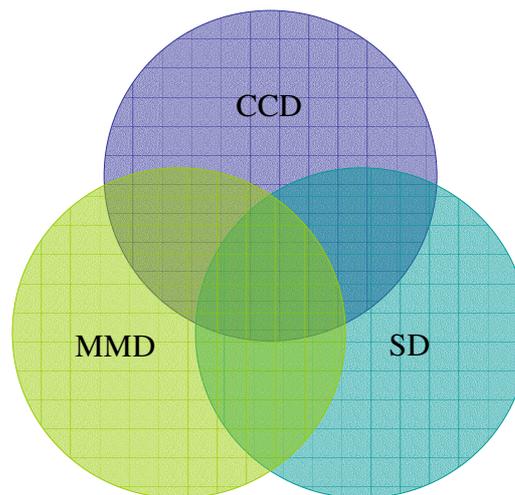


Abb. 5: Schematische Darstellung der molekularen Heterogenität statistischer Copolymere (MMD: Molmassenverteilung, CCD: Verteilung nach der chemischen Zusammensetzung, SD: Sequenzverteilung).

Neben der Molmassenverteilung und der chemischen Heterogenität können Polymere auch verschiedene Molekulararchitekturen aufweisen. So können Makromoleküle u.a. linear, statistisch verzweigt, kammförmig (Pfropfpolymere), sternförmig und zyklisch aufgebaut sein.

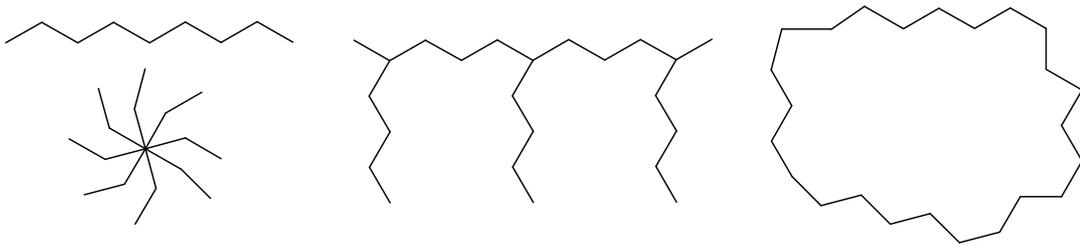


Abb. 6: Unterschiedliche Molekülarchitekturen bei Polymeren.

Weiterhin können unterschiedliche Konfigurationen und Konformationen der Polymerketten sowie unterschiedliche Endgruppen auftreten.

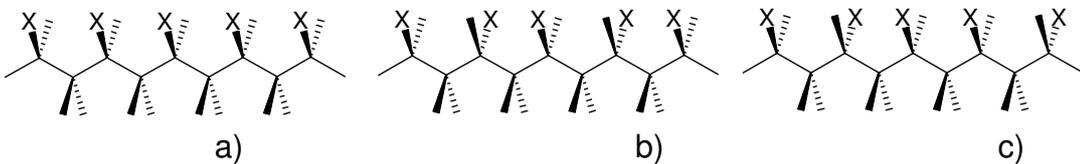


Abb. 7: Taktizität bei linearen Makromolekülen mit seitenständigen Substituenten, isotaktisch (a), syndiotaktisch (b), ataktisch (c).

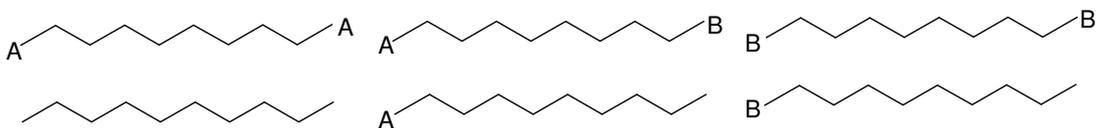


Abb. 8: Endgruppenkombinationen bei linearen Copolymeren.

Da die molekulare Struktur die verschiedenen Eigenschaften eines Copolymers bestimmt, sind die oben genannten Heterogenitäten bei der Charakterisierung eines Copolymers von außerordentlicher Bedeutung.

3.4 Modelle zur Beschreibung der chemischen Heterogenität statistischer Copolymere

Der Zusammenhang zwischen der momentanen Copolymerzusammensetzung und dem Umsatz ergibt sich über die analytische Lösung der Copolymerisationsgleichung von Meyer und Lowry [41].

$$U = 1 - \frac{M_t}{M_0} = 1 - \left(\frac{f_1}{f_1^0} \right)^{\frac{r_2}{(1-r_2)}} \left(\frac{f_2}{f_2^0} \right)^{\frac{r_1}{(1-r_1)}} \left(\frac{f_1^0 - \frac{(1-r_2)}{(2-r_1-r_2)}}{f_1 - \frac{(1-r_2)}{(2-r_1-r_2)}} \right)^{\frac{(1-r_1)r_2}{(1-r_1)(1-r_2)}} \quad (4)$$

Dabei sind M_t und M_0 die Stoffmengen an Monomergemisch zur Zeit t und zu Reaktionsbeginn ($t=0$), f_1 und f_2 die Stoffmengeanteile der Monomere M_1 und M_2 im Monomergemisch zur Zeit t , f_1^0 und f_2^0 Stoffmengenanteile der Monomere M_1 und M_2 im Monomergemisch zu Reaktionsbeginn ($t=0$) und U der Umsatz.

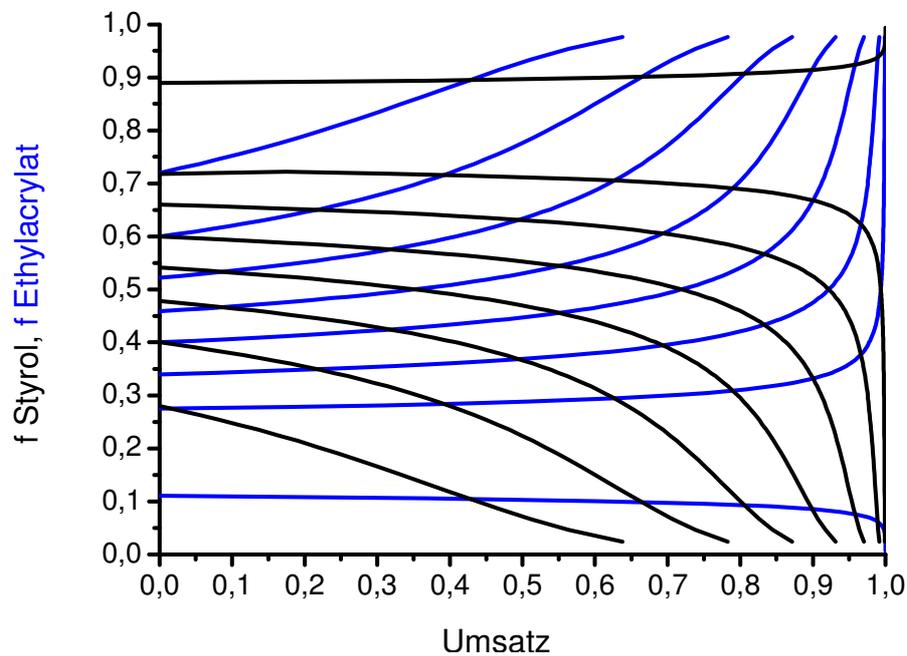


Abb. 9: Berechneter momentaner molarer Anteil von Styrol (schwarz) und Ethylacrylat (blau) in Styrol-Ethylacrylat-Copolymeren in Abhängigkeit vom Umsatz.

Für die Berechnung der momentanen Copolymerzusammensetzung ergeben sich die folgenden Gleichungen [42]:

$$m_1 = \frac{(r_1 a + 1)}{r_1 a + \left(\frac{r_2}{a}\right) + 2}, \quad m_2 = \frac{(r_2 b + 1)}{r_2 b + \left(\frac{r_1}{b}\right) + 2}, \quad (5)$$

wobei $a = \frac{[M_1]}{[M_2]}$, $b = \frac{[M_2]}{[M_1]}$, m_1 der molare Anteil M_1 im Copolymer und r die Copolymerisationsparameter sind.

Für die Berechnung der mittleren Copolymerzusammensetzung \bar{X} bei einem bestimmten Umsatz ergibt sich nach [43]:

$$\bar{X} = \frac{f_1^0 - (1-U)f_1}{U} \quad (6)$$

Die momentane Änderung der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Umsatz vermittelt nur einen unvollständigen Eindruck von der Uneinheitlichkeit der gebildeten Copolymere. Neben der Zusammensetzung der auftretenden Polymerketten muss deren Häufigkeit berücksichtigt werden. Die Häufigkeitsverteilung entspricht der Änderung der Momentanzusammensetzung F_1 des Copolymers in Abhängigkeit vom Umsatz.

$$H(x) = \frac{1}{U_{end}} \left| \frac{dU}{dx} \right| \quad (7)$$

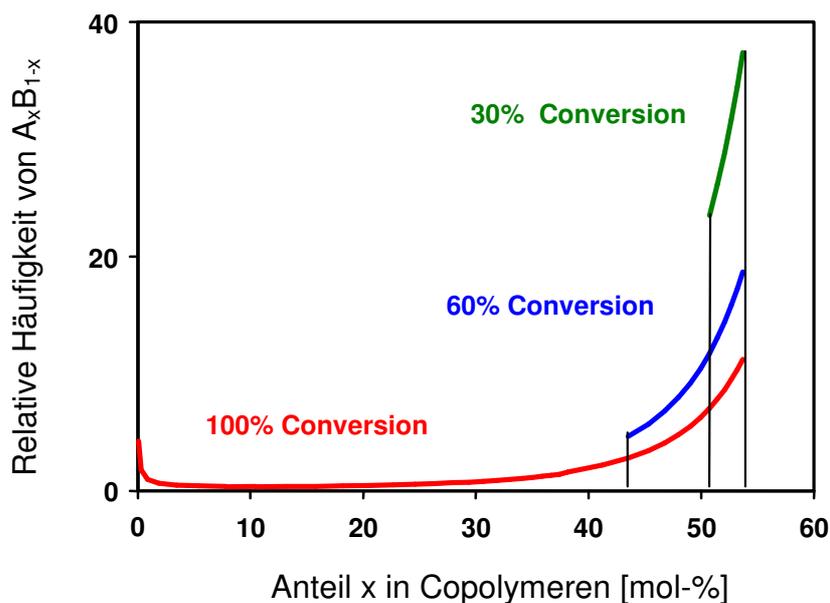


Abb. 10: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der chemischen Uneinheitlichkeit $A_x B_{1-x}$ vom Umsatz.

Bei so genannten inkompatiblen Copolymerisationen [41] erhält man aufgrund der geringen Änderung der Momentanzusammensetzung bei einer großen Umsatzänderung eine bimodale Verteilung [43]. Diese bimodale Häufigkeitsverteilung zeigt die jeweils bevorzugte Homopolymerisation von Monomer 1 und Monomer 2 zu Beginn und zum Ende der Copolymerisation.

3.5 Mischbarkeit von Copolymeren

Die zwei Voraussetzungen für die Mischbarkeit von Polymeren sind eine negative Änderung der Gibbs-Energie der Mischung und eine positive zweite Ableitung der Gibbs-Energie nach dem quadratischen Volumenbruch bei einer bestimmten Temperatur T , einem bestimmten Druck P und dem Volumenanteil ϕ_i der Komponente i .

$$(\Delta G_m)_{T,P,\phi} = (\Delta H_m)_{T,P,\phi} - T(\Delta S_m)_{T,P,\phi} < 0 \quad (8)$$

wobei $\Delta G_m = G_m - (G_i + G_j)$ und $\Delta S_m = \Delta S_m^{Komb} + \Delta S_m^{nKomb}$ sind.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2}\right)_{T,P,\phi_{j \neq i}} > 0 \quad (9)$$

G_m ist die freie Enthalpie der Mischung, G_i und G_j sind die freien Enthalpien der Einzelkomponenten. Die Mischungsenthalpie beschreibt die Wechselwirkungen der Komponenten untereinander. Die Mischungsentropie ΔS_m wird durch die geometrischen Anordnungsmöglichkeiten der Polymerketten in der Mischung bestimmt. Sie kann in einen kombinatorischen Anteil ΔS_m^{Komb} , der die Anordnungsmöglichkeiten berücksichtigt, und einen nicht kombinatorischen Anteil ΔS_m^{nKomb} , der lokale Ordnungszustände berücksichtigt, zerlegt werden. Die kombinatorische Mischungsentropie wurde von Flory [38] und Huggins [39] für Polymerlösungen durch ein Gittermodell beschrieben, das später von Scott [40] und Tompa [44] für Polymermischungen erweitert wurde. Die Gittertheorie betrachtet die molekularen Anordnungsmöglichkeiten der Kettenmoleküle und die

zwischen den Kettenbausteinen herrschenden Wechselwirkungen in einer stark vereinfachten Betrachtung.

Die Mischungsenthalpie ΔH_m ist nach der Gittertheorie durch

$$\Delta H_m = kT\chi_{ij}\phi_i\phi_j \quad (10)$$

gegeben. k ist die Boltzmannkonstante und χ_{ij} ist der Wechselwirkungsparameter zwischen den Komponenten i und j . Hier wird die Anzahl der Konstante gleicher und ungleicher Segmente, sowie die dazugehörige Kontaktenergie bestimmt. Bei χ_{ij} werden nicht nur thermodynamische Größen berücksichtigt, sondern auch nichtkombinatorische entropische Beiträge. Dieser Term hängt von der Konzentration, dem Volumenanteil und der Temperatur ab.

Eine Polymerblend ist dann vollständig mischbar, wenn χ_{ij} kleiner als ein kritischer Grenzwert χ_{ij}^c ist. Die Bedingung ist für endotherme Mischungen mit einer oberen und einer unteren Mischungslücke erfüllt, für exotherme Mischungen nur bei einer oberen Mischungslücke. Wenn man beide Beiträge zusammenfasst, erhält man die folgende Formel:

$$\frac{\Delta G_m}{kVT} = \left(\frac{\phi_i}{V_i} \ln \phi_i + \frac{\phi_j}{V_j} \ln \phi_j \right) + \chi_{ij}\phi_i\phi_j \quad (11)$$

In einer Homopolymermischung stellt ein Polymer das Lösungsmittel für das andere dar. Daher ist die Bewegung der benachbarten Polymermoleküle eingeschränkt und die Entropie ist kleiner als bei der Mischung eines einzigen Polymers in einem Lösungsmittel. Im Gegensatz zu einem Polymer-Lösungsmittel-System verringern sich daher bei einer Mischung von hochmolekularen Polymeren die Anordnungsmöglichkeiten der Ketten extrem. Deshalb kann für ein System mit zwei hochmolekularen Polymeren der entropische Term vernachlässigt werden. Bei Mischungen zweier Copolymere fungiert jede Kette als Lösungsmittel der benachbarten Kette. Daher muss der Wechselwirkungsparameter neu definiert werden:

$$\chi = \sum c_{ij}\chi_{ij} \quad (12)$$

Die Koeffizienten i und j geben alle möglichen Besetzungen zweier benachbarter Gitterzellen wieder. Der Koeffizient c_{ij} hängt von der Zusammensetzung der Copolymerketten ab.

Besteht die Mischung aus zwei Copolymeren A_xB_{1-x} und A_yB_{1-y} , ergibt sich die folgende Veränderung des Wechselwirkungsparameters:

$$\chi = (x - y)^2 \chi_{AB} \quad (13)$$

Bei Filmen aus Polymermischungen muss auch die unterschiedliche Wechselwirkungsfläche σ_i definiert werden, welche den Anteil der tatsächlich zur Wechselwirkung beitragenden Gitteroberflächen angibt. Diese Berücksichtigung wurde von Koningsveld [45] untersucht. Es ergab sich folgendes Ergebnis:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \left[\frac{\phi_i \phi_j \chi_{AB} (1 - \gamma)}{(1 - (x\phi_i \gamma))^2 (1 - (y\phi_j \gamma)) \cdot \left(1 + \frac{\gamma \cdot d_{ij}}{(1 - (x\phi_i \gamma)) \phi_j}\right)} \right] \quad (14)$$

mit $\gamma = 1 - \frac{\sigma_A}{\sigma_B}$ und $d_{ij} = (x\phi_i - y\phi_j)$. Der Faktor γ beschreibt den geometrischen

Unterschied und d_{ij} den Zusammensetzungsunterschied der Copolymere A_xB_{1-x} und A_yB_{1-y} .

Die von Hildebrand/Scott [46] und Burrell/Hansen [47] untersuchten Löslichkeitsparameter, die aus Verdampfungswärmen berechnet wurden, weisen bei der Vorhersage der Phasentrennung extreme Abweichungen von den beobachteten Verhältnissen auf [48]. Der Grund hierfür ist die Nicht-Flüchtigkeit der Polymere.

Eine andere Betrachtung solcher Systeme wurde von Scott [49] beschrieben, bei der die Löslichkeitsparameter der verschiedenen Wiederholungseinheiten im Copolymer betrachtet werden. Wenn man laut Scott ein vollständig umgesetztes Copolymer als ein binäres Copolymer betrachtet, setzt sich dieses Copolymer aus den Mittelwerten der binären Anteile zusammen. Diese binären Anteile werden durch den Bulk-Mittelwert des Copolymers geteilt.

Mitte der sechziger Jahre untersuchte Molau [50] die Mischbarkeit von SAN-Copolymeren bei vollständigem Umsatz. Ein paar Jahre später befassten sich Kollinsky und Market [51] mit der Phasentrennung in Copolymeren. In der Dissertation von Meyer [52] wird bewiesen, dass Phasentrennung im Copolymer erst bei einer bestimmten Breite der chemischen Zusammensetzungsverteilung stattfindet. In den vergangenen Jahren sind weitere Berichte über die Phasentrennung in Copolymeren erschienen [53-61], jedoch gibt es über die Berechnung der Phasentrennung von statistischen Copolymerisaten immer noch keine verlässlichen Informationen.

3.6 High-Throughput-Flüssigchromatographie

Für den Einsatz kombinatorischer Arbeitstechniken im Bereich der Materialforschung ist es neben der schnellen und parallelen Durchführung von Polymerisationsreaktionen notwendig, die erhaltene große Anzahl von Proben ebenso schnell und effektiv zu analysieren. Typischerweise ist der Zeitaufwand für eine flüssigchromatographische Trennung mit ca. 30 min zu hoch.

Eine Verkürzung der Trennzeiten in der Flüssigchromatographie gelingt durch höhere Flussraten, die Verringerung der Länge der chromatographischen Säule und eine Erhöhung der Säulentemperatur. Die Voraussetzung, die High-Throughput-Säulen gegenüber konventionellen Säulen erfüllen müssen, ist eine gute Trennleistung bei hoher Flussrate. Hohe Trennleistungen werden erreicht, wenn die Partikel der stationären Phase möglichst klein sind. Dabei erhöht sich jedoch der Säulengegendruck, weswegen u.U. die Flussrate verringert werden muss. Hier zeigt sich also, dass es in vielen Fällen notwendig sein wird, einen Kompromiss zwischen guter Trennleistung und schnellen Messungen einzugehen. Sowohl bei der SEC [62-65] als auch bei der HPLC [65-66] erfolgen gegenwärtig Neuentwicklungen mit dem Ziel, möglichst gute Trennergebnisse bei geringstem Zeitaufwand zu erbringen [65-67]. So sind HPLC-Systeme in der Entwicklung, die stationäre Phasen mit sehr kleinen Partikeln verwenden (bis zu 1 μm) und daher sehr hohe Säulengegendrücke (2000 bar und mehr) erzeugen. Solche Systeme werden Ultrahigh-Pressure Liquid Chromatography (UHPLC) genannt. Die Anforderungen an die mechanische Stabilität der stationären Phase sind dabei außerordentlich hoch. Der Säulengegendruck kann deutlich reduziert werden,

wenn anstelle von partikulärem Säulenmaterial monolithische stationäre Phasen verwendet werden [68].

Die Trennleistung einer chromatographischen Säule wird durch die Peakkapazität (n) beschrieben. Diese gibt die Anzahl der Peaks an, die innerhalb des Intervalls zwischen dem Lösungsmittelspeak und dem Peak des maximalen Retentionsfaktors k_{\max} , mit einer Auflösung von $R = 1$ voneinander getrennt werden können [69, 70].

$$n = 1 + \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \ln(1 + k_{\max}) \quad (15)$$

N bezeichnet die Zahl der theoretischen Trennstufen und ergibt sich aus der Peakbreite w und der Retentionszeit t_R :

$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{w}\right)^2 \quad (16)$$

Die Form und Breite des chromatographischen Peaks sowie die Effizienz der Trennung werden durch verschiedene Prozesse beeinflusst. Diese Prozesse hängen von der Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase ab. Der Zusammenhang zwischen der linearen Flussrate u und der Trennbodenhöhe wird durch die Van-Deemter-Gleichung beschrieben.

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u = HETP \quad (17)$$

H ist die Bodenhöhe, $HETP$ das Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens, A beschreibt die Eddy-Diffusion, B die Longitudinaldiffusion und C den Stofftransport. Für ein gegebenes chromatographisches System können die Parameter A , B und C als konstant betrachtet werden.

Die Funktion H gegen u zeigt bei einer bestimmten Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase ein Minimum, bei dem die Höhe der theoretischen Böden am kleinsten und damit die Zahl der theoretischen Böden am größten ist. An diesem Minimum weist die Säule die beste Trennleistung auf.

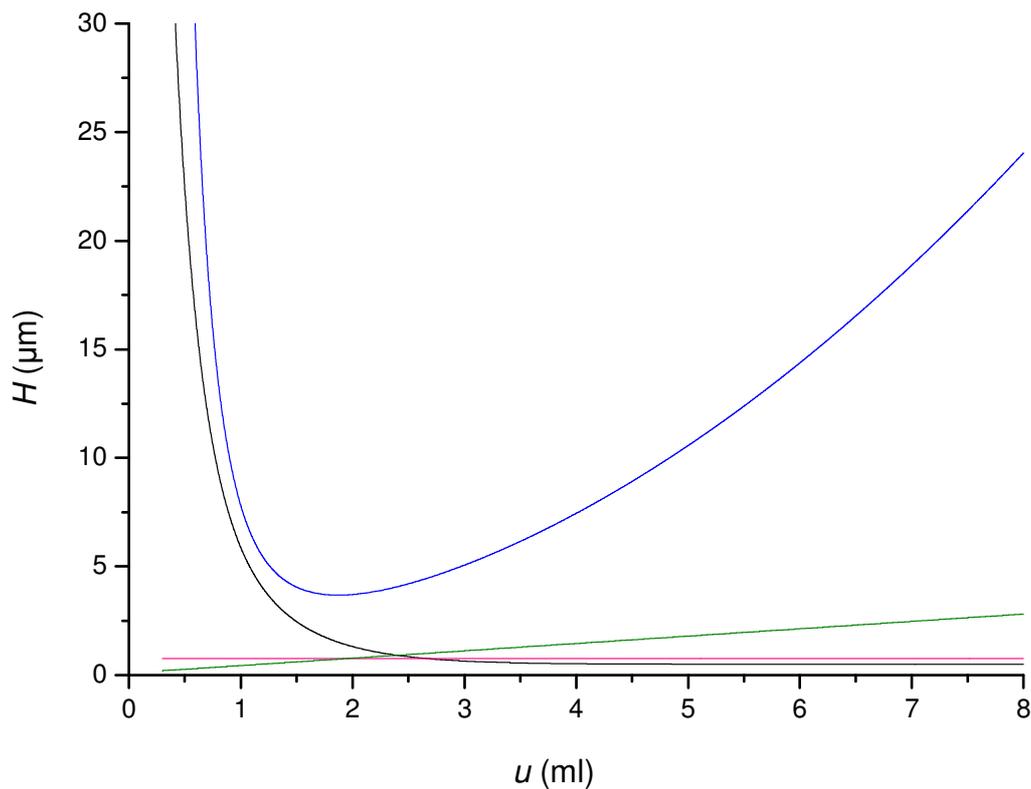


Abb. 11: Van Deemter-Diagramm: Rot *A*, schwarz *B*, grün *C* und blau gesamte *H*.

Auch bei der Verwendung kurzer und schneller Säulen treten die beschriebenen Effekte auf. Für eine Bewertung der Leistungsfähigkeit einer bestimmten stationären Phase unter den Bedingungen des High-Throughput-Screening ist es deshalb wichtig, das van-Deemter-Verhalten für die jeweils interessierende Applikation zu untersuchen. Hier muss vor allen Dingen geklärt werden, ob bei einer deutlichen Erhöhung der Flussrate das erwünschte Trennergebnis überhaupt erzielt werden kann. In der Regel wird man die Flussrate wählen, bei der die gewünschte Trennung gerade noch erreicht wird.

Das Arbeiten mit kleinen Säulen und hohen Flussraten erfordert auch besondere Anforderungen an den zu verwendenden Detektor. Sowohl das Volumen der Detektorzelle als auch die Zeitkonstante des Detektors müssen an die Bedingungen von schnellen Messungen angepasst werden. Bei den üblichen Konzentrationsdetektoren, wie RI- und UV-Detektoren, ist ein Arbeiten bei hohen Flussraten meist problemlos möglich. Hier muss lediglich berücksichtigt werden, dass der Druck in der Detektorzelle wegen der erhöhten Flussraten ansteigt. Beim

Verdampfungslichtstredetektor muss geprüft werden, bis zu welchen Flussraten die Lösungsmittelverdampfung einwandfrei erfolgt. Eine nicht vollständige Verdampfung führt zu Problemen beim Nachweis kleiner Substanzmengen und zu einer instabilen Basislinie.

4. Synthese von statistischen Styrol-Acrylat-Copolymeren

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen chemischer Heterogenität und Phasenseparation bei statistischen Copolymeren. Dies soll durch Einsatz von Methoden der kombinatorischen Polymersynthese und –analytik erfolgen. Dazu gehört die schnelle und parallele Synthese der Copolymere und ihre Analyse mit schnellen chromatographischen und spektroskopischen Verfahren.

Als interessante Polymersysteme wurden Styrol-Butylacrylat- und Styrol-Ethylacrylat-Copolymere (SBA und SEA) ausgewählt. Es war bekannt, dass diese Copolymere bei hohem Umsatz eine erhebliche chemische Heterogenität aufweisen und gegebenenfalls Phasenseparation zeigen.

In verschiedenen Ansätzen sollten durch radikalische Polymerisation in Masse und in Lösung chemisch eng und breit verteilte Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt werden. Chemisch eng verteilte Copolymere werden erhalten, wenn nur bis zu geringen Umsätzen polymerisiert wird. Deshalb wurde eine erste Serie von Polymerisationen mit einer Polymerisationszeit von einer Stunde durchgeführt. Die so erhaltenen chemisch einheitlichen Copolymere sollten als Referenzsubstanzen und für die Entwicklung der chromatographischen Verfahren eingesetzt werden. Für die Herstellung von chemisch breit verteilten Copolymeren wurde eine Polymerisationszeit von 20 Stunden festgelegt [43].

Die Polymerisationen wurden in einer Apparatur der Fa. Polymer Laboratories durchgeführt, siehe Abb. 12. Dabei handelt es sich um einen beheizbaren Laborschüttler, der typischerweise für die Herstellung von Polymerlösungen verwendet wird.



Abb. 12: Aufbau der Syntheseapparatur und verwendete Reaktionsgefäße.

Die Temperaturführung in dieser Apparatur ist sehr präzise und kann stufenlos geregelt werden. Es können gleichzeitig bis zu 28 Polymerisationen durchgeführt werden. Diese erfolgen in Probenfläschchen, die vor Beginn der Polymerisation mit Inertgas gespült werden.

Die Bedingungen der durchgeführten Polymerisationen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die bis zu geringem Umsatz polymerisierten Systeme sind blau dargestellt (Proben 1-11 und 19-24). Hohe Umsätze wurden für die rot gekennzeichneten Systeme (Proben 12-18 und 25-33) angestrebt.

Bei den Massepolymerisationen zeigte sich, dass bei hohem Acrylatanteil in der Reaktionsmischung eine teilweise Vernetzung stattfindet. Durch Verwendung von Toluol als Lösungsmittel konnte diese Vernetzung weitgehend vermieden werden. Die Polymerisationen erfolgten einheitlich ohne Nachdosierung und bei einer Temperatur von 70 °C.

Tab. 1 Monomerkonzentration, Lösungsmittel- und Initiatorkonzentrationen der Reaktionsmischungen zur Synthese von Styrol-Butylacrylat-Copolymeren, Reaktionszeit 1 (Proben 1-11) bzw. 20 Stunden (Proben 12-18), BPO: Benzoylperoxid.

Probe	Butylacrylat (mol%/g)	Styrol (mol%/g)	BPO ($\times 10^{-2}$ mol/l)	Toluol (μ l)	Umsatz
1	0/0	100/0.9	2,5	-	10
2	10/0,09	90/0,8	2,5	-	9
3	20/0.23	80/0.71	2,5	-	8
4	30/0.33	70/0.62	2,5	-	8
5	40/0,42	60/0,53	2,5	-	9
6	50/0.53	50/0.43	2,5	-	8
7	60/0,62	40/0,35	2,5	-	7
8	70/0.72	30/0.25	2,5	-	8
9	80/0.82	20/0.17	2,5	-	9
10	90/0,93	10/0,07	2,5	-	7
11	100	0/0	-	-	-
12	20/0.23	80/0.71	2,5	-	98
13	30/0.33	70/0.62	2.5	-	96
14	40/0.43	60/0.53	2.5	-	97
15	50/0.53	50/0.43	2.2	50	94
16	60/0.63	40/0.34	2.1	100	96
17	70/0.72	30/0.25	2.0	150	93
18	80/0.82	20/0.17	1.9	200	92

Tab. 2 Monomerkonzentrationen, Lösungsmittel- und Initiatorkonzentrationen der Reaktionsmischungen zur Synthese von Styrol-Ethylacrylat-Copolymeren, Reaktionszeit 1 (Proben 19-24) bzw. 20 Stunden (Proben 25-33), AIBN: Azobisisobutyronitril.

Probe	S (mol%/g)	EA (mol%/g)	BPO ($\times 10^{-2}$ mol/l)	AIBN ($\times 10^{-2}$ mol/l)	Toluol (μ l)	Umsatz
19	0/0	100/1.84	-	1,8	200	7
20	20/0.37	80/1.47	1,2	-	-	7
21	40/0.73	60/1.1	1,2	-	-	8
22	60/1.10	40/0.73	1,2	-	-	7
23	80/1.46	20/0.36	1,2	-	-	8
24	100/1.81	0/0	1,2	-	-	9
25	10/0.18	90/1.65	-	1,8	300	83
26	20/0.37	80/1.47	1,2	-	200	88
27	30/0.55	70/1.28	1,2	-	100	91
28	40/0.73	60/1.1	1,2	-	-	96
29	50/0.92	50/0.91	1,2	-	-	95
30	60/1.10	40/0.73	1,2	-	-	94
31	70/1.28	30/0.54	1,2	-	-	96
32	80/1.46	20/0.36	1,2	-	-	94
33	90/1.63	10/0.18	1,2	-	-	98

Mit Hilfe der Parallelisierung und Miniaturisierung der Polymerisationen kann viel Zeit und Geld gespart werden. Derartige Mehrfachsynthesen bei traditioneller Prozedur, ohne Betrachtung der zeitaufwändigeren Vorbereitung von Reaktanden und Lösungsmitteln, würden länger als zwei Wochen in Anspruch nehmen.

Beim Einsatz der Parallelisierung wird weniger als ein Tag benötigt. Außerdem kann bei einer Miniaturisierung im Vergleich zu den konventionellen Synthesen eine Volumenreduzierung von etwa 99% erzielt werden. Dazu kommt die Zeitersparnis aufgrund der schnellen Probenverarbeitung bei einer solchen Miniaturisierung.

5. Bestimmung der Molmassenverteilung der SEA- und SBA-Copolymere

Der wichtigste Parameter zur Beschreibung der Struktur eines Polymeren ist die Molmasse. Synthetische Polymere weisen Molmassenverteilungen auf. Für deren Beschreibung wird in der Regel die mittlere Molmasse (M_n , M_w , M_z) und die Polydispersität $\frac{M_w}{M_n}$ angegeben. Zur Bestimmung mittlerer Molmassen stehen

verschiedene Standardmethoden, u.a. die Lichtstreuung, die Viskosimetrie, osmometrische Methoden, spektroskopische Methoden und die Endgruppentitration zur Verfügung. Diese Methoden liefern jedoch keine Informationen über die Molmassenverteilung eines Polymeren. Derartige Informationen sind in der Regel nur durch fraktionierende Verfahren zugänglich.

Die wesentlichen Methoden zur Fraktionierung von Polymeren nach der Molmasse sind die Größenausschlusschromatographie (SEC) und die analytische Ultrazentrifugation (AUZ). In ausgewählten Fällen kann auch die Massenspektrometrie, insbesondere die MALDI-TOF-Massenspektrometrie für die Bestimmung der Molmassenverteilung genutzt werden. Während AUZ-Experimente in der Regel sehr zeitaufwändig sind und mehrere Stunden erfordern, lässt sich die SEC innerhalb weniger Minuten durchführen.

Für die vorliegenden Untersuchungen war die Erarbeitung einer SEC-Methode erforderlich, die es gestattet, SEC-Experimente innerhalb von 2-3 min durchzuführen. Da die zu entwickelnde Methode im Bereich des High-Throughput-Screening eingesetzt werden sollte, wurde die Molmassenkalibration des Systems mit engverteilten Kalibrationsstandards auf Basis von Polystyrol durchgeführt. Für die vorliegenden Copolymere liefert diese Kalibration nur Relativwerte, die jedoch für einen Vergleich der Proben untereinander ausreichend sind.

Es ist bekannt, dass schnelle SEC-Trennungen mit kurzen Säulen durchgeführt werden können. Eine Verkürzung der Säulenlänge entspricht jedoch einer Verringerung des Volumens der stationären Phase, wodurch sich die Trennleistung verschlechtert. Schnelle Trennungen können aber auch durch eine Umdimensionierung der Säule erreicht werden. Bei gleichem Volumen der stationären Phase können bei kurzen Säulen mit erhöhtem Innendurchmesser wesentlich höhere Flussraten genutzt werden als bei konventionellen SEC-Säulen. Die geringere Säulenlänge führt zu einer Verringerung des Säulengegendrucks.

Damit werden selbst bei sehr hohen Flussraten noch akzeptable Säulendrücke gemessen.

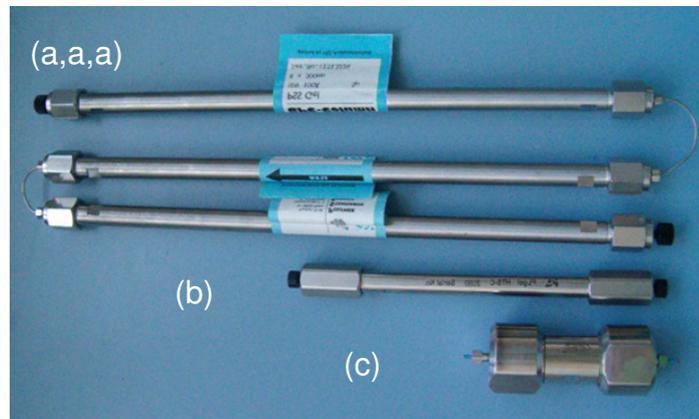


Abb. 13: Vergleich der Dimensionen unterschiedlicher SEC-Säulen.

In Abbildung 13 sind drei verschiedene chromatographische Systeme dargestellt. Von oben nach unten; drei gekoppelte lange Säulen (a,a,a), eine lineare Säule (b) kürzer als (a,a,a) aber etwa mit dem gleichen Durchmesser, und eine noch kürzere lineare Säule (c) dicker als (b und a,a,a).

Bei dem System (a,a,a) addieren sich die Gegendrücke jeder Säule, daher sind höhere Flussraten nicht realisierbar.

Aus diesem Grund sind kürzere Säulen entwickelt worden, die geringere Gegendrücke hervorrufen. Die geringere Auflösung durch die Längenreduzierung wird durch eine Reduzierung der longitudinalen Diffusion und durch den Einsatz anderer stationären Phasen mit kleineren Korngrößen ausgeglichen. Eine Reduzierung der Korngröße ruft eine Zunahme des Gegendrucks hervor, stellt aber mehr Poren pro Volumen zur Verfügung. Daher sind eine gleichzeitige Reduzierung der Korngröße und der Dimension der Säule wertvoll für eine Erhöhung des Probendurchsatzes. Beim letzten System (c) wird ein verändertes Aspekt-Verhältnis (Länge zu Durchmesser) verwendet. Bei der Zunahme des Säulendurchmessers nimmt die longitudinale Diffusion nicht zu, jedoch der Säulengegendruck nimmt ab. Damit sind höhere Flussraten als in (a,a,a) realisierbar.

Neben Veränderungen bei der Trennleistung tritt bei kleinen und kurzen SEC-Säulen das Problem auf, dass die Menge der aufgegebenen Probe reduziert

werden muss. Bei zu hohen Probenkonzentrationen erhält man leicht Überlagerungen der Säule, die sich in Form von Schultern und/oder Verschiebungen der Elutionsvolumina in den Chromatogrammen dokumentieren. Mögliche Lösungen für dieses Problem sind die Probenverdünnung und die Erniedrigung des Injektionsvolumens. In beiden Fällen wird die aufgegebene Substanzmenge reduziert. Dabei wird aber auch die zur Detektion zur Verfügung stehende Substanzmenge reduziert. Es ist also hier notwendig, die Empfindlichkeit des verwendeten Detektorssystems an die Probenmenge anzupassen. Dies ist jedoch bei den typischerweise verwendeten sehr empfindlichen RI-, UV- und ELSD-Detektoren kein Problem.

Bei den vorliegenden SEC-Untersuchungen wurden zwei unterschiedliche Säulentypen verwendet. In beiden Fällen war die stationäre Phase jedoch Poly(styrol-divinylbenzol)-Copolymer (SDV). Für die Analyse der SEA-Copolymere wurde die Säule PL Rapide M linear der Fa. Polymer Laboratories eingesetzt. Die Säulendimensionen betragen hier 150 mm Länge und 7,5 mm Innendurchmesser (150 x 7,5 mm i. D.). Die SEC-Trennung der SBA-Copolymere wurden mit einer linearen SDV-Säule der Fa. PSS GmbH mit Säulendimensionen von 50 x 20 mm i.D. durchgeführt. Die Flussraten wurden den zulässigen Maximaldrücken der Säulen angepasst. Sie betragen im ersten Fall 2 ml/min, während im zweiten Fall 5 ml/min verwendet werden konnten. Ziel der Untersuchungen war es in beiden Fällen, den Zeitbedarf und die Genauigkeit der Messungen im Vergleich zu Messungen mit konventionellen Systemen zu untersuchen.

5.1 SEC-Analyse der Styrol-Ethylacrylat-Copolymere

Wie bereits erwähnt, kann man durch den gezielten Einsatz von neuen stationären Phasen für die High-Throughput-Chromatographie die SEC-Messzeiten signifikant reduzieren. In den letzten Jahren haben Firmen wie PSS GmbH und Polymer Laboratories Säulenmaterialien entwickelt, die in Bezug auf Trennleistung und Robustheit gute Voraussetzungen für den Einsatz im High-Throughput-Screening bieten. Für die Molmassenanalyse der SEA-Copolymere wurde deshalb die Säule PL Rapide M linear von Polymer Laboratories eingesetzt. Diese Säule zeigt gute Trenneigenschaften in einem breiten Molmassenbereich von 2×10^6 g/mol. Die

Säulendimensionen betragen 150 x 7,5 mm i.D. die mittlere Partikelgröße der stationären Phase beträgt 5 μm .

Zur Kalibration des vorliegenden SEC-Systems wurden engverteilte PS-Kalibrationsstandards im Molmassenbereich von 380 bis 579.000 g/mol verwendet. Für eine möglichst schnelle Kalibration wurden jeweils 3-4 Standards unterschiedlicher Molmasse gemischt und zusammen vermessen. Im vorliegenden Fall wurden zwei Kalibriermischungen verwendet. Die Molmassen wurden so gewählt, dass eine weitgehende Basislinientrennung der Standards zu erwarten war. Die Flussrate betrug im vorliegenden Fall 2 ml/min.

Die bei der Kalibration erhaltenen SEC-Chromatogramme sind in Abb. 14 zusammengestellt. Der Zeitbedarf pro Messung betrug 6,5 min. Die komplette Kalibration war damit innerhalb von 13 min beendet. Durch die gewählte Vorgehensweise konnte eine erhebliche Zeiteinsparung erreicht werden. Bei der klassischen SEC werden die Kalibrationsstandards einzeln vermessen. Die Trennzeit beträgt bei Verwendung konventioneller Säulen 30-60 min. Bei einer Kalibration mit 8 Standards würde also der zeitliche Aufwand mindestens 210 min betragen.

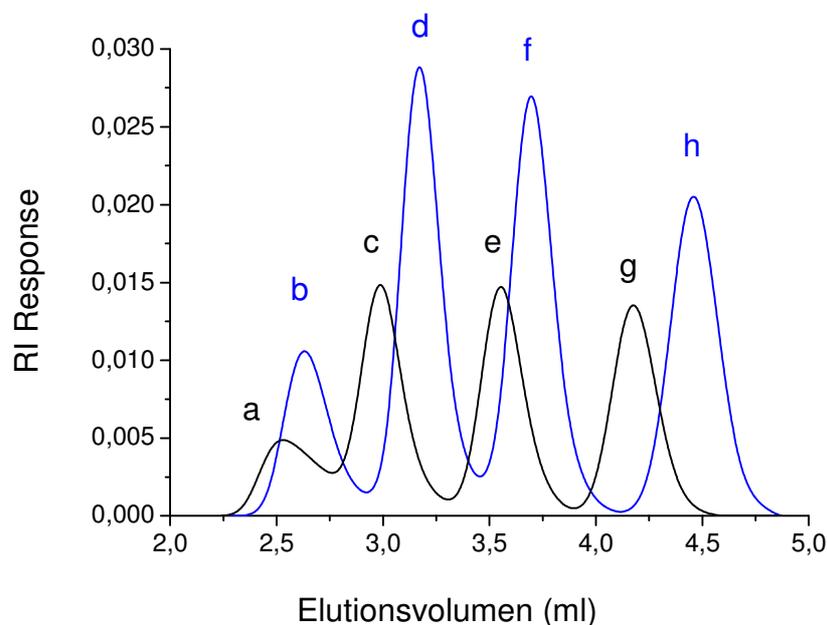


Abb. 14: SEC-Kalibrierung mit zwei Mischungen von PS-Standards; stationäre Phase: PL Rapide M linear, mobile Phase: THF; Detektor: RI, Kalibrierstandards: PS 1.040.000 (a), 659.000 (b), 128.000 (c), 67.500 (e), 8.400 (f), 1.600 (g), 380 g/mol (h).

Zur Überprüfung des chromatographischen Systems in Bezug auf Präzision und Reproduzierbarkeit wurden Mehrfachbestimmungen an SEA-Copolymeren mit geringer chemischer Heterogenität (Proben 19-24) durchgeführt. Es wurden jeweils die Mittelwerte und die Standardabweichungen für M_p , M_w und M_n ermittelt. Abb. 15 zeigt die Darstellung der Mittelwerte und der Standardabweichungen in Form eines Balkendiagramms. Die entsprechenden Werte für M_w und M_n und die Polydispersität M_w/M_n sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

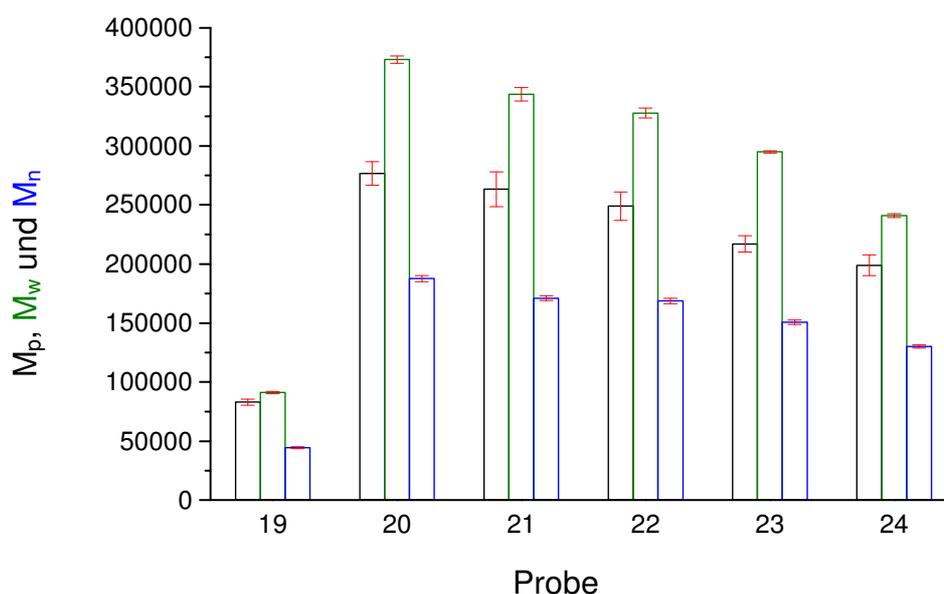


Abb. 15: SEC-Analyse der SEA-Copolymere 19-24, Fehlerbalken für M_p (schwarz), M_w (grün) und M_n (blau). Stationäre Phase: PL Rapide M linear, mobile Phase: THF, Detektor RI, Flussrate: 2 ml/min.

Tab. 3: Mittlere Molmassen, relative Standardabweichungen (RSD) und Polydispersitäten der SEA -Copolymere, Analyse durch High-Throughput-SEC.

Probe	M_w ($\times 10^3$ g/mol)	"RSD" von M_w (%)	M_n ($\times 10^3$ g/mol)	"RSD" von M_n (%)	PDI= M_w/M_n
19	83	4	44	1,1	1,9
20	277	4,1	188	1,2	1,5
21	263	4,7	171	0,1	1,5
22	249	4	169	1	1,5
23	217	0,4	151	1,7	1,4
24	199	2,5	130	0,6	1,5

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen klar, dass das vorliegende chromatographische System in Bezug auf Präzision und Reproduzierbarkeit alle Anforderungen erfüllt. Die relativen Standardabweichungen betragen maximal 5% und sind damit vergleichbar mit Ergebnissen aus konventionellen Messungen.

Mit dem Ziel, möglichst hohe Flussraten für die schnelle SEC zu verwenden, wurde der Einfluss der Flussrate auf die gemessenen Molmassen untersucht. Dafür wurden die SEA-Copolymere mit großer chemischer Heterogenität (Proben 25-33) durch konventionelle SEC und durch High-Throughput-SEC bei Flussraten von 1, 2 und 3 ml/min analysiert. Die gewichtsmittleren Molmassen wurden bestimmt und gegenüber gestellt, siehe Abb. 16.

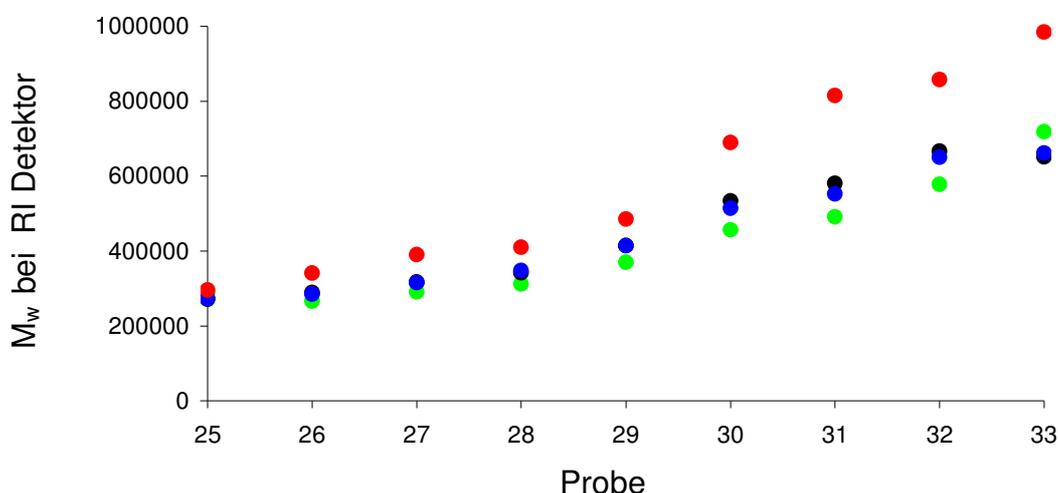


Abb. 16: Molmassen der SEA-Copolymere 25-33, Messung durch High-Throughput-SEC mit verschiedenen Flussraten: 1 ml/min (schwarz), 2 ml/min (blau), 3 ml/min (rot), und durch konventionelle SEC mit einer Flussrate von 1 ml/min (grün).

Für die Durchführung der konventionellen Messungen wurde ein Säulensatz aus drei SDV-Säulen $10^3 + 10^5 + 10^6$ Å, mittlere Partikelgröße 5 µm, Säulendimensionen 300 x 8 mm i.D., der Fa. PSS GmbH verwendet. Die High-Throughput-Messungen wurden auf der bereits erläuterten Anlage durchgeführt.

Abb. 16 zeigt sehr deutlich, dass die Flussrate einen erheblichen Einfluss auf die ermittelten Molmassen hat. Wenn man davon ausgeht, dass die konventionellen Messungen die wahren Molmassen am besten wiedergeben, kann man feststellen, dass bei High-Throughput-Messungen mit Flussraten von 1 und 2 ml/min weitgehend ähnliche Werte erhalten werden.

In diesen Fällen wird eine maximale Abweichung von 13 % gemessen. Demgegenüber beträgt die Abweichung der bei 3 ml/min ermittelten Molmassen bis zu 40 %. Dabei ist interessant, dass die Abweichungen mit zunehmender Molmasse ansteigen. Dies könnte bedeuten, dass die Erhöhung der Flussrate zu einer Behinderung der Diffusion der Makromoleküle in die Poren der stationären Phase führt. Je größer die Makromoleküle sind, desto stärker ist diese Diffusionsbehinderung. Folgerichtig nehmen die Abweichungen mit steigender Molekülgröße zu. Es wurde deshalb für das High-Throughput-SEC-System eine maximale Flussrate von 2 ml/min festgesetzt.

Die mit der High-Throughput-SEC ermittelten Molmassen der SEA-Copolymere mit großer chemischer Heterogenität sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

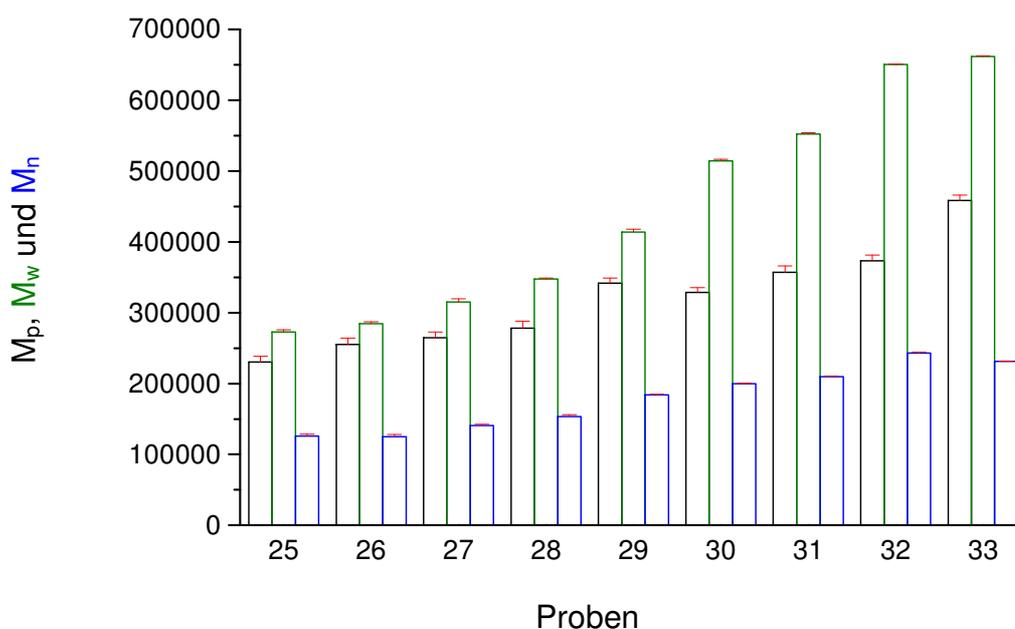


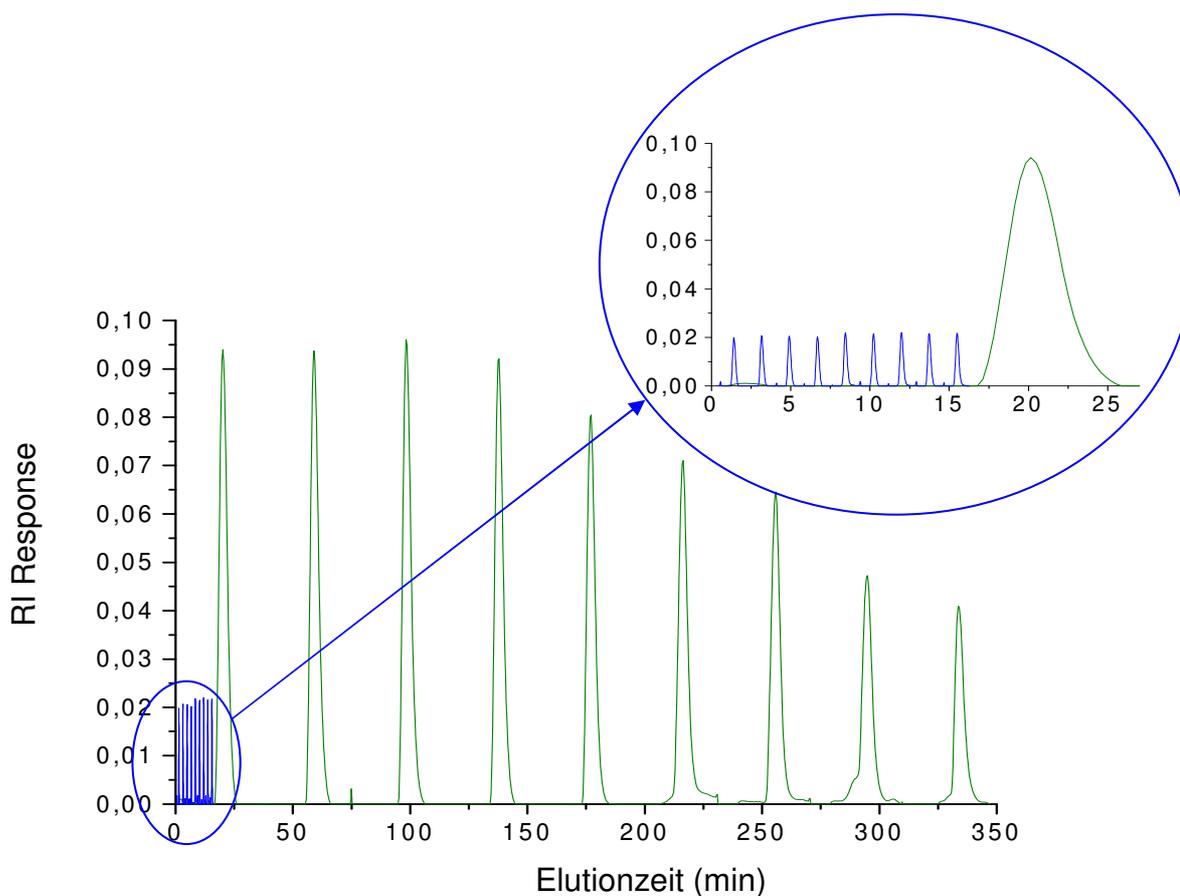
Abb. 17: SEC-Analyse der SEA-Copolymere 25-33, Fehlerbalken für M_p (schwarz), M_w (grün) und M_n (blau), stationäre Phase: PL Rapide M linear, mobile Phase: THF, Detektor: RI, Flussrate: 2 ml/min.

Ein Vergleich der Polydispersitäten für niedrig (Tab. 3) und hoch umgesetzte Copolymere (Tab. 4) zeigt, dass die Polydispersitäten mit steigendem Umsatz zunehmen. Dies ist wahrscheinlich auf den Geleffekt (Trommsdorf-Effekt) zurückzuführen, beim durch die erhöhte Viskosität der Reaktionsmischung Kettenabbruchreaktionen verringert werden.

Tab. 4 Mittlere Molmassen der SEA-Copolymere mit großer chemischer Heterogenität, Analyse durch High-Throughput-SEC.

Probe	M_w ($\times 10^3$ g/mol)	"RSD" von M_w (%)	M_n ($\times 10^3$ g/mol)	"RSD" von M_n (%)	$PDI=M_w/M_n$
25	273	3,2	126	2,6	2,2
26	285	2,7	125	3	2,3
27	315	4,3	141	1,8	2,2
28	348	1,3	153	2,7	2,3
29	414	3,9	184	1,1	2,2
30	515	2	200	0,8	2,6
31	552	1,5	210	0,9	2,6
32	650	0,5	243	1,3	2,7
33	662	0,7	231	0,7	2,9

Das Maximum der relativen Standardabweichungen liegt hier wieder bei unter 5%. Das System funktioniert demzufolge auch bei höheren Molmassen.

**Abb. 18:** Gegenüberstellung des zeitlichen Ablaufs von konventionellen (grün) und High-Throughput-SEC-Messungen (blau).

Ein Vergleich des zeitlichen Verlaufs von konventionellen SEC-Experimenten und von High-Throughput-SEC-Experimenten wird in Abb. 18 gegeben. Während eine Standardmessung ca. 27 min pro Probe in Anspruch nimmt, können bei High-Throughput-Experimenten neun Copolymere innerhalb von 17 min analysiert werden. Das entspricht eine Zeitersparnis von mehr als 90% pro Probe. In Abb. 12 ist zu erkennen, dass eine Einzelmessung ca. 2,5 min in Anspruch nimmt. Infolge dessen würden neun Proben 22,5 min benötigen. Diese Betrachtung gilt bei hohen Molmassen, jedoch sind die Molmassen der untersuchten Copolymere wesentlich niedriger. Daher ist es möglich, nacheinander folgende Injektionen ineinander zu verschachteln, um damit zusätzlich Messzeit zu sparen.

5.2 SEC-Analyse der Styrol-Butylacrylat-Copolymere

Für die Analyse der Styrol-Butylacrylat-Copolymere wurde eine andere Säulengeometrie gewählt. Wie bereits diskutiert, eignen sich kurze und dicke SEC-Säulen für das Arbeiten mit hohen Flussraten. Im vorliegenden Fall wurde eine „High Speed“-Säule der Fa. PSS GmbH verwendet, die Säulendimensionen von 50 x 20 mm i.D. aufweist. Orientierende Experimente zeigten, dass die besten Trennungen mit einer Linearsäule erhalten werden, deren Trennbereich 10^3 bis 3×10^6 g/mol beträgt.

Analog den SEC-Messungen für die SEA-Copolymere wurde auch im vorliegenden Fall eine Kalibrierung mit engverteilten PS-Standards vorgenommen. Für die Vermessung der beiden Polystyrol-Standardmischungen mit Molmassen von 376 bis 579.000 g/mol wurden bei einer Flussrate von 5 ml/min insgesamt 6 min benötigt. Die Elutionszeit pro Mischung betrug 3 min. Damit kann die Kalibration auf der PSS-Säule noch deutlich schneller durchgeführt werden als auf der PL-Säule.

Auch im vorliegenden Fall wurde die Reproduzierbarkeit der SEC-Methode überprüft, indem die SBA-Copolymere mit geringer chemischer Heterogenität jeweils fünfmal vermessen wurden. Die Molmassenverteilungen für diese Proben sind in Abb. 19 dargestellt.

Mit Hilfe der Überlagerung von Injektionen konnten 35 Analysen innerhalb von 105 min durchgeführt werden.

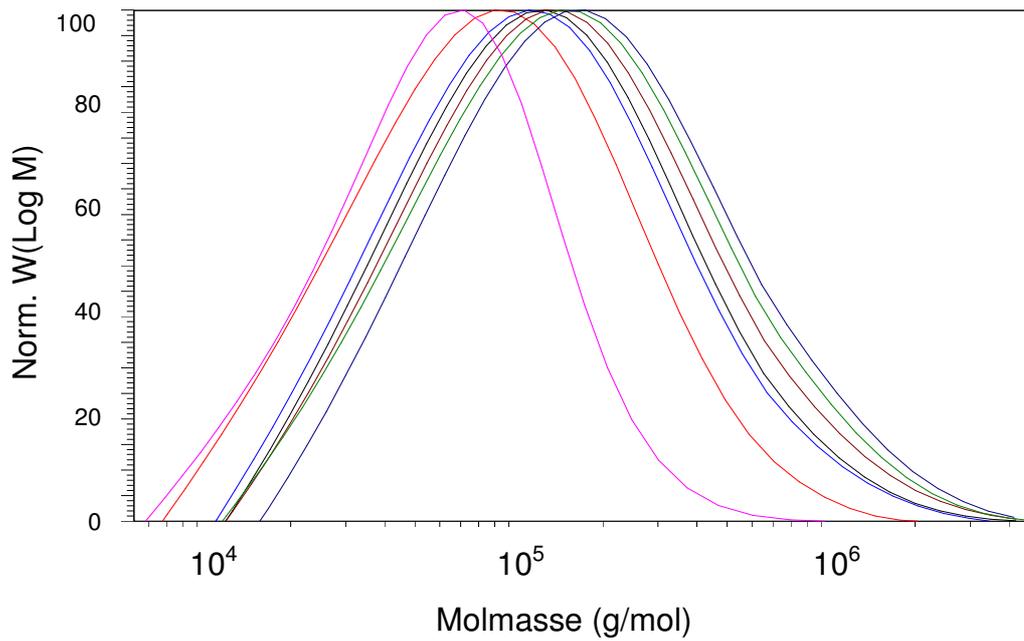


Abb. 19: Molmassenverteilungen von PS, PBA und den SBA-Copolymeren, stationäre Phase: lineare SDV XL 10 μm , mobile Phase: THF, Detektor: RI, Proben: 1 (rot), 3 (blau), 4 (schwarz), 6 (braun), 8 (grün), 9 (dunkel blau), 11 (rosa).

In Abb. 20 sind die mittleren Molmassen und die Streuung der Messwerte für jedes Copolymer dargestellt.

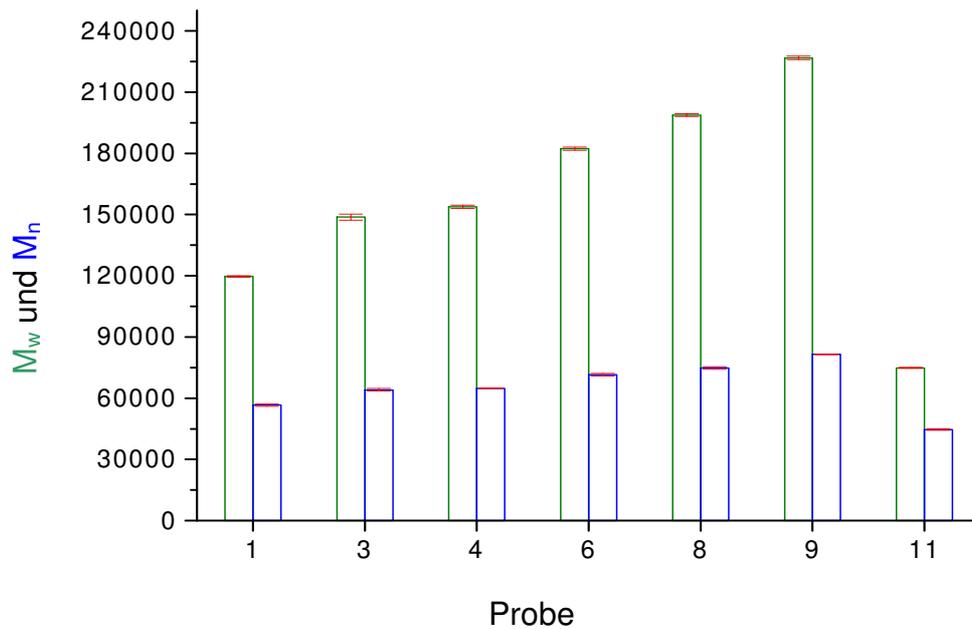


Abb. 20: Mittlere Molmassen M_w (grün) und M_n (blau) und Streuung der Messwerte für die SBA-Copolymere 1, 3, 4, 6, 8, 9 und 11.

Auch im vorliegenden Fall wurde eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der Messungen erhalten. Die relative Standardabweichung beträgt in allen Fällen maximal 1 %, siehe Tabelle 5.

Unter den gleichen Bedingungen wurden Copolymere mit hohen Umsätzen analysiert. Die Molmassenverteilungen und die berechneten Molmassenmittelwerte sind in Abb. 21 und Tabelle 5 zusammengefasst.

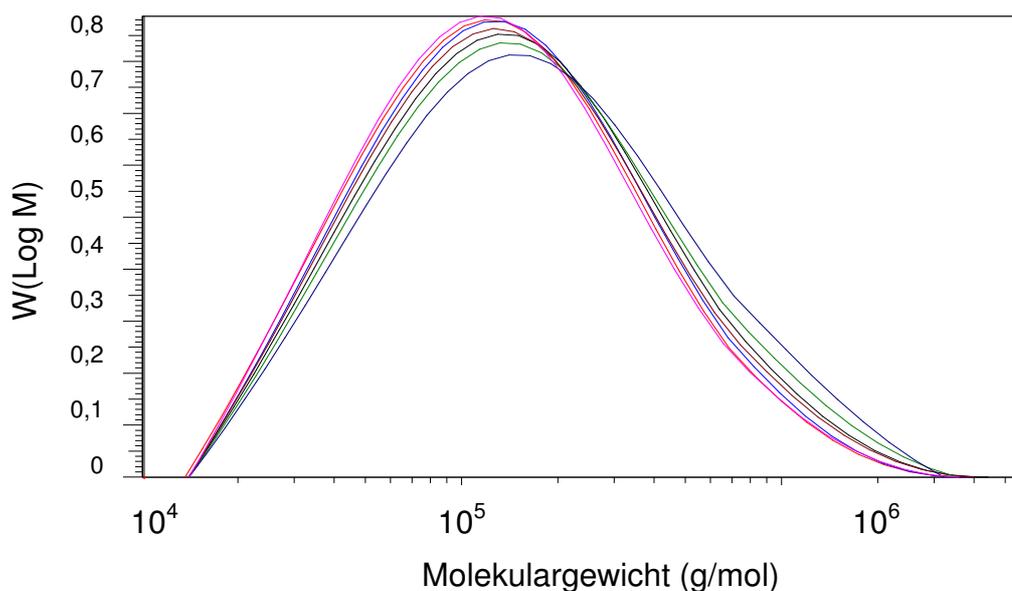


Abb. 21: Molmassenverteilung der SBA-Copolymere 12-18, stationäre Phase: lineare SDV XL 10 μm , mobile Phase: THF, Detektor: RI, Proben: 12 (rot), 13 (blau), 14 (schwarz), 15 (braun), 16 (grün), 17 (dunkel blau), 18 (rosa).

Auch hier ist eine Zunahme der Molmasse und Polydispersität bei höheren Umsätzen zu sehen. Außerdem kann hier bei den in Masse synthetisierten Copolymeren eine Erhöhung der Molmasse und Polydispersität abhängig vom Butylacrylatgehalt festgestellt werden.

Die Messungen sind sehr robust mit einer maximalen relativen Standardabweichung von 1 %.

Im vorliegenden Abschnitt wurden die Vorteile der Verringerung der Dimension einer chromatographischen Säule erklärt. Dank dieser Vorteile und der Wahl linearer stationärer Phasen konnten Hochdurchsatz-Messungen der Molmassenverteilungen innerhalb wenigen Minuten durchgeführt werden.

Die Abweichungen im Vergleich mit einem konventionellen System sind relativ gering. Die Reproduzierbarkeit, dargestellt als relative Standardabweichung, zeigt sehr gute Werte.

Tab. 5: Mittlere Molmassen der SBA-Copolymere mit Angabe der relativen Standardabweichungen der Wiederholungsmessungen, Analyse durch High-Throughput-SEC.

Probe	M_w ($\times 10^3$ g/mol)	"RSD" von M_w (%)	M_n ($\times 10^3$ g/mol)	"RSD" von M_n (%)	$PDI=M_w/M_n$
1	120	0,2	57	1,0	2,1
3	149	0,9	64	1,0	2,3
4	154	0,2	65	0,0	2,4
6	182	0,7	72	0,5	2,5
8	199	0,2	75	0,6	2,7
9	227	0,2	82	0,1	2,8
11	75	0,4	44	1,0	1,7
12	223	-	88	-	2,5
13	230	-	89	-	2,6
14	256	-	93	-	2,8
15	247	-	91	-	2,7
16	276	-	96	-	2,9
17	299	-	101	-	3
18	223	-	86	-	2,6

6. Bestimmung der chemischen Heterogenität der Copolymere durch HPLC

Neben der Molmassenverteilung ist die Verteilung nach der chemischen Zusammensetzung ein wichtiger Parameter der molekularen Heterogenität. Unterschiedliche Monomerreaktivitäten führen dazu, dass Makromoleküle unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung gebildet werden.

Die Fraktionierung nach der chemischen Zusammensetzung wird typischerweise ebenfalls mit flüssigchromatographischen Methoden durchgeführt. Anders als bei der Größenausschlusschromatographie wird der Trenneffekt jedoch nicht durch Wechselwirkungen mit den Poren der stationären Phase hervorgerufen. Vielmehr werden im vorliegenden Fall adsorptive hydrophile oder hydrophobe Wechselwirkungen genutzt. Wird z.B. das polare Kieselgel als stationäre Phase eingesetzt, treten absorptive Wechselwirkungen der polaren Silanolgruppen mit polaren Makromolekülen auf. Je nach Polarität oder Hydrophobie des zu untersuchenden Polymeren werden zur Fraktionierung weniger oder stärker polare stationäre Phasen eingesetzt.

6.1 Vorversuche zur Optimierung der HPLC-Trennung von SBA-Copolymeren

Basierend auf Arbeiten, die von Krämer [43] durchgeführt wurden, sollte die Auftrennung der SBA-Copolymere nach steigendem Butylacrylatanteil erfolgen. Eine derartige Trennung kann erreicht werden, wenn eine polare stationäre Phase wie etwa Kieselgel verwendet wird. Als mobile Phase wird dann eine Mischung aus Methylethylketon (MEK) als gutem Lösungsmittel für Polybutylacrylat und Toluol als gutem Lösungsmittel für Polystyrol verwendet. Bei geringem Anteil von MEK in der mobilen Phase werden die in Toluol gut löslichen Styrol-reichen Copolymerfraktionen eluiert. Mit zunehmendem Anteil an MEK in der mobilen Phase erhöht sich die Löslichkeit der Butylacrylat-reichen Copolymerfraktionen und diese werden von der stationären Phase eluiert.

Für eine Überprüfung dieses gedanklichen Ansatzes wurden zuerst Tests mit einer konventionellen stationären Phase durchgeführt. Dazu wurde poröses Kieselgel vom Typ Nucleosil mit einer mittleren Porengröße von 300 Å und einer mittleren Partikelgröße von 5 µm verwendet. Die Säulendimensionen betragen 250 x 4,6

mm i.D., die Säulentemperatur 10 °C und die Flussrate 1 ml/min. Der verwendete Gradient ist in Tabelle 6 beschrieben.

Tab. 6: Lösungsmittelgradient für die Fraktionierung von SBA-Copolymeren, stationäre Phase: Nucleosil 300 Å, mobile Phase: MEK-Toluol.

Zeit (min)	MEK im Eluenten (Vol.-%)
0	0,6
7	10
8,5	30
10	0,6
25	0,6

Zur Bewertung der Auftrennung wurde eine Modellmischung der SBA-Copolymere 2-10 hergestellt. Diese Copolymere weisen eine geringe chemische Heterogenität auf und sollten daher relativ schmale Peaks eluieren.

Das HPLC-Chromatogramm der Modellmischung ist in Abb. 22 dargestellt.

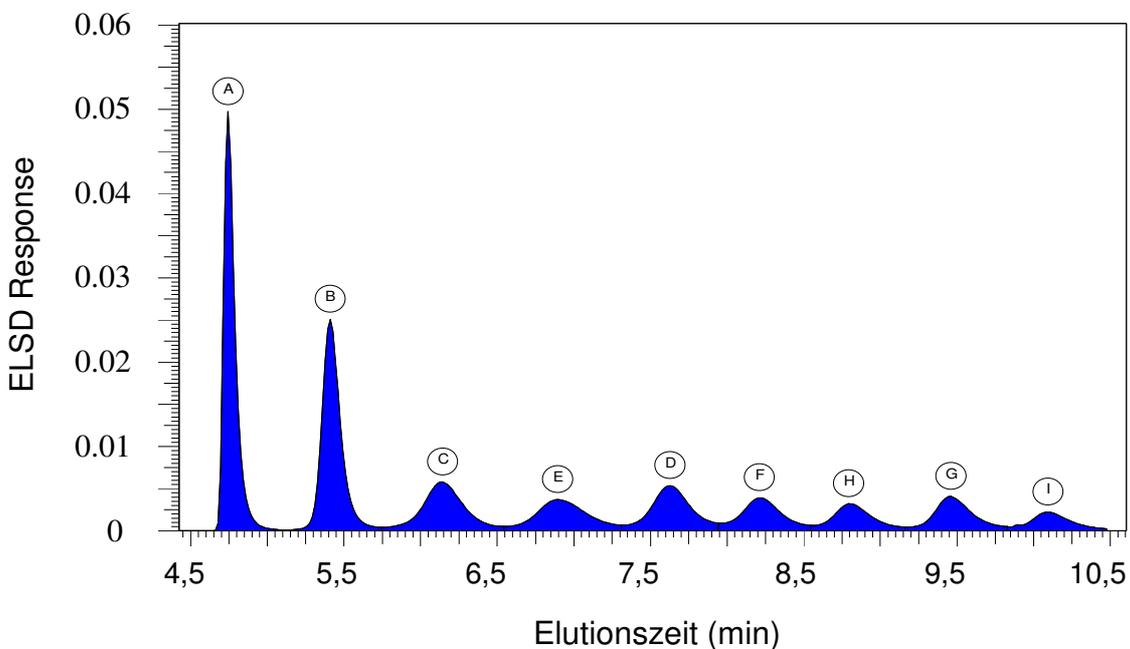


Abb. 22: Gradienten-HPLC einer Modellmischung von neun verschiedenen SBA-Copolymeren, Probe 2 entspricht den Peak A, 3 B, 4 C, 5 E, 6 D, 7 F, 8 H, 9 G, 10 I.

Erwartungsgemäß werden schmale, gut voneinander getrennte Copolymerpeaks erhalten. Auch die Elutionsreihenfolge der Copolymeren entspricht den Erwartungen.

Die vorliegende HPLC-Methode zur Auftrennung von SBA-Copolymeren gestattet es, auch unbekannte SBA-Proben nach der chemischen Zusammensetzung aufzutrennen. Für die genaue Bestimmung der jeweiligen Zusammensetzung ist es aber erst einmal erforderlich, einen Zusammenhang zwischen dem Elutionsvolumen und dem Styrol- bzw. Butylacrylatanteil im Copolymeren herzustellen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Styrol- bzw. Butylacrylatanteil aus FTIR-Spektren zu bestimmen, die direkt für die jeweiligen HPLC-Fractionen erhalten werden.

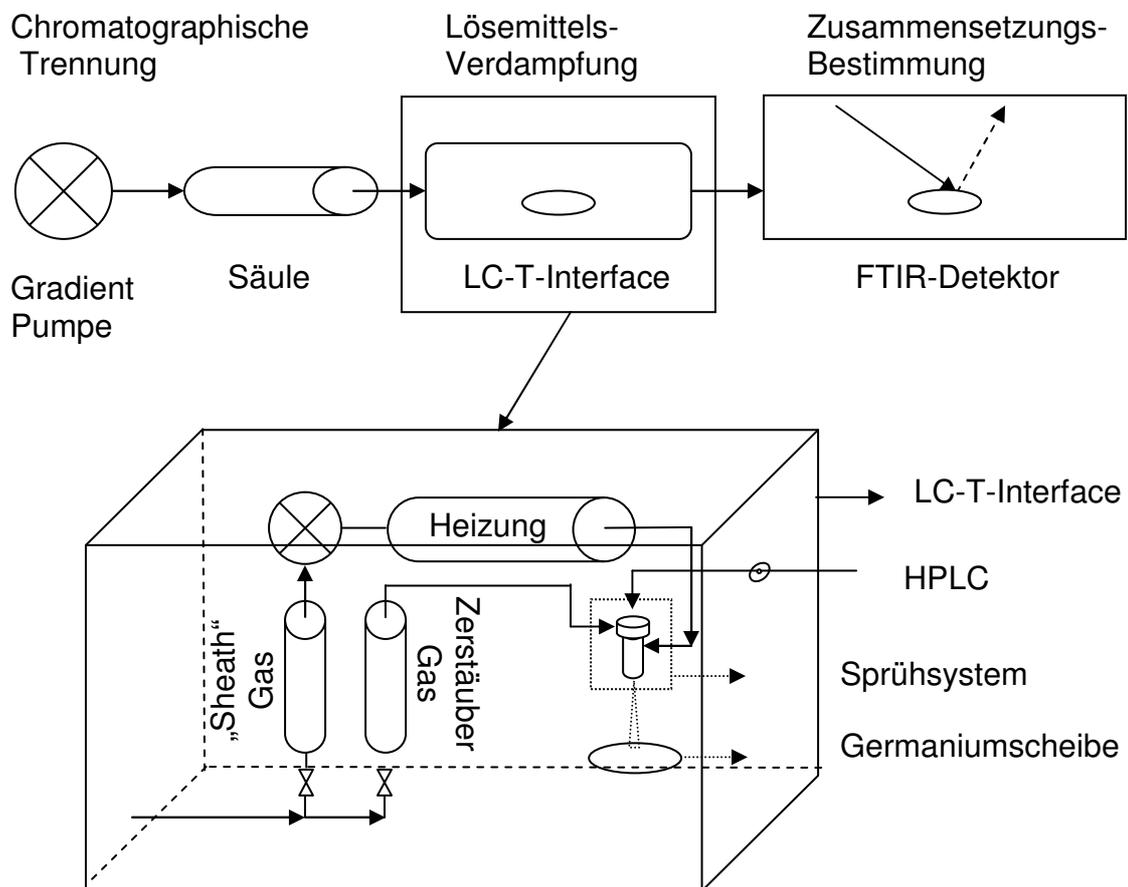


Abb. 23: Schematischer Aufbau der Kopplung HPLC-FTIR über das LC-Transform-Interface.

Eine direkte Kopplung der HPLC-Trennung mit der FTIR-Analyse kann über das sog. LC-Transform-Interface erfolgen, siehe Abb. 23. Bei diesem Interface wird das Eluat aus der HPLC-Trennung über eine beheizte Düse auf eine rotierende

Germaniumscheibe aufgesprüht. Die mobile Phase verdunstet und die Polymerfraktionen scheiden sich als dünner Film ab, siehe Abb. 24.

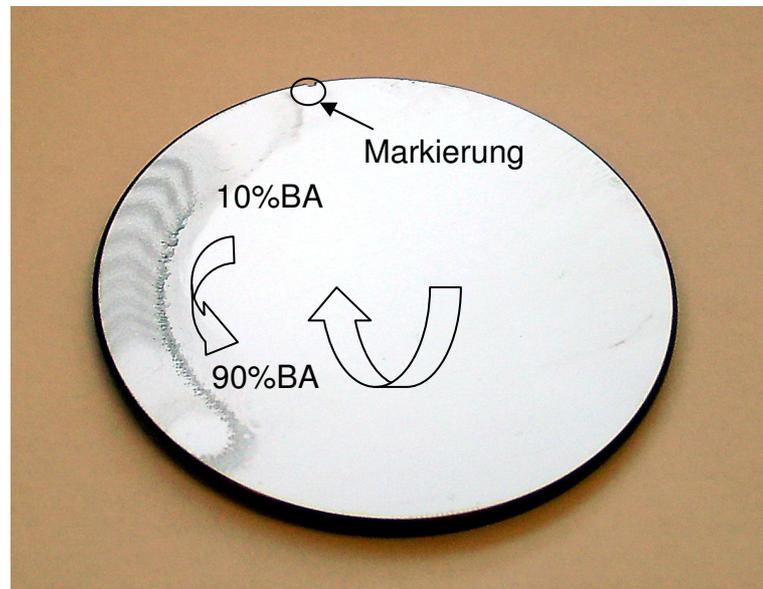


Abb. 24: Germaniumscheibe nach Auftragung der Copolymerfraktionen, die durch HPLC-Trennung erhalten wurden.

Nach Auftragung aller Fraktionen wird die Scheibe in einem FTIR-Spektrometer abgerastert.

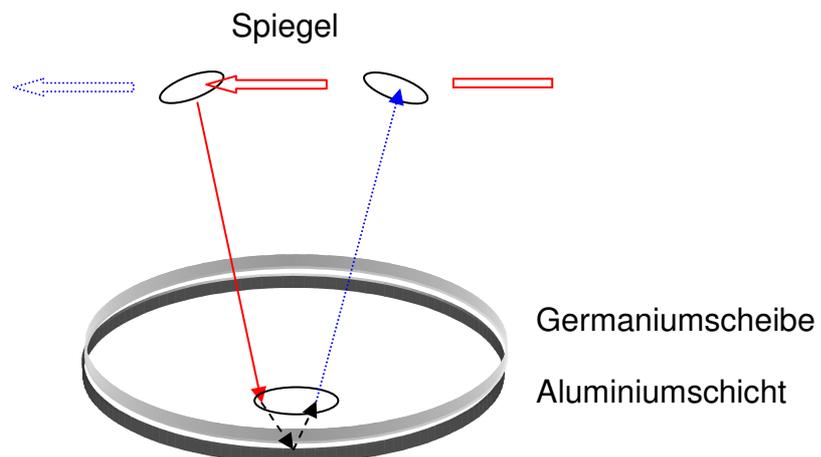


Abb. 25: Schematische Darstellung der FTIR-Messung an der Germaniumscheibe.

Die so generierten FTIR-Spektren jeder Fraktion können dann bezüglich der Intensität der Styrol- und Butylacrylatbanden ausgewertet werden und ergeben die chemische Zusammensetzung jeder HPLC-Fraktion.

Bei den FTIR-Messungen auf der Germaniumscheibe durchdringt die IR-Strahlung die Polymerschicht und die IR-durchlässige Germaniumscheibe. An der Unterseite der Scheibe wird die Strahlung von einer Aluminiumschicht reflektiert, so dass die Strahlung ein zweites Mal durch das Copolymer dringt.

Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Copolymere also des Styrol/Butylacrylat-Verhältnisses wurden die Absorptionsbanden bei 700 cm^{-1} für Polystyrol (I_{PS}) und bei 1727 cm^{-1} für Polybutylacrylat (I_{PBA}) ausgewertet.

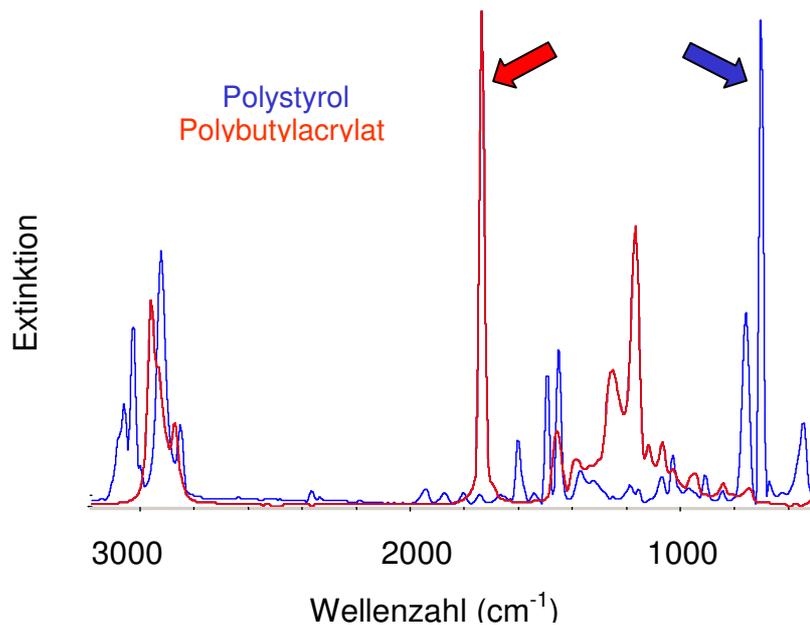


Abb. 26: FTIR-Spektren von Polystyrol und Polybutylacrylat und charakteristische Adsorptionsbanden.

Der Zusammenhang zwischen dem Bandenverhältnis und der wahren Copolymerzusammensetzung erfolgte über eine Kalibration mit PBA-PS-Mischungen. Dazu wurden Mischungen mit 10, 20, 30,...90 Gew.-% PBA hergestellt und zusammen mit den Homopolymeren PS und PBA auf eine Germaniumscheibe aufgetropft. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurden FTIR-Spektren aufgenommen und die PBA/PS-Bandenverhältnisse der verschiedenen Proben bestimmt. Diese wurden gegen den PBA-Anteil in den Mischungen aufgetragen. Die auf diese Weise erhaltene Kalibrationskurve ist in Abb. 27 dargestellt.

Nach der Erstellung der Kalibrationskurve wurde die Bruttozusammensetzung der Copolymere durch Analyse der FTIR-Spektren ermittelt, die von der Germaniumscheibe in Abb. 24 aufgenommen wurden.

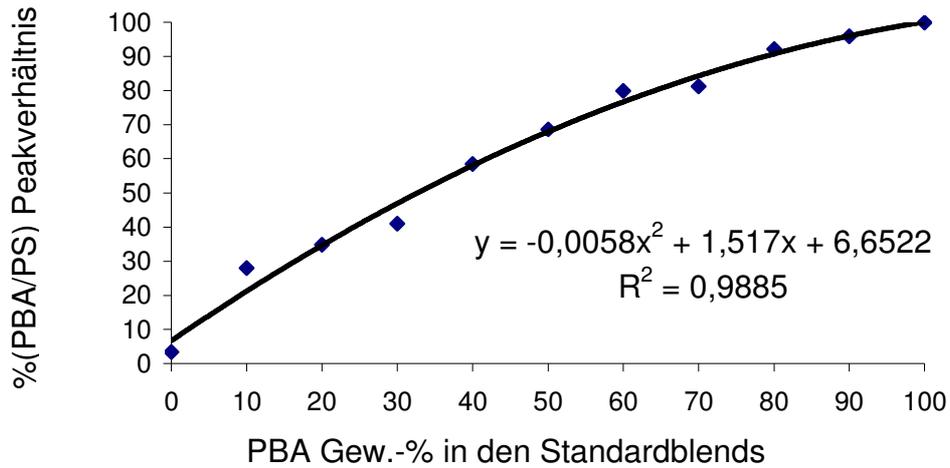


Abb. 27: FTIR-Kalibrierungskurve zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der SBA-Copolymere.

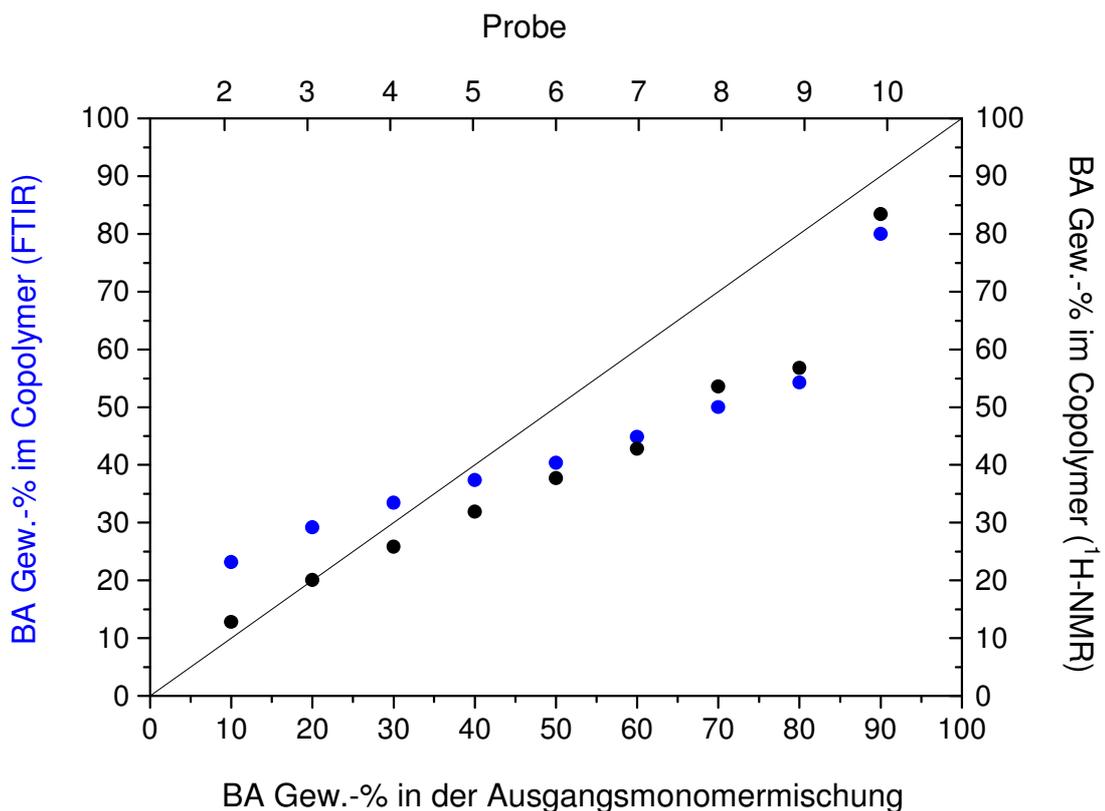


Abb. 28: Butylacrylat-Gehalt der Copolymere ermittelt durch FTIR- (blau) und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (rot).

Der Butylacrylat-Gehalt der Copolymere wurde aus dem FTIR-Bandenverhältnis über die Kalibrationskurve in Abb. 27 ermittelt und gegen den Butylacrylat-Gehalt in der Monomermischung aufgetragen. Zum Vergleich wurden die

Copolymerzusammensetzungen auch durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt und mit den FTIR-Daten verglichen, siehe Abb 28. Die erhaltene Übereinstimmung war ausreichend für die weiteren Untersuchungen und entspricht den Anforderungen eines schnellen Polymerscreenings.

Tab. 7: Copolymerzusammensetzung ermittelt durch $^1\text{H-NMR}$ und FTIR.

Probe	BA-Gehalt ($^1\text{H-NMR}$)	BA-Gehalt (FTIR)
2	12,8	23,2
3	20,1	29,2
4	25,8	33,4
5	31,9	37,4
6	37,7	40,4
7	42,8	44,9
8	53,6	50,0
9	56,8	54,3
10	83,4	80

6.2 Schnelle HPLC-Trennungen von SBA-Copolymeren

Wie für den konventionellen Versuchsaufbau gezeigt wurde, liefert die Gradienten-HPLC eine saubere Auftrennung der Copolymere nach der chemischen Zusammensetzung. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit Arbeiten von Glöckner [25], der gezeigt hat, dass die HPLC unter geeigneten Bedingungen relativ streng nach der chemischen Zusammensetzung und wenig abhängig von der Molmasse trennt. Bei einer Flussrate von 1 ml/min nehmen solche Trennungen etwa 20 min in Anspruch. Um den Zeitaufwand der Trennungen drastisch zu senken, wurde in der vorliegenden Arbeit ein neues Trennsystem entwickelt. Dabei wurde eine neue sehr kurze Säule eingesetzt, die als stationäre Phase ebenfalls Kieselgel enthielt, siehe den Größenvergleich mit der konventionellen Säule in Abb. 29.

Die High-Throughput-Säule (Kieselgel Luna) der Fa. Phenomenex weist Dimensionen von 30 x 4,6 mm i.D. und eine mittlere Partikelgröße der stationären Phase von 3 μm auf.



Abb. 29: Größenvergleich der High-Throughput-HPLC-Säule mit einer konventionellen Säule.

Das Volumen der stationären Phase ist also deutlich geringer als bei der konventionellen Säule. Damit war zu erwarten, dass die Trennleistung abnimmt. Andererseits ist die Partikelgröße der stationären Phase deutlich kleiner ($3\ \mu\text{m}$ anstelle von $5\ \mu\text{m}$), wodurch die Trennleistung gesteigert werden sollte. Die maximale Flussrate für diese Säule beträgt $2\ \text{ml}/\text{min}$.

Ein erster Test ergab, dass das Gradientenprogramm des konventionellen Verfahrens für die High-Throughput-Chromatographie keine ausreichende Auftrennung der Copolymere liefert. Insbesondere für Polystyrol-reiche Copolymere wurde keine ausreichende Retention erhalten. Es wurde daher ein neues Gradientenprogramm entwickelt, mit dem Polystyrol ebenfalls auf der stationären Phase adsorbiert wird. Die Gradientenführung für die nachfolgenden Trennungen ist in Tabelle 8 dargestellt.

Tab. 8: Lösungsmittelgradient für die Fraktionierung von SBA-Copolymeren, stationäre Phase: Kieselgel Luna, mobile Phase: Hexan-Toluol-MEK, chromatographische Einstellungen: T_D (Dwell) = $1,47\ \text{ml}$, $T_0 = 0,94\ \text{ml}$.

Zeit (min)	Hexan (%)	Toluol (%)	MEK (%)
0	60	40	0
0,15	33	60	7
0,60	45	40	15
1,5	20	40	40
1,75	100	0	0
2,25	100	0	0

Die gute Auftrennung der chemischen eng verteilten Copolymere nach der chemischen Zusammensetzung ist anhand von Copolymermischungen in Abb. 30

dargestellt. Die Chromatogramme zeigen, dass in allen Fällen schmale und einheitliche Elutionspeaks erhalten werden.

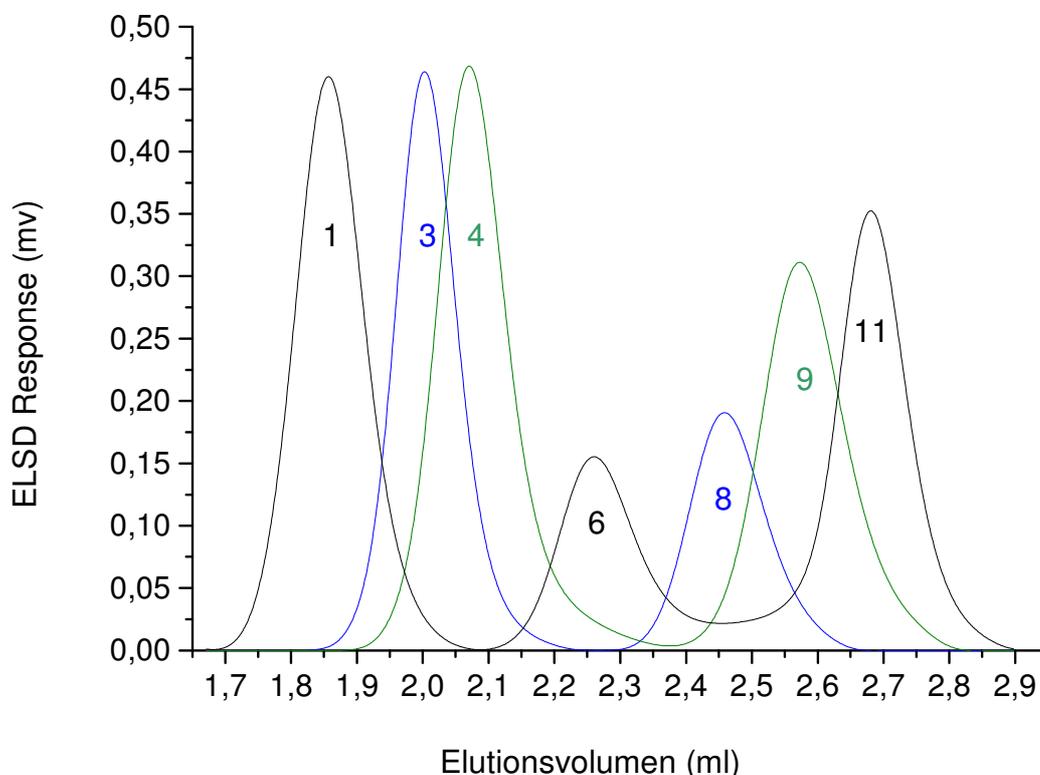


Abb. 30: Gradient-HPLC der SBA-Copolymere 1, 3, 4, 6, 8, 9 und 11, es wurden jeweils 2-3 Copolymere miteinander gemischt, stationäre Phase: Kieselgel Luna, mobile Phase: Hexan-Toluol-MEK; Detektor: ELSD. Blend 1 (schwarz): Proben 1+6+11; Blend 2 (Blau): Proben 3+8; Blend 3 (grün): Proben 4+9.

Die Trennungen wurden bei einer Flussrate von 2 ml/min und einer Säulentemperatur von 40 °C durchgeführt. Bei dieser Flussrate wurden weniger als 1,5 min pro Messung benötigt. Die Analyse der drei Blends einschließlich zweier Rekonditionierungen der Säule nahm weniger als 8 min in Anspruch. Im Vergleich zu konventionellen Trennungen wurde damit eine Zeitersparnis von mehr als 90% erreicht.

Die Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Methode erfolgte dadurch, dass jedes Blend fünfmal gemessen wurde. Der Vergleich der Messungen wurde anhand der Elutionsvolumina im Maximum der Peaks durchgeführt. Wie man in Abb. 31 sieht, ist die Reproduzierbarkeit der Methode sehr gut.

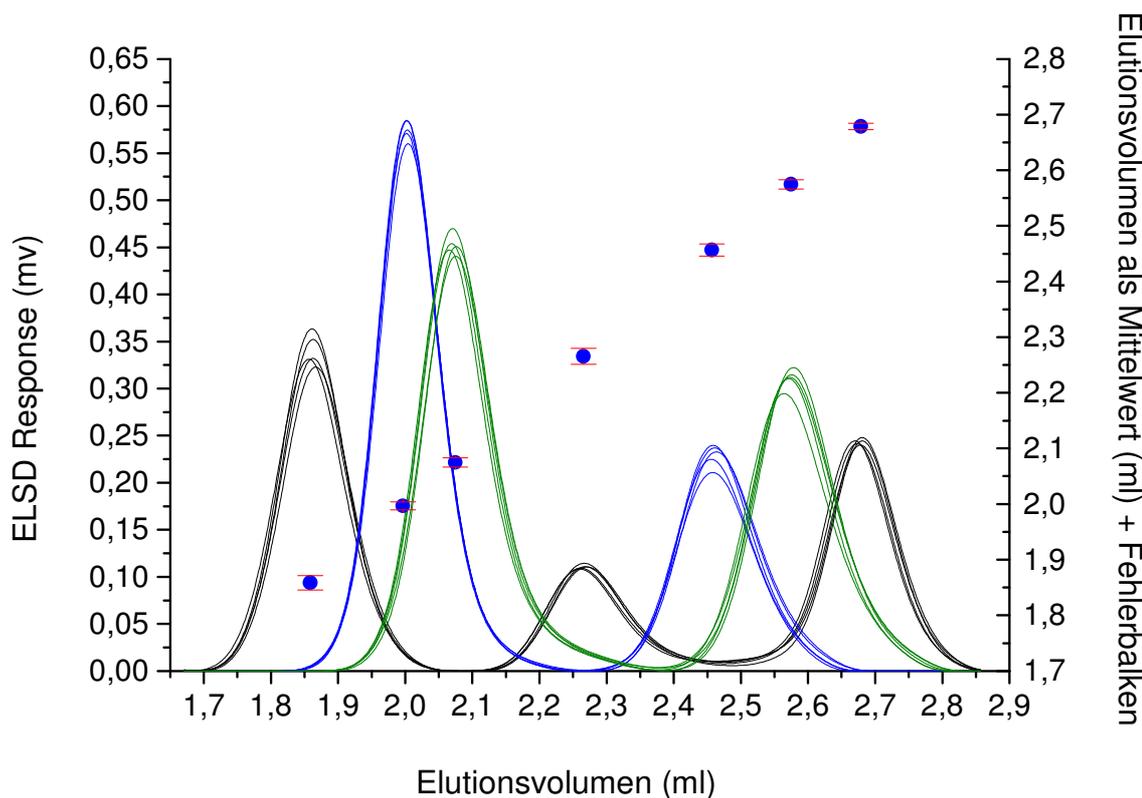


Abb. 31: Mehrfache HPLC-Trennung der SBA-Copolymer-Blends, experimentelle Bedingungen und Zusammensetzung der Blends siehe Abb. 30.

6.2.1 Schnelle Bestimmung der Zusammensetzung von chemisch engverteilten SBA-Copolymeren

Wie bereits für die konventionellen Messungen beschrieben, kann die chemische Zusammensetzung der SBA-Copolymere sehr präzise durch FTIR-Spektroskopie bestimmt werden. Die Kopplung der chromatographischen Trennung mit der FTIR erfolgt über das bereits beschriebene LC-Transform-Interface [71-73].

In einem ersten Schritt war zu prüfen, ob das Interface in der Lage ist, die mobile Phase bei einer Flussrate von 2 ml/min ausreichend schnell zu verdampfen. Dies gelang bei einer Verdampfungstemperatur von 120 °C und einem Inertgasdruck von 4 bar. Um die Reproduzierbarkeit zu testen, wurde jedes Copolymer dreifach aufgetragen. Die an unterschiedlichen Positionen abgeschiedenen Copolymere sind jeweils gut voneinander zu unterscheiden, siehe Abb. 32.

Nach dem Auftragen der Proben wurde die Germaniumscheibe im FTIR-Modul des LC-Transform-Interface positioniert und abgerastert. In einem ersten Schritt wurde der Background gemessen. Diese Messung wurde gefolgt von den Messungen der SBA-Copolymere. Mit nur einer Messung pro Copolymer und einem Scan pro

Messung bei einer spektralen Auflösung von 8 cm^{-1} konnte die gesamte Messung des Backgrounds und der sieben Copolymerproben innerhalb von sechs Minuten durchgeführt werden. Die drei Wiederholungsmessungen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden dementsprechend innerhalb von 18 min durchgeführt. Unter denselben Bedingungen wäre der Zeitaufwand bei konventionellen Messungen ca. 3 Stunden gewesen. Die Auswertung der Spektren wurde mit dem Programm Omnic 5.2a durchgeführt.

Die Kalibration der Bandenverhältnisse wurde, wie bereits beschrieben, über die Messung von PS/PBA-Blends unterschiedlicher Zusammensetzung vorgenommen. Die entsprechende Kalibrationskurve der Bandenverhältnisse gegen den Anteil von PBA in der Probe ist in Abb. 33 dargestellt.



Abb. 32: Germaniumscheibe mit den aufgetragenen SBA-Copolymeren.

Dies Kalibrationskurve wurde verwendet, um den Butylacrylat-Gehalt der Copolymere zu bestimmen. Abb. 34 zeigt die Auftragung des Butylacrylat-Gehaltes für die Copolymere. Die Auswertung erfolgte für jeweils drei Reproduzierbarkeitsmessungen. Die Fehlerbalken in Abb. 34 zeigen klar, dass die Reproduzierbarkeit der durchgeführten Untersuchungen sehr gut ist. Bei diesen Messungen beträgt der Fehler maximal 10 %. Zur Absicherung dieser Ergebnisse wurden die Proben auch durch off-line-FTIR Spektroskopie und $^1\text{H-NMR}$ -Messungen analysiert.

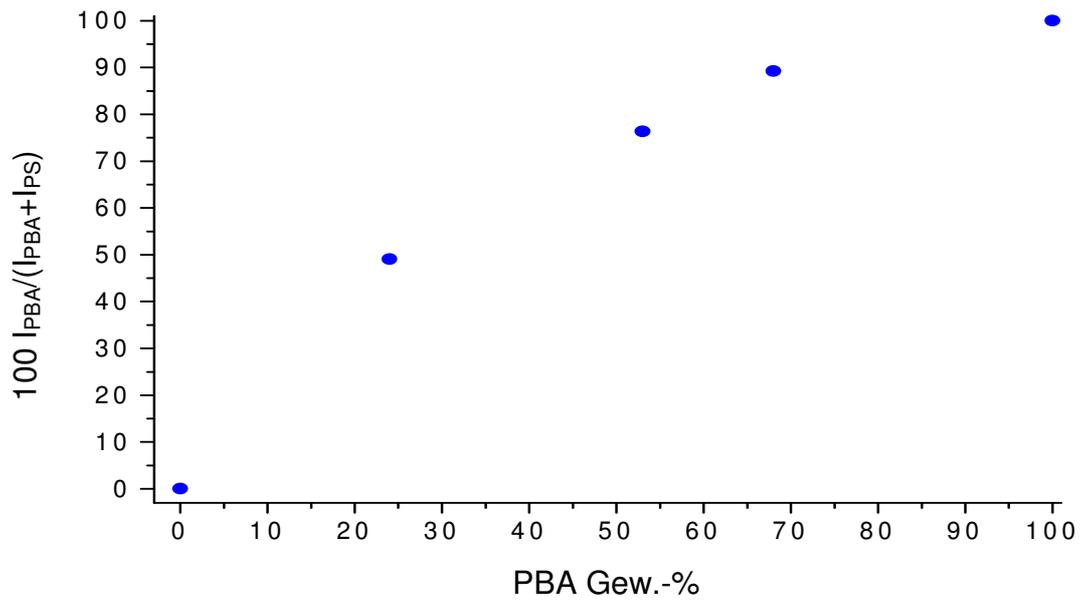


Abb. 33: Kalibrationskurve für die FTIR-Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von SBA-Copolymeren.

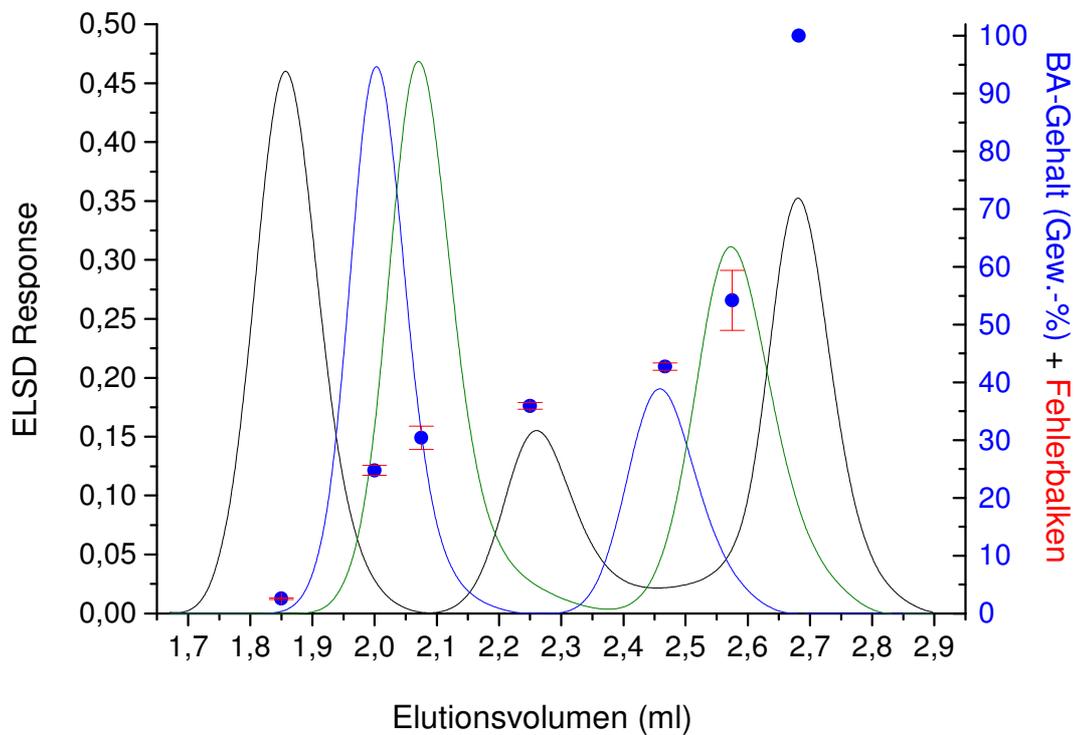


Abb. 34: Mehrfache HPLC-Trennungen der SBA-Copolymere und Analyse des BA-Gehalts mittels FTIR, experimentelle Bedingungen und Zuordnung der Peaks siehe Abb 30, die Streuung der Werte ist als Fehlerbalken dargestellt.

Die gute Übereinstimmung dieser Ergebnisse mit den on-line-FTIR-Messungen ist in Abb. 35 dargestellt.

Die ^1H -NMR Messungen wurden in deuteriertem Chloroform durchgeführt. Für die Bestimmung der Copolymerzusammensetzungen wurden die Signale der aromatischen Protonen (Styrol) und der $-\text{CH}_2\text{O}-$ Protonen (Butylacrylat) verwendet [74]. Wie man in Abb. 35 sieht, sind die gemessenen Abweichungen relativ klein. Der maximale Fehler beträgt 9%.

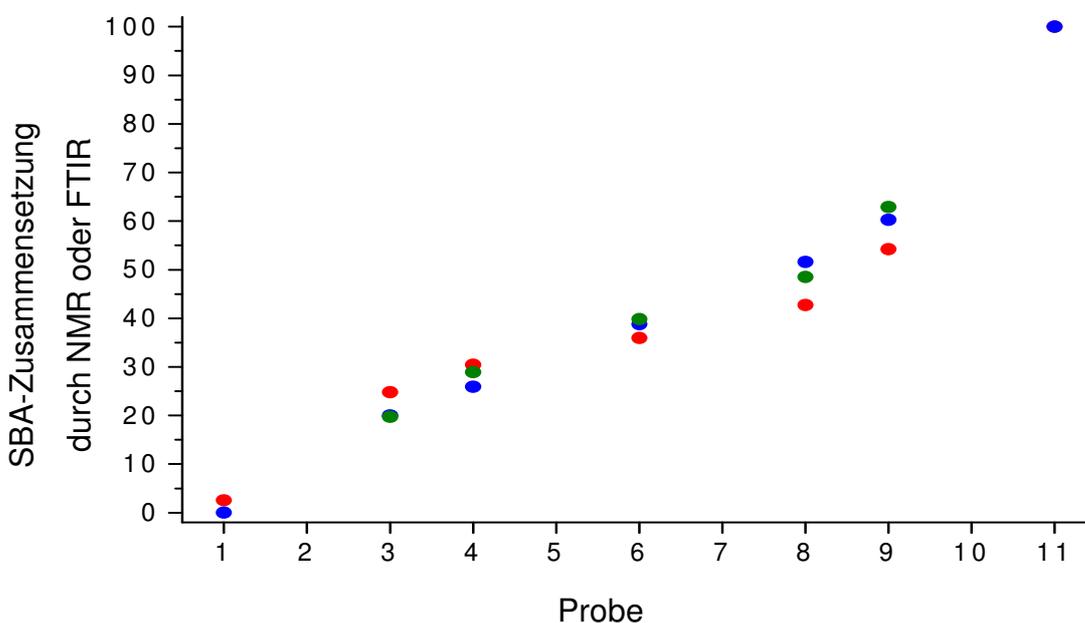


Abb. 35: Vergleich der chemischen Zusammensetzungen der SBA-Copolymere erhalten durch ^1H -NMR (blau), off-line-FTIR (grün) und gekoppelte HPLC-FTIR (rot).

6.2.2 Schnelle Bestimmung der chemischen Heterogenität von breitverteilten SBA-Copolymeren

Für die Analyse der SBA-Copolymere mit hoher Umsatzrate wurden dieselben chromatographischen Bedingungen verwendet.

In Gegensatz zu den Copolymeren mit geringer chemischer Heterogenität (geringer Umsatz), weisen die hoch umgesetzten Copolymeren breite Elutionspeaks auf, siehe Abb. 36. Dies ist ein deutliches Zeichen für eine große chemische Heterogenität dieser Copolymeren.

Mit Hilfe der in Abb. 34 dargestellten Kalibrationskurve kann das Elutionsvolumen in Abb. 36 in eine chemische Zusammensetzung (Butylacrylat-Gehalt im Copolymeren) umgerechnet werden.

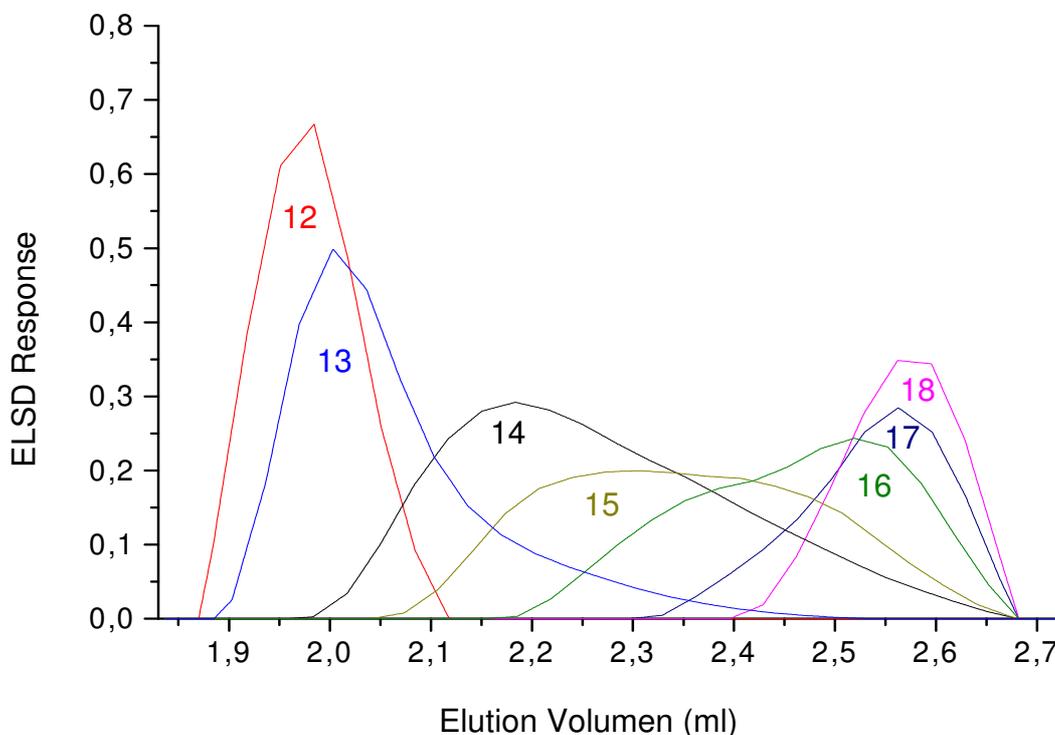


Abb. 36: Gradienten-HPLC der SBA-Copolymere 12-18, experimentelle Bedingungen siehe Abb. 30, die Peakbezeichnungen entsprechen den Probennummern.

Die sich daraus ergebenden Verteilungskurven sind in Abb. 37 dargestellt. Diese geben die chemische Heterogenität der unterschiedlichen Copolymere sehr deutlich wider. Während die Copolymere mit hohem Styrol-Gehalt relativ einheitlich aufgebaut sind, weisen die Copolymere mit hohem Butylacrylat-Gehalt eine große chemische Heterogenität auf.

Copolymer 12 wurde mit einer Monomerzusammensetzung von Butylacrylat/Styrol von 20:80 Mol.-% hergestellt. Die erhaltenen Copolymermoleküle variieren in der Zusammensetzung zwischen 5 und 30 Mol.-% Butylacrylat im Copolymeren.

Demgegenüber wurde Copolymer 18 mit einer Monomerzusammensetzung von Butylacrylat/Styrol von 80:20 Mol.-% hergestellt. Die erhaltenen Copolymermoleküle variieren in der Zusammensetzung in diesem Fall zwischen 40

und 100 Mol.-% Butylacrylat im Copolymeren. Die Breite der Verteilung ist für Copolymer 18 demnach deutlich größer als für Copolymer 12.

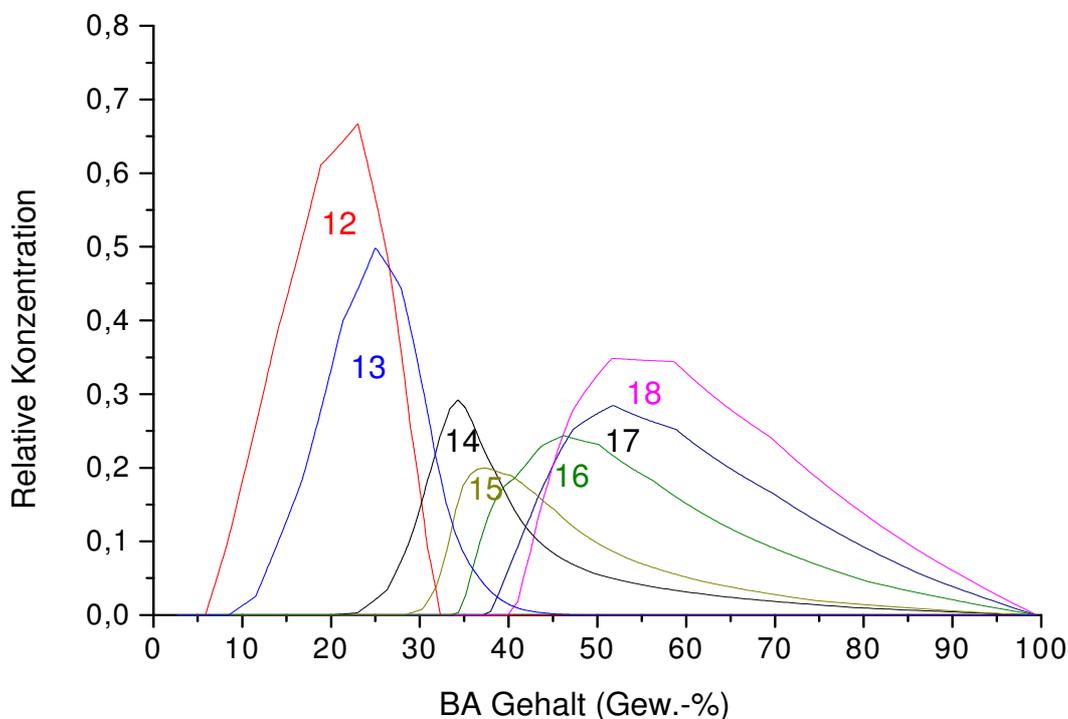


Abb. 37: Verteilungskurven der chemischen Heterogenität für die Copolymere 12-18.

6.3 Schnelle HPLC-Trennungen von SEA-Copolymeren

Das für die SBA-Copolymere entwickelte chromatographische System ließ sich auf die Trennung der SEA-Copolymere nach der chemischen Zusammensetzung nicht anwenden. Zur Entwicklung einer hierfür geeigneten chromatographischen Methode wurde die computerunterstützte chromatographische Methodenentwicklung (virtuelle Chromatographie) angewandt. Zentraler Punkt dabei ist ein Modell, welches die Abhängigkeit der Retentionszeiten von den experimentellen Variablen, wie Temperatur, Eluentenzusammensetzung, Gradientensteilheit usw. grundsätzlich beschreibt, dabei jedoch eine Anzahl anpassbarer und substanzspezifischer Parameter enthält. Man beginnt mit einer minimalen Anzahl an Startexperimenten, im einfachsten Falle lineare Gradienten unterschiedlicher Gradientensteilheit oder isokratische Experimente. Aus diesen Experimenten ermittelt man die Retentionszeiten der einzelnen Substanzen. Die

experimentellen Parameter und Retentionszeiten werden dem chromatographischen Modell zur Verfügung gestellt. Durch geeignete Anpassungsrechnungen werden die Parameter der einzelnen Substanzen derartig angepasst, dass eine möglichst gute Übereinstimmung der berechneten und der experimentell ermittelte Retentionszeiten erreicht wird (Kalibration). Die so gewonnenen substanzspezifischen Parameter können nun verwendet werden, um vorherzusagen, wie Trennungen unter anderen experimentellen Bedingungen aussehen sollten. Im vorliegenden Fall wurde ein chromatographisches Modell verwendet, welches gerade das Retentionsverhalten von Polymeren gut beschreibt. [75].

Für die Untersuchungen wurde eine kurze chromatographische Säule verwendet, um möglichst schnelle Trennungen realisieren zu können. Als stationäre Phase wurde im vorliegenden Fall ein C₁₈-modifiziertes Kieselgel Luna RP-18 (Phenomenex) eingesetzt. Die Säulendimensionen betragen 30 x 4,6 mm i.D. Das Material hatte eine mittlere Partikelgröße von 3 µm. Die Flussrate betrug 2 ml/min. Für die Bestimmung der substanzspezifischen Parameter, welche später für die computerunterstützte Entwicklung eines optimalen Gradienten verwendet wurden, wurden die Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung in einem 10-minütigen linearen Gradienten von 100% ACN nach 100% THF vermessen. Bei Verwendung des linearen Gradienten wurde ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen der Retentionszeit und der Copolymerzusammensetzung ermittelt. Bezeichnet man die Copolymerzusammensetzung mit x , so ist der Zusammenhang zwischen dem konzentrationsproportionalen Signal $S(V)$ und der Heterogenitätsverteilung $w(x)$ gegeben durch:

$$w(x) = S(V) \frac{dV}{dx} \quad (18)$$

Ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Retentionsvolumen und Polymerzusammensetzung, d.h. ein variierender Wert $\frac{dV}{dx}$, erschwert die Umrechnung der Signalfächen in Massenanteile, da zu gleichen überstrichenen Volumenintervallen unterschiedliche Intervalle der Copolymerzusammensetzung korrespondieren. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wäre ein linearer

Zusammenhang zwischen Elutionsvolumen und Copolymerzusammensetzung von großem Vorteil.

Daher wurde das Retentionsvolumen im Peakmaximum der einzelnen Proben und für jede Probe die Eluentenzusammensetzung zum Zeitpunkt der Gradientenelution gemäß

$$\phi_{\text{Gradient}} = (V_R - V_0 - V_d) \cdot \frac{\phi_{\text{Ende}} - \phi_{\text{Anfang}}}{t_{\text{Gradient}}} + \phi_{\text{Anfang}} \quad (19)$$

ermittelt. Dabei ist ϕ der Anteil an gutem Eluenten (THF) in der mobilen Phase, V_R das Retentionsvolumen, V_0 das Tot-Volumen und V_d das Dwell-Volumen.

Anschließend wurden für jedes Polymer ein isokratisches Experiment bei der nach Gleichung (19) ermittelten Eluentenzusammensetzung, sowie ein weiteres isokratisches Experiment bei einer Eluentenzusammensetzung mit 1% höherem THF-Gehalt durchgeführt. Aus den Retentionszeiten der drei Experimente wurden für jede Probe die Modellparameter durch nicht-lineare Anpassungsrechnungen ermittelt.

Tab. 9: Optimierter Gradient für die HPLC-Trennung von SEA-Copolymeren, stationäre Phase: Luna RP-18, mobile Phase: THF-ACN.

Zeit (min)	THF im Eluenten (Vol.-%)
0	0
0,01	15
0,5	20
0,8	36
1	40
1,1	45
1,6	58
1,7	100
2	100
2,1	0

Anschließend wurden am Computer eine große Anzahl unterschiedlichster Gradientenbedingungen simuliert, mit dem Ziel, eine lineare Abhängigkeit der

Retentionszeit von der Copolymerzusammensetzung zu realisieren. Gemäß den Simulationen sollte sich ein solcher linearer Zusammenhang bei Verwendung des in Tabelle 9 beschriebenen nicht-linearen Gradienten ergeben, was auch experimentell bestätigt werden konnte.

Mit dem vorliegenden optimierten Gradienten wurde eine Messzeit von 2,5 min pro HPLC-Trennung benötigt. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Copolymere wurde wiederum eine Kalibration des chromatographischen Systems durchgeführt. Dazu wurden die Copolymere mit geringer chemischer Heterogenität (Proben 19-24) mehrfach als Blend chromatographiert. Anschließend wurde der für diese Copolymere bekannte Styrol-Anteil gegen die Elutionszeit aufgetragen und die Streuung der Elutionszeitmessungen als Fehlerbalken dargestellt.

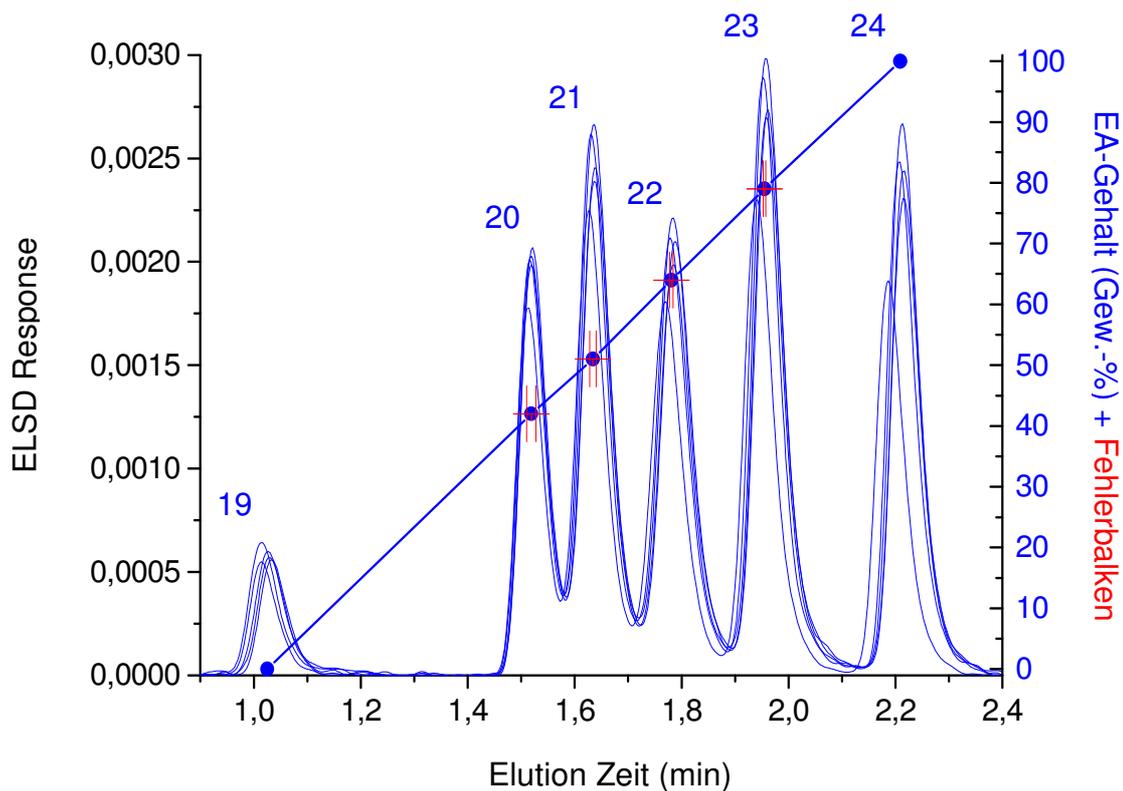


Abb. 38: Überlagerung von fünf HPLC-Trennungen einer Mischung der SEA-Copolymere 19-24, die mittleren Styrolanteile und die relativen Standardabweichungen sind als Fehlerbalken dargestellt, stationäre Phase: Luna C18 100 Å; mobile Phase: THF-ACN-Gradient, Detektor: ELSD.

Wie in Abb. 38 zu erkennen ist, sind die Trennleistung des Systems und die Reproduzierbarkeit der Messungen ausgezeichnet. Der Reproduzierbarkeitstest wurde mit 5 Messungen innerhalb von 13 min durchgeführt.

Die maximalen relativen Standardabweichungen betragen bei den vorliegenden Messungen 0,9%.

6.3.1 Schnelle Bestimmung der Zusammensetzung von chemisch engverteilten SEA-Copolymeren

Neben der bereits diskutierten FTIR-Spektroskopie lässt sich auch die UV/VIS-Spektroskopie für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Styrol-Acrylat-Copolymeren nutzen. Dies hat gegenüber der FTIR den Vorteil, dass für die Detektion ein direkt koppelbarer UV-Detektor mit Durchflusszelle genutzt werden kann. Bei der richtigen Wahl der Detektionswellenlänge erfasst der Detektor nur ein Monomer, während das andere Monomer durch seine optische Transparenz nicht detektiert wird. Im vorliegenden Fall wurde eine Detektionswellenlänge von 254 nm gewählt.

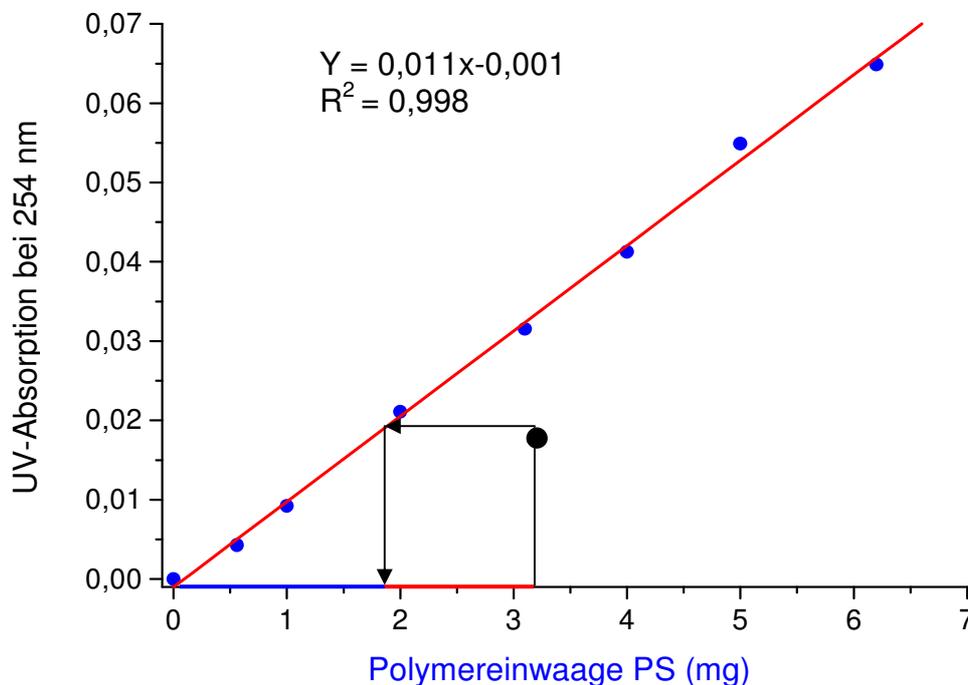


Abb. 39: UV-Detektor-Kalibrationsgerade zur Bestimmung des Styrolgehaltes in SEA-Copolymeren, Styrol- (blau) und Ethylacrylatgehalt (rot) im Copolymer.

Bei dieser Wellenlänge absorbieren nur die Styroleinheiten; die Ethylacrylateinheiten sind nicht UV-aktiv und tragen somit nicht zur Absorption bei. Die optische Transparenz von PEA wurde mit Proben unterschiedlicher Molmasse überprüft. In allen Fällen wurde keine Absorption bei 254 nm gefunden.

Die Kalibrierung des UV-Detektors wurde mit Polystyrol durchgeführt. Dazu wurden unterschiedliche Mengen von PS auf das chromatographische System gegeben und die UV-Absorption bei 254 nm bestimmt. Die Kalibrationskurve ergab sich aus der Auftragung der UV-Absorption gegen die injizierte Masse an PS. Wie Abb. 39 zeigt, wird die erwartete lineare Abhängigkeit erhalten.

Anschließend wurde die Kalibrationsgerade zur Bestimmung des Styrolgehalts in SEA-Copolymeren verwendet. Bei der Injektion von 5 μ l einer Copolymerlösung mit der Konzentration von 3,2 mg/ml wurde beispielsweise eine UV-Absorption von ca. 0,02 gemessen. Dies entspricht gemäß der Kalibrationsgeraden einem Styrolgehalt von ca. 1,8 mg.

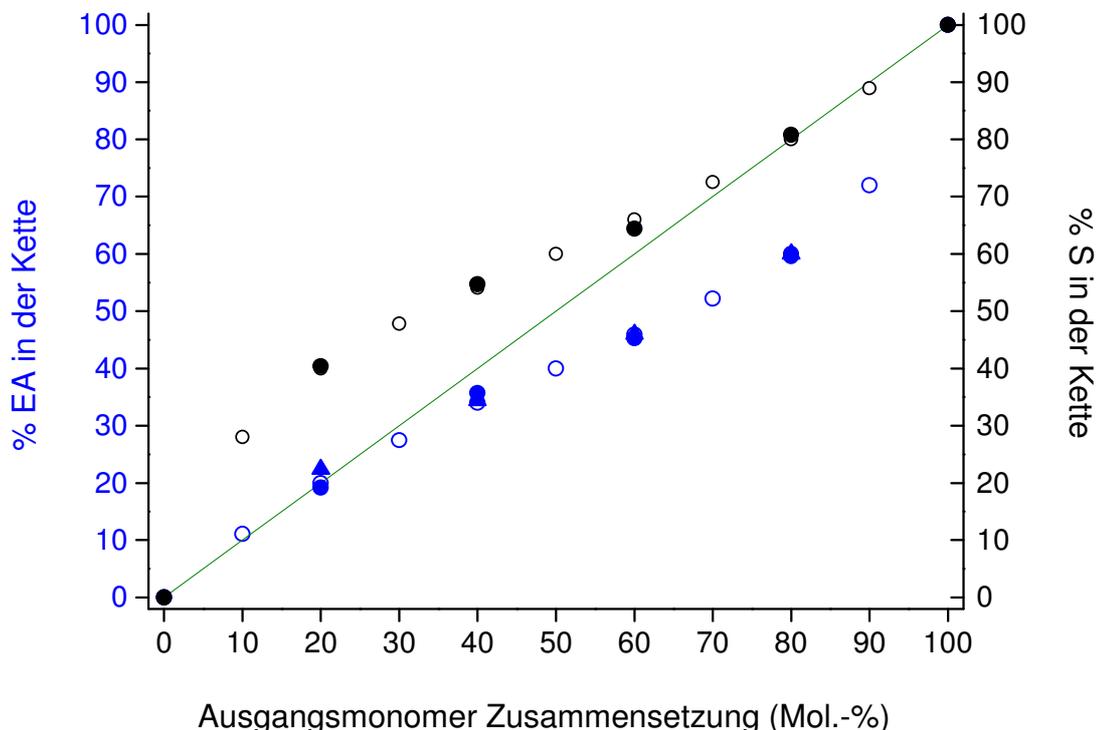


Abb. 40: Copolymerisationsdiagramm für SEA-Copolymere, berechnete Copolymerzusammensetzung (hohle Kreise), UV-Ergebnisse (gefüllte Kreise) und $^1\text{H-NMR}$ -Ergebnisse (gefüllte Dreiecke), die Zusammensetzung des Azeotrops wird durch die grüne Linie dargestellt.

Der Ethylacrylatgehalt beträgt demnach 1,4 mg und das entstandene Verhältnis auf der x-Achse zeigt uns die chemische Zusammensetzung.

Unter Nutzung der UV-Detektor-Kalibration wurden die Zusammensetzungen der SEA-Copolymere 19-24 fünfmal analysiert und mit Messungen aus der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verglichen, siehe Abb. 40.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Onlinekopplung des UV-Detektors mit der HPLC-Anlage präzise Informationen zur Zusammensetzung der Copolymere liefert. Damit wird während der HPLC-Experimente ohne zusätzlichen Zeitaufwand die Copolymerzusammensetzung als weitere integrale Information erhalten.

6.3.2 Schnelle Bestimmung der Zusammensetzung von chemisch breitverteilten SEA-Copolymeren

Unter denselben experimentellen Bedingungen wie in Abschnitt 6.3.1 beschrieben wurden die chemisch breitverteilten SEA-Copolymere analysiert.

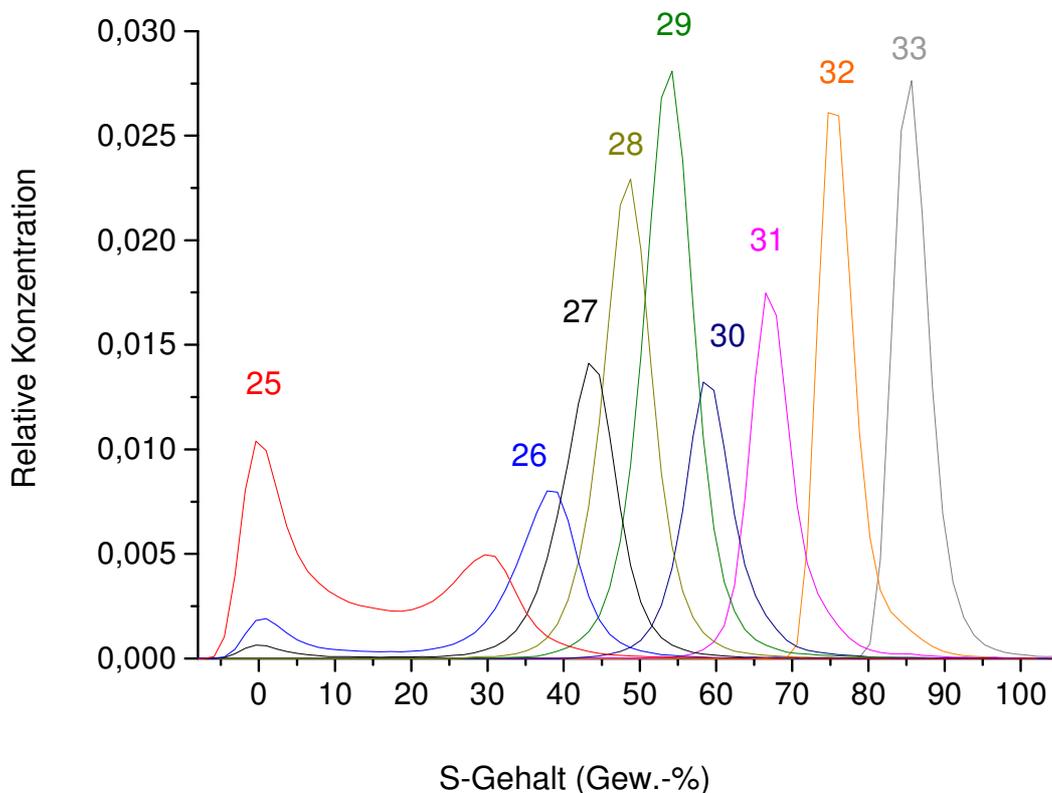


Abb. 41: Chemische Heterogenität der SEA-Copolymere 25-33, die Peakbezeichnungen entsprechen den Probennummern.

Mit Hilfe der Kalibrationsfunktion in Abb. 39 wurden die erhaltenen Gradienten-HPLC-Chromatogramme der Copolymere in Verteilungskurven umgerechnet. Dabei wird der Styrolgehalt im Copolymeren gegen die relative Copolymerkonzentration aufgetragen, siehe Abb. 41.

Auch hier zeigt sich, dass die verschiedenen Copolymere sehr unterschiedliche chemische Heterogenitäten aufweisen. Während Styrol-reiche Copolymere eine geringe chemische Heterogenität zeigen, weisen Ethylacrylat-reiche Copolymere breite Verteilungen auf. Für die Proben 25, 26 und 27, die nominal 10, 20 und 30 Mol.-% Styrol enthalten sollten, werden bimodale Verteilungen detektiert. Diese Proben enthalten z.T. erhebliche Mengen an PEA.

Wie hier gezeigt wurde, ist die Kopplung HPLC-FTIR ein geeignetes Werkzeug, um die chemische Heterogenität eines statistischen Copolymers zu untersuchen. Im Rahmen der High-Throughput-Techniken sind hier als Tabelle die Zeitersparnisse dargestellt, die im Vergleich zu der konventionellen Methode von Krämer erhalten werden. Die Zeit für die Säulereconditionierungen ist hier nicht berücksichtigt.

Tab. 10: Zeit pro Trennung, Gesamtzeit und ihre entsprechenden Einsparungen beim Einsatz von verschiedenen chromatographischen Systemen.

SBA	Zeit (min)/Trennung	Ersparnis (%)	Proben	Gesamtzeit (min)	Ersparnis (%)
Krämer	16	0	6	96	0
High-Throughput	1,5	91	7	4,5	95
SEA	Zeit (min)/Trennung	Ersparnis (%)	Proben	Gesamtzeit (min)	Ersparnis (%)
Krämer	18	0	7	126	0
High-Throughput	2,5	86	6	2,5	98

Wie man sieht, liegen die erzielbaren Zeiteinsparungen bei mehr als 90% sogar ohne Betrachtung der entsprechenden Säulereconditionierungen.

7. Schnelle Analyse der Phasenseparation in Styrol-Acrylat-Copolymeren mit großer chemischer Heterogenität

Wie in Kap. 6 gezeigt wurde, kann die chemische Heterogenität von statistischen Copolymeren mit schnellen Methoden der HPLC bestimmt werden. Als Folge einer großen chemischen Heterogenität können in den untersuchten Copolymersystemen Phasenseparationen auftreten, die im Folgenden näher durch Methoden des High-Throughput-Screening untersucht werden sollen.

Zur Bestimmung der Phasenseparation in Abhängigkeit von der chemischen Heterogenität wurde der Phasenzustand der Copolymere anhand von Polymerfilmen durch mikroskopische Methoden und durch Differentialkalorimetrie (DSC) untersucht. Nach den Ergebnissen der HPLC-Messungen ist das Auftreten von Phasenseparationen bei SEA- und SBA-Copolymeren nur bei hohem Umsatz und hohen Ethylacrylat- bzw. Butylacrylat-Gehalten zu erwarten. Über das Entmischungsverhalten der Copolymere kann der Einfluss der chemischen Heterogenität auf die Morphologie verfolgt werden. Ein wichtiges Maß für die Phasenseparation ist die Breite der chemischen Heterogenität. Da die Copolymersysteme aus unterschiedlich polaren Komponenten bestehen, wird die Verträglichkeit oder Mischbarkeit aber auch durch die Polaritätsunterschiede zwischen den Komponenten bestimmt. Hier ist erst einmal zu erwarten, dass die Mischbarkeit in SBA-Copolymeren größer ist als in SEA-Copolymeren, da Ethylacrylat deutlich polarer als Butylacrylat oder Styrol ist.

7.1 Untersuchung des Glasübergangs durch DSC

Durch DSC-Messungen lassen sich exo- und endotherme Phasenübergänge von Polymeren erkennen sowie Übergangstemperaturen und Wärmekapazitäten bestimmen. Das Auftreten von zwei oder mehr Umwandlungstemperaturen ist stets ein Beweis für Mehrphasigkeit; die Anwesenheit nur einer Umwandlungstemperatur ist dagegen kein Beweis für eine Einphasigkeit. Mehrere Umwandlungstemperaturen können mit Hilfe der DSC erst beobachtet werden, wenn

- die Phasen mindestens 20 nm groß sind,

- die Differenz der Umwandlungstemperaturen der Einzelkomponenten mindestens 30 K beträgt,
- der T_g -Bereich nicht breiter als die Summe der T_g -Bereiche der beiden Komponenten ist (sonst Hinweis auf Mikrophasen, nur partielle Mischbarkeit),
- die Minderheitsphase in genügend hoher Konzentration (>15%) vorhanden ist.

Fraglich ist, ob bei statistischen Copolymeren die mittleren Zusammensetzungen der Phasen genügend unterschiedlich sind, um das Auftreten von zwei Glasstufen zu ermöglichen. Weisen Copolymere, die aus Segmenten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung bestehen, eine Mischglasstufe auf, wird die Glaskemperatur T_g vom Gehalt der Komponenten bestimmt.

Die HPLC-Untersuchungen haben gezeigt, dass die SBA-Copolymere eine größere chemische Heterogenität als die SEA-Copolymere aufweisen. In beiden Fällen nimmt die chemische Heterogenität mit zunehmendem Acrylatanteil im Copolymeren zu. Interessant ist, dass bei den SEA-Copolymeren mit hohem Ethylacrylat-Anteil neben den Copolymeren auch PEA-Homopolymer gefunden wird. So weist Probe 25 eine bimodale Verteilung mit einer erheblichen Menge an PEA und einer Copolymerfraktion mit einem Styrol-Gehalt von mehr als 30 Gew.-% auf. Aufgrund des großen Polaritätsunterschieds zwischen Styrol und Ethylacrylat sollten das PEA und das Copolymer unmischbar sein und eine „in situ“-Phasentrennung aufweisen.

7.2 Untersuchung der Phasentrennung in SEA-Copolymeren

7.2.1 DSC-Untersuchungen

Wie bereits ausgeführt, weisen einige hochumgesetzte SEA-Copolymere bimodale chemische Zusammensetzungen auf, die sich aus der Bildung von PEA-Homopolymer neben dem SEA-Copolymer ergeben. Bei derartigen Proben wird eine Phasenseparation zwischen Styrol-reichen und Ethylacrylat-reichen Domänen erwartet. Es war nun zu überprüfen, ob das Vorliegen unterschiedlicher Domänen durch DSC-Messungen detektiert werden kann. Dazu wurden die Proben mit einem Temperaturgradienten von 7,5 K/min von -50 °C bis 110 °C aufgeheizt und wieder abgekühlt. In einem zweiten Heizschritt wurden die

Glasübergangstemperaturen (T_g) ermittelt. Die Probenmenge betrug für alle Messungen 10 mg.

Die für die Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung gemessenen DSC-Thermogramme sind in Abb. 42 zusammengestellt.

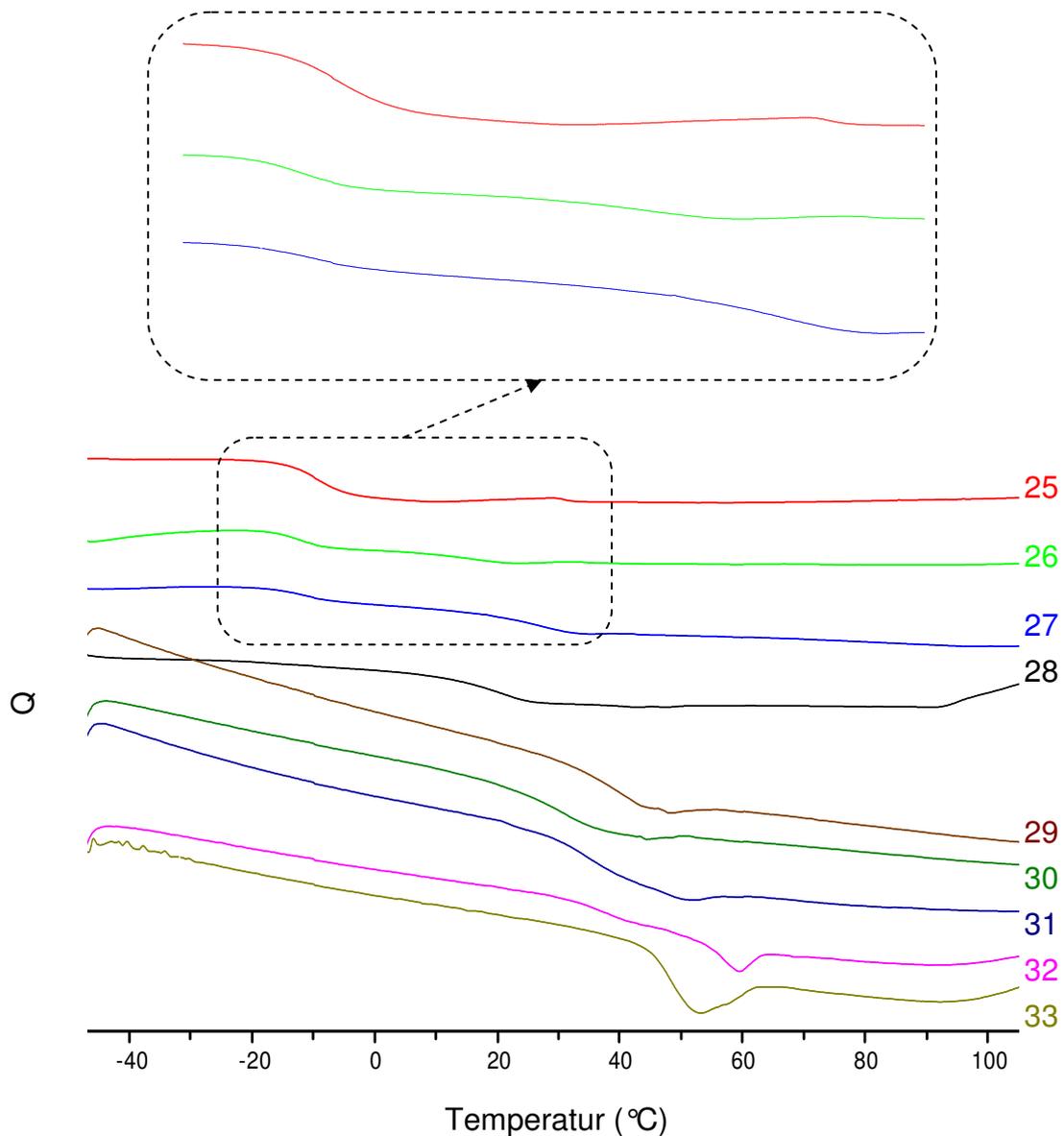


Abb. 42: DSC-Thermogramme der chemisch breitverteilten SEA-Copolymere 25-33.

Ein Vergleich der Thermogramme zeigt deutliche Unterschiede zwischen den Proben. Die SEA-Copolymere mit hohem Styrol-Gehalt (Proben 31-33) weisen einen Glasübergang bei Temperaturen über 30 °C auf. Dies belegt, dass das Erweichungsverhalten dieser Proben im wesentlichen durch den Styrol-Anteil im

Copolymeren bestimmt wird. Hinweise auf Phasenseparationen werden bei diesen Proben nicht gefunden.

Demgegenüber zeigen die SEA-Copolymere mit hohem Ethylacrylat-Anteil (Proben 25-27) neben dem Glasübergang für die Styrol-reiche Phase einen zweiten Übergang bei Temperaturen unter 0 °C. Diese Übergangstemperatur lässt sich einer Ethylacrylat-reichen Phase zuordnen. So werden z.B. für die Probe 25 Glasübergänge bei 30,9 °C und -9,6 °C gemessen.

Die zwei Glasübergänge beweisen die Existenz von zwei Domänen unterschiedlicher Zusammensetzung. Eine Domäne entspricht dem Ethylacrylat-reichen elastomeren Anteil mit einer T_g unter 0 °C, während die andere Domäne dem thermoplastischen Anteil mit einer T_g über 20°C entspricht.

Jede Probe wurde fünfmal mit sehr gut reproduzierbaren Ergebnissen analysiert. Mit dem Ziel, die DSC-Messungen zu beschleunigen, wurden auch Untersuchungen mit größeren Heizraten durchgeführt. Bei einer Heizrate von 50 K/min und einer Einwaage von 1 mg wiesen die DSC-Messungen jedoch eine sehr schlechte Reproduzierbarkeit auf. Wegen der geringen Einwaagen war es auch nicht möglich, die unterschiedlichen Glasübergänge präzise zu detektieren. Die Glastemperaturen der SEA-Copolymere sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tab. 11: Glastemperaturen der SEA-Copolymere mit großer chemischer Heterogenität

Probe	T_g (°C)
25	-9,6 und 30,9
26	-14 und 16,7
27	-12,7 und 27,7
28	21
29	42
30	30,6
31	34,1
32	36,4
33	48,7

7.2.2 Optische Mikroskopie

Eine weitere Methode zur Detektion von Phasentrennungen in Copolymeren ist die optische Mikroskopie. Normalerweise verwendet man für die Analyse von Phasenmorphologien die teure und zeitaufwändige Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an dünnen Schnitten. In Vergleich zur TEM ist die optische Mikroskopie eine einfache, preiswerte und schnelle Technik, die Phasentrennungen sichtbar machen kann. Aufgrund der begrenzten Vergrößerung der optischen Mikroskopie ist jedoch die kleinste Domänengröße, die erkannt werden kann, etwa $0,24 \mu\text{m}$. Kleinere Domänengrößen müssen mit anderen, anspruchsvolleren Methoden analysiert werden.

Es war klar, dass die optische Mikroskopie nur für erste orientierende Informationen zur Phasenseparation eingesetzt werden kann. Die hier erhaltenen Befunde müssen durch weitere Untersuchungen verifiziert werden. Für ein erstes und schnelles Screening von Proben, die in der HPLC eine große chemische Heterogenität gezeigt haben, ist die optische Mikroskopie aber durchaus geeignet. Die schnelle Probenvorbereitung für die mikroskopischen Untersuchungen erfolgt durch Lösen einer kleinen Probenmenge und Auftropfen der Lösung auf eine Mikrotiterplatte, siehe Abb. 43. Auf diese Weise lassen sich in kurzer Zeit viele unterschiedliche Proben vorbereiten. Nach dem Trocknen der Proben unter Raumbedingungen kann die Phasenmorphologie dann unmittelbar analysiert werden. Eine schnelle Messung der Proben erfolgt durch schrittweises Abrastern der unterschiedlichen Positionen auf der Mikrotiterplatte.

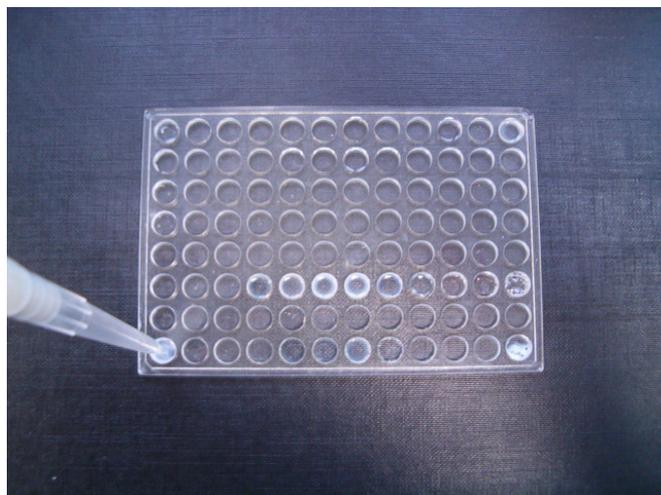


Abb. 43: Auftragen von SEA-Copolymeren auf eine Mikrotiterplatte.

Die Phasenmorphologien der Proben 27 und 32 sind in Abb. 44 dargestellt. Für Probe 27 in Abb. 44A erkennt man Domänen mit Durchmessern von etwa 0,5 bis 1 μm .

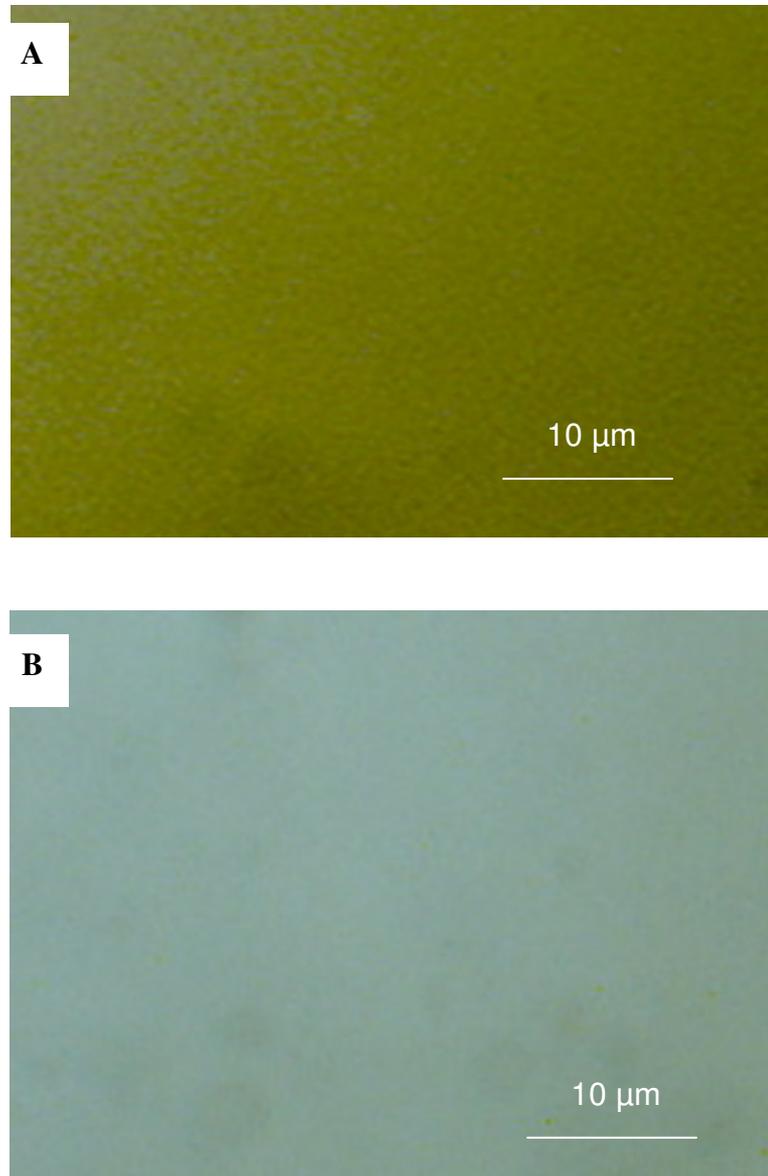


Abb. 44: Phasenmorphologien der Proben 27 (A) und 32 (B) gemessen durch optische Mikroskopie im Transmissionsmodus.

Demgegenüber ist für Probe 32 in Abb. 44B keine Phasentrennung zu erkennen. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der HPLC, bei denen für Probe 27 eine deutlich größere chemische Heterogenität gefunden wurde.

7.3 Untersuchungen der Phasentrennung in SBA-Copolymeren

7.3.1 DSC-Untersuchungen

Neben der Bestimmung der Glasübergänge der SBA-Copolymere in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung sollte versucht werden, die DSC-Messungen durch Einsatz eines neuen Verfahrens zu beschleunigen. Für die Optimierung der Messbedingungen wurden Mischungen aus chemisch engverteilten SBA-Copolymeren hergestellt und in der DSC analysiert. Die Mischungen sollten große chemische Heterogenitäten simulieren und die Grenzen der DSC-Messungen aufzeigen. Für die Untersuchungen wurde ein DSC METTLER TOLEDO STAR^e-System verwendet, die Heizrate betrug 3 °C/min und die Probeneinwaage 10 mg.

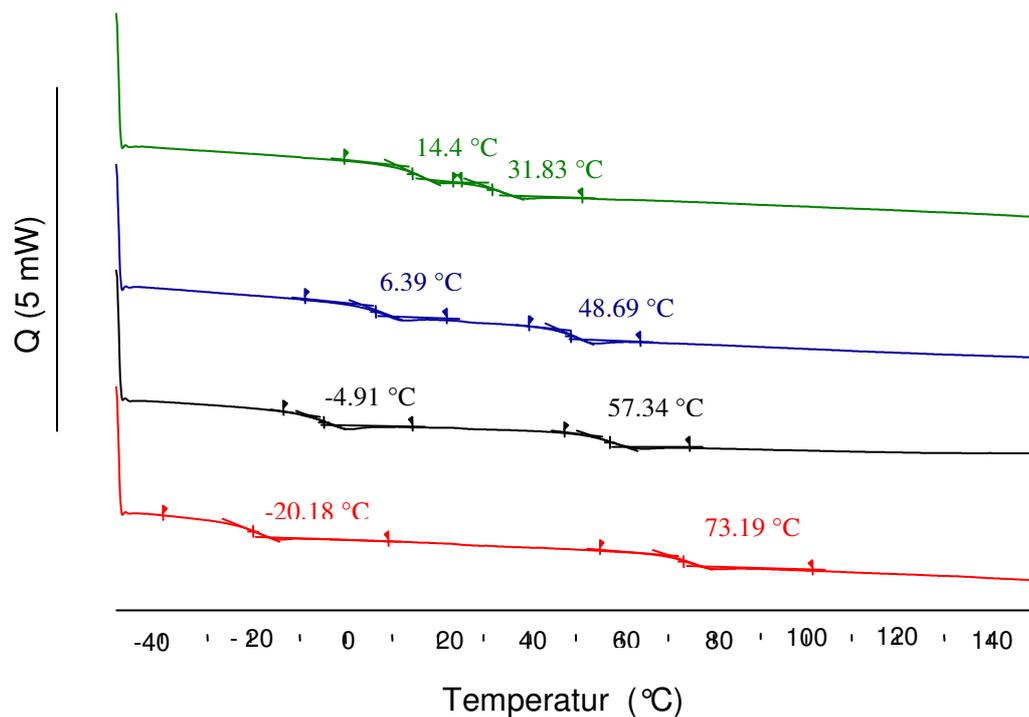


Abb. 45: DSC-Analyse von Copolymer-Blends auf einer konventionellen DSC-Anlage, Blend der Proben 2 und 10 (rot), Blend der Proben 3 und 9 (schwarz), Blend der Proben 4 und 8 (blau), Blend der Proben 5 und 7 (grün).

Die DSC-Messungen der Blends zeigen deutlich, dass die Nachweisempfindlichkeit der Methode für unterschiedliche Glasübergänge sehr

hoch ist. Selbst bei Temperaturunterschieden von weniger als 20 K können beide Glasübergänge noch klar erkannt werden, siehe grüne Kurve in Abb. 45.

Trotz der guten Empfindlichkeit zeigt die verwendete konventionelle Anlage bei der Messung der SBA-Copolymere keine reproduzierbaren Ergebnisse.

Bei der Analyse solch schwacher Umwandlungen wie dem Glasübergang, bei Substanzen mit geringen amorphen Anteil und bei niedrigen Substanzmengen liefert die High-Performance DSC (HPer DSC) [76, 77] eine viel größere Empfindlichkeit, Auflösung und Reproduzierbarkeit. Anwendungsbeispiele für diese neue Technik werden in der Arbeit von Pijpers und Mathot beschrieben [77]. Dabei handelt es sich um ein so genanntes Diamond DSC mit Leistungskompensation [78] von PerkinElmer, das Messungen mit einer hohen kontrollierten Heiz- und Kühlrate von bis zu 500 °C/min ermöglicht. Die schnellen Scanraten erlauben es dem Anwender, seinen Probendurchsatz von einigen Proben pro Tag auf bis zu 100 Proben am Tag zu steigern. Anders als bei der konventionellen DSC, bei der nur Wärme zugeführt wird, wird in einem solchen System Energie zu- oder abgeführt, so dass sich das System bei gegebener Kalorimetertemperatur im „thermischen Nullzustand“ befindet. Die erforderliche Energie, um das System im thermischen Gleichgewicht zu halten ist proportional zur Änderung der thermischen Energie der Probe. Das System misst dementsprechend unmittelbar den Energiefluss zur und von der Probe. Der schematische Aufbau der HPer DSC ist in Abb. 46 dargestellt.

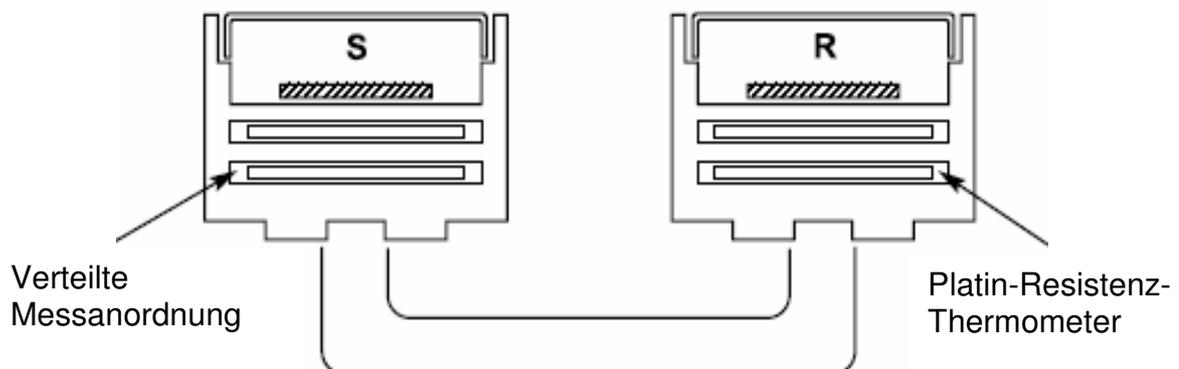


Abb. 46: Schematischer Aufbau der HPer DSC mit Energiekompensationssystem.

Eine solche Heiz- und Kühlrate führt zu einer deutlichen Erhöhung des Wärmefluss-Signals und damit zu einer bedeutenden Steigerung der Empfindlichkeit. Die Zunahme der Empfindlichkeit erklärt sich aus der Ausgangssignalgröße der DSC-Messungen. Sie sind als Wärmefluss in mW (J/sec) angegeben, daher erscheint bei einer Beschleunigung der Messung das thermische Ereignis größer. Durch die mathematische erste Ableitung des Glasübergangs als Stufe werden besser definierte Peaks erhalten.

Die Masse eines konventionellen DSC-Ofens beträgt zwischen 30 g und 200 g, während diese bei einer HPer DSC nur 1g wiegt. Aufgrund der kleinen Ofenmasse ergibt sich eine geringere Trägheit des Messsystems. Dies erlaubt wiederum höhere Temperaturwechselraten und führt zu einer Verkürzung der Messzeit und eine Erhöhung der Auflösung nah beieinander liegender Signale.

Bei konventionellen DSC-Geräten haben die Probenvorbereitung und der Kontakt mit dem Sensor Einfluss auf das Messergebnis. Bei der HPer DSC sorgt eine verteilte Messanordnung für Unabhängigkeit des Messergebnisses von der Probe oder der Tiegelpositionierung im Ofen und ein Platin-Resistenz-Thermometer sorgt für eine bessere Temperaturmessung. Mit einem sehr kleinen DSC-Ofen aus einer Platin-Iridium-Legierung nah unter der Probe gelingt es, Probemengen in Mikrogrammbereich erfolgreich zu analysieren. Die Wärmeübertragung erfolgt schneller als bei konventionellen Systemen, da die Probe sehr nah auf dem Messfühler positioniert ist.

Anders als bei der konventionellen DSC werden bei der HPer DSC durch die schnellen Heiz- und Kühlvorgänge Effekte, wie Rekristallisation, Enthalpie-Relaxation, Schmelzvorgänge oder Abbau der Probe vermieden. Beispiele für solche Untersuchungen wurden an der Universität Rostock publiziert, wo Heizraten von 1000 K/s erreicht wurden [79-82].

In der vorliegenden Arbeit wurden optimale Messbedingungen für die HPer DSC durch einfache Messungen bei unterschiedlichen Heizraten ermittelt. Abb. 47 zeigt, dass die Detektionsempfindlichkeit in erheblichem Maß durch die Heizrate beeinflusst wird. Während bei einer Heizrate von 50 K/min kein thermischer Übergang gemessen wird, ist dieser bei einer Heizrate von 400 K/min klar zu erkennen. Die nachfolgenden Messungen wurden dementsprechend bei der optimierten Heizrate von 400 K/min mit einer Einwaage von 5 mg innerhalb von 30

Sekunden durchgeführt. Hier wurden die ersten Ableitungen ausgewertet, da sie besser als Stufen zu erkennen sind.

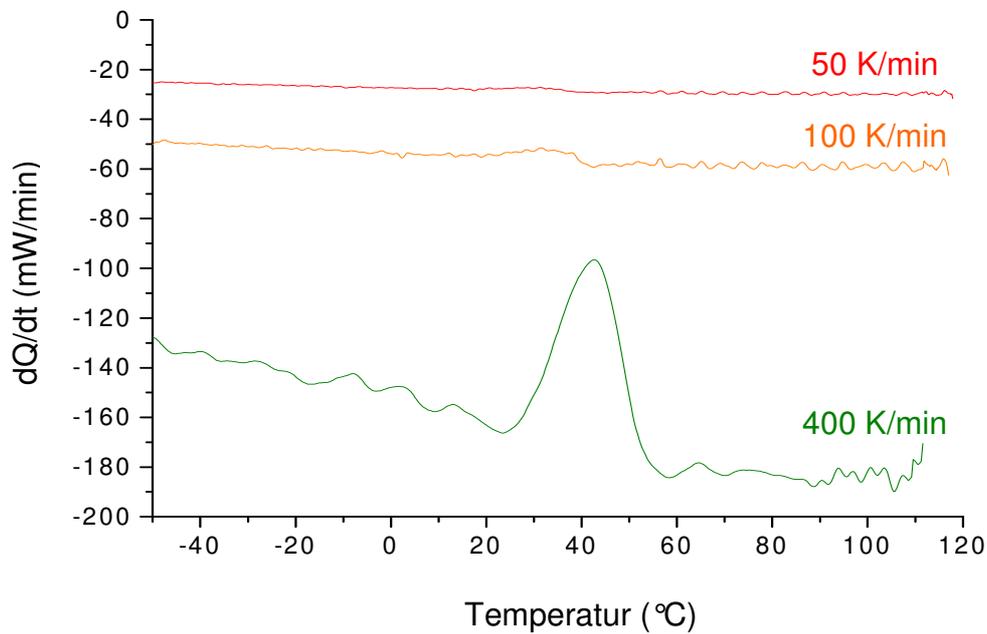


Abb. 47: Optimierung der Heizrate für die HPer DSC am Beispiel der Probe 13.

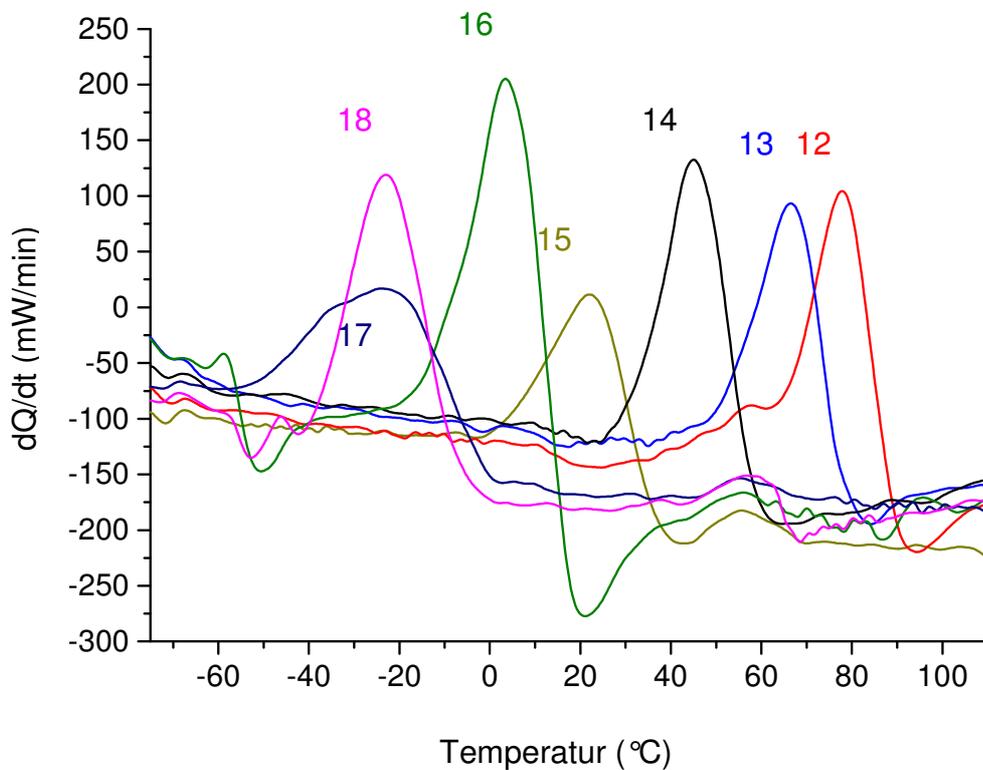


Abb. 48: Erste Ableitung der HPer DSC-Thermogramme der SBA-Copolymere 12-18.

Die Thermogramme der SBA-Copolymere, die mit der HPer DSC aufgenommen wurden, sind in Abb. 48 zusammengestellt.

Die Thermogramme der Copolymere zeigen Glasübergänge bei unterschiedlichen Temperaturen. Während für Probe 12 der Glasübergang bei ca. 80 °C beobachtet wird, weist Probe 18 einen Glasübergang bei -20 °C auf. Ähnlich wie bei den SEA-Copolymeren korreliert also die Glastemperatur mit der chemischen Zusammensetzung. Bei hohen Styrol-Gehalten im Copolymeren (Probe 12) wird eine hohe Glastemperatur gemessen, die mit steigendem Butylacrylat-Gehalt im Copolymeren absinkt. Neben diesen gut erkennbaren Übergängen werden weitere Übergänge geringer Intensität beobachtet, die aber keine eindeutige Aussage über das Vorliegen unterschiedlicher Phasendomänen zulassen.

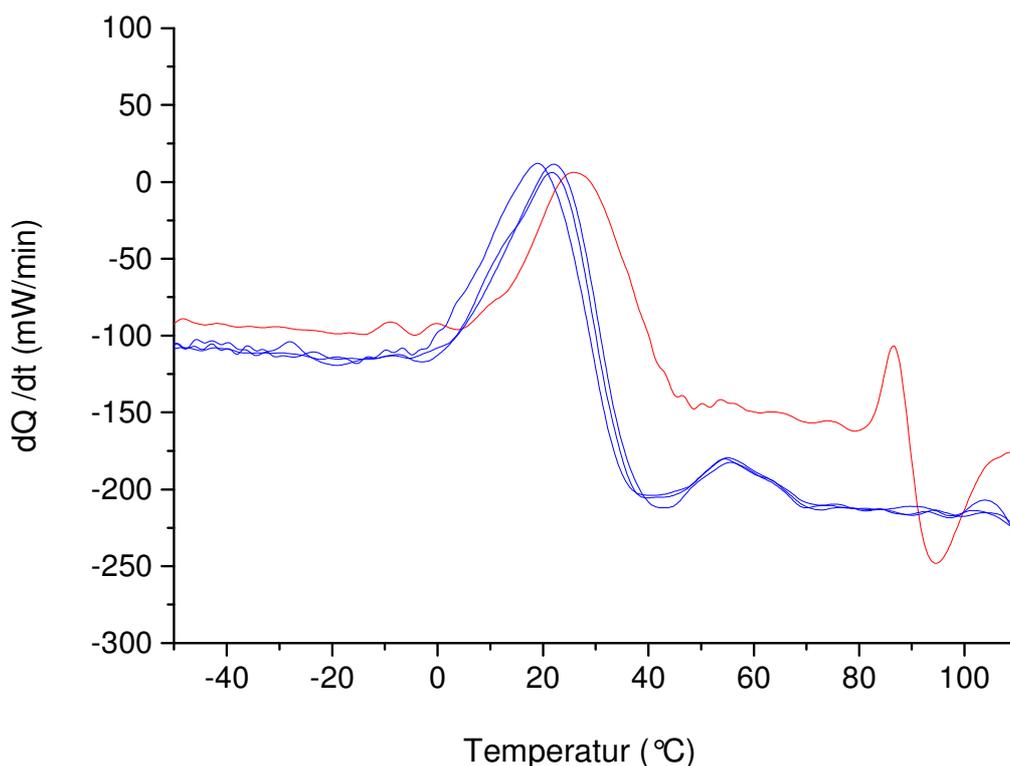


Abb. 49: HPer DSC-Thermogramme des SBA-Copolymeren 15 zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit.

Beim Copolymer 15 wurde die HPer DSC-Messung fünfmal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, siehe Abb. 49. Während sich die erste Messung (rote Kurve) noch deutlich von den nachfolgenden Messungen unterscheidet, wird für die Messungen 2-4 eine gute Reproduzierbarkeit erhalten.

Eine quantitative Auswertung der Wärmekapazität ist bei der HPer DSC einfacher, denn die instrumentelle Abweichung ist bei einer solch schnellen Messung vernachlässigbar. Für sehr hohe Heiz- und Kühlraten müssen kleine Probemengen gemessen werden. Der Verlust der Genauigkeit als Folge der Probemengenreduzierung wird durch die Zunahme der Genauigkeit beim Einsatz hoher Raten ausgeglichen.

7.3.2 Kopplung der HPLC und der HPer DSC

Für eine möglichst schnelle und effektive Analyse der Copolymere wäre es wünschenswert, die chromatographische Trennung nach der chemischen Zusammensetzung (Gradienten-HPLC) mit der Analyse der Phasenseparation zu verknüpfen. Es sollte daher versucht werden, HPLC-Fractionen mit Hilfe des LC-Transform Interface zu sammeln, um diese dann durch HPer DSC zu analysieren. Gleichzeitig könnte die LC-Transform-Auftragung genutzt werden, um die Zusammensetzung der Fractionen mittels FTIR zu analysieren.

Für eine möglichst verlustfreie Akkumulation von HPLC-Fractionen wurden Aluminiumfolien präpariert, die auf eine Metallscheibe anstelle der sonst üblichen Germaniumscheibe aufgebracht wurden. Die Proben aus der HPLC wurden dann auf diese Aluminiumfolie aufgesprüht, siehe Abb. 50. Im vorliegenden Anwendungsbeispiel wurde das Copolymer 15 vierfach aufgetragen. Die Drehgeschwindigkeit der Scheibe betrug 93 Grad/min und die Temperatur des LC-Transform betrug 120 °C.

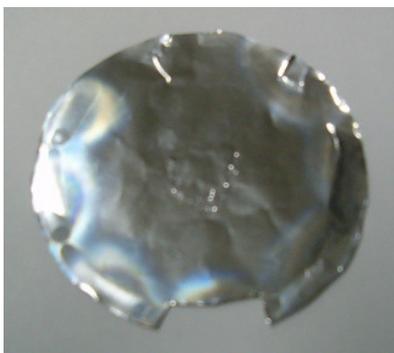


Abb. 50: Aluminiumfolie mit aufgetragenen Fractionen aus Copolymer 15.

Die mit den Proben beschichteten Bereiche der Aluminiumfolie wurden geschnitten, 4 Mal gestapelt und direkt in der HPer DSC analysiert.

Ein wesentliches Problem der beschriebenen Verfahrensweise sind die geringen Substanzmengen, die pro HPLC-Elution akkumuliert werden. Deshalb wurde versucht, die HPLC-Trennung mit möglichst großen injizierten Probenmengen durchzuführen. Die maximale Beladung der HPLC-Säule war bei einer Probenkonzentration von 1 mg/ml mit einem Injektionsvolumen von 35 μl erreicht. Die injizierte Substanzmenge betrug demnach 140 μg für alle vier Injektionen. Bei der HPer DSC-Analyse wurde als Referenz Alufolie eingesetzt. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu erhöhen, wurde die Probe fünf Mal gemessen und die Einzelmessungen addiert.

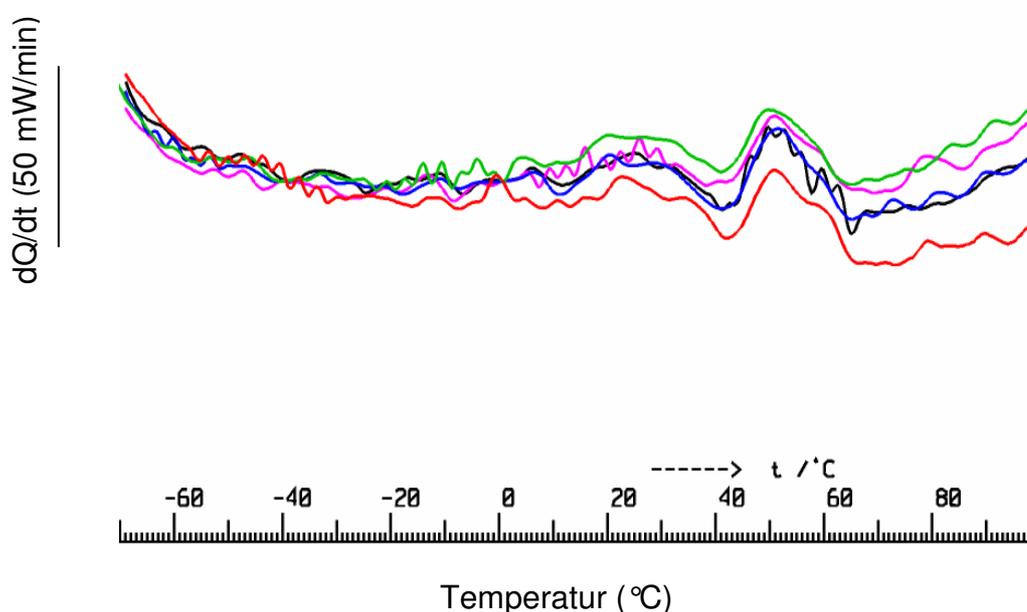


Abb. 51: Reproduzierbarkeitstest bei 5 Thermogrammen mit der Probe 15 nach der HPLC-HPer DSC-Kopplung.

Wie man sieht, sind in Abb. 51 zwischen 20 und 60 $^{\circ}\text{C}$ zwei reproduzierbare Peaks zu erkennen. Sie entsprechen den Glasübergängen von zwei vorhandenen Domänen und stimmen mit den Glasübergängen der Probe ohne HPLC-Trennung überein, siehe Abb. 49. Aufgrund der schlechten Basislinie war zu erwarten, dass nur qualitative Aussagen zur Wärmekapazität durchgeführt werden können. Trotzdem können die Glasübergänge reproduzierbar erkannt werden. Bis jetzt lag bei dieser HPer DSC-Anlage keine erfolgreiche Analyse von Glasübergängen mit so geringen Substanzmengen vor. Es wurde ebenfalls noch keine Kopplung mit einer HPLC-Anlage durchgeführt.

Die HPer DSC-Messung zeigt die Übergänge mit guter Empfindlichkeit. Aufgrund der Stapelung der vier beschichteten Aluminiumfolien ist die Probe überall in Kontakt mit dem Aluminium. Daher findet eine gute Wärmeübertragung durch die gesamte Probe statt und somit finden die Glasübergänge gleicher Domänen in der gesamten Probe nahezu gleichzeitig statt.

Diese neu entwickelte Kopplung liefert innerhalb von Minuten mit einer sehr großen Empfindlichkeit reproduzierbare Aussagen über eine mögliche Phasenseparation und das thermische Verhalten eines Copolymers.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass durch die Kombination von HPLC und Kalorimetrie amorphe Übergänge erfolgreich analysiert werden können.

8. Experimenteller Teil

8.1. Chemikalien und Lösungsmittel

Monomere

Die Monomere Styrol (S, Merck KGaA, Darmstadt), Ethylacrylat (EA, BASF AG, Ludwigshafen) und Butylacrylat (BA, BASF AG, Ludwigshafen) wurden zum Entfernen des Stabilisators mit zweimolarer Natronlauge (NaOH) versetzt und geschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und anschließend destilliert.

Initiatoren

Dibenzoylperoxid (BPO, Merck KGaA, Darmstadt) wurde zweimal aus Chloroform mit destilliertem Methanol ausgefällt und über Diphosphorpentoxid (P_2O_5) im Vakuum getrocknet. Azobisisobutyronitril (AIBN, Merck KGaA, Darmstadt) wurde zweimal aus destilliertem Ethanol umkristallisiert und über (P_2O_5) getrocknet.

Lösungs- und Fällungsmittel

Toluol und THF wurden in HPLC-Qualität bei der Firma Across erworben. Methanol und n-Pentan konnten als Fällungsmittel in technischer Reinheit verwendet werden.

Homopolymerisation

PS (Probe 1) wurde eine Stunde lang mit BPO synthetisiert. PBA (Probe 11) war eine technische Probe, erworben von der Firma Röhm GmbH, Darmstadt, Deutschland. PEA wurde in Lösung eine Stunde lang mit AIBN synthetisiert. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefasst.

Copolymerisation

Die Co- und Homopolymere wurden durch radikalische Copolymerisation mit der Methode der parallelen Synthese in Masse hergestellt. Bei höheren Umsätzen und großem Butylacrylatanteil trat aufgrund der Vernetzungen Unlöslichkeit der Copolymere auf. Daher wurden durch die Variation der Konzentration des

Lösungsmittels die Reaktionsbedingungen optimiert, um den Anteil an vernetzten Copolymeren auf ein Minimum zu reduzieren.

SBA-Synthese

Es werden zwei Synthesereihen mit BPO als Initiator unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, die sich in der Zusammensetzung von Poly(styrol-co-butylacrylat) unterscheiden. Die erste Reihe hat die folgende Zusammensetzung (Styrol-Butylacrylat-Monomergemisch): 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 (Mol.-%). Die Reaktionszeit liegt bei maximal 20 Stunden. Bei der anderen Reihe mit der Zusammensetzung (Styrol-Butylacrylat-Monomergemisch) 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 (Mol.-%) dauerte die Copolymerisation eine Stunde. Um die Reaktion zu stoppen, wurden die Ansätze mit Hilfe eines Eisbades abgekühlt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

SEA-Synthese

Analog zur SBA-Synthese werden wieder zwei Reihen, diesmal jedoch unter Argonatmosphäre, erzeugt. Die Ausgangsmonomerzusammensetzung beträgt 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 Mol.-% bei einer Reaktionszeit von ebenfalls zwanzig Stunden. Die zweite Reihe hat eine Zusammensetzung von 20, 40, 60, 80 Mol.-% bei einer Reaktionszeit von einer Stunde. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Syntheseaufbau

Eine parallele Synthese der oben genannten 32 Polymere wird in einer parallelen Anlage (Polymer Laboratories PL-SP 260 High Temperature Sample Preparation Instrument) bei 70 °C durchgeführt. Es können gleichzeitig 32 Vials mit Hochtemperaturdeckel und Septum der Firma Waters GmbH versehen mit den oben in Tabelle 1 und 2 gezeigten Verhältnissen befüllt werden. Die Vials werden zum Schluss begast, um eine inerte Atmosphäre zu garantieren.

8.2 Charakterisierung der Copolymere

Größenausschlusschromatographie

Es wird ein Agilent 1100 Series HPLC Modular System (Agilent Technologies) zur Bestimmung der Molmassenverteilung verwendet. Das System besteht aus fünf Modulen: Einer quaternären Pumpe, einem Autosampler, einem Säulenofen, einem UV- und einem RI-Detektor. Für die Datensammlung und Verarbeitung dient das Softwarepaket „WinGPC“ (Polymer Standards Service, Mainz, Germany).



Abb. 52: 1100 Series GPC-SEC Analysis System.

Der online-gekoppelte Brechungsindexdetektor war ein Agilent 1100, seine eingestellte Temperatur betrug 35 °C. Das verwendete Lösungsmittel THF wurde in Zyklen über die Anlage gepumpt. Der ebenfalls online-gekoppelte UV-Detektor war ein Agilent 1100 mit einer verstellbaren Wellenlänge.

Bei den SBA-Copolymeren wird einen Fluss von 5 ml/min bei einer linearen SDV High Throughput Säule (Trennungsbereich 10^3 bis 3×10^6 D) verwendet. Die durchschnittliche Partikelgröße ist 10 μm .

Bei den SEA-Copolymeren wird einen Fluss von 2 ml/min bei einer linearen PL Rapide M linear Säule (Trennungsbereich 2×10^2 bis 2×10^6 D) eingesetzt. Die durchschnittliche Partikelgröße ist 5 μm .

Die Kalibration der SEC-Anlage wird mit zwei Blends von Polystyrol-Standards durchgeführt; bei SBA mit einem Molmasse zwischen 0,38 und 579 kg/mol und bei SEA zwischen 0,38 und 1040 kg/mol.

Gradient HPLC

SBA

Hier wird eine sehr kurze (3x0,46 cm) Silica-Luna-Säule von Phenomenex mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 3 µm bei einem Fluss von 2 ml/min und einer Temperatur von 40 °C eingesetzt. Ein Polymer Laboratories ELS 1000 Detektor wird bei einem Gasfluss von 1,5, einer Zerstäubertemperatur von 90 °C und einer Verdampfungstemperatur von 120 °C eingesetzt. Zum Erfassen der Messwerte wird das Programm WinGPC verwendet.

SEA

Hier wird eine sehr kurze (3x0,46cm) RP-18 Luna Säule von Phenomenex mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 3 µm bei einem Fluss von 2 ml/min verwendet. Derselbe ELS Detektor wird bei einem Gasfluss von 1, einer Zerstäubertemperatur von 40 °C und einer Verdampfungstemperatur von 80 °C eingesetzt.

Bruttozusammensetzung

SBA

Die Zusammensetzung der Styrol-Butylacrylat-Copolymere wird mit dem FT-IR Nicolet Protégé™ 460 Magna-IR Technology Spectrometer bestimmt. Die FTIR-Kalibration wird mit PS- und PBA- Standard-Blends durchgeführt.

Die Kopplung zwischen der HPLC und FTIR wird mit Hilfe des LC-Transform Interfaces LCT-1 der Firma Lab Connections, Marlborough, USA durchgeführt. Die Zusammensetzung wird in einem 400 MHz Bruker AVANCE Spektrometer versehen mit einem 5 mm Breitbandkopf analysiert. Die ¹H-NMR Messungen werden bei einem Pulswinkel von 30°, 3,9 s Erfassungszeit (32 k Datei, 8278 Hz Spektra Breite), 10 s Relaxation und 512 Scans aufgenommen. Hierzu werden die Polymere in deuteriertem Chloroform gelöst.

SEA

Die Zusammensetzung der Styrol-Ethylacrylat-Copolymere wurde mit der Selektivität des UV-Detektors bestimmt und wieder unter denselben ¹H-NMR-Meßbedingungen überprüft.

Meßmethoden

Differentialkalorimetrie (DSC)

DSC-Messungen wurden mit einem METTLER TOLEDO STAR^e-System DSC822^e (Modul of Mettler-Toledo GmbH. 400W) durchgeführt. Die Probenmenge beträgt 10 mg für jede Messung. Während der Messung wird ein Stickstoffgasstrom bei einer konstanten Flussrate abgeführt. Die Proben werden mit einer Temperaturrampe von 7,5 K/min zwischen -50 und 110 °C gemessen.

High Performance DSC (HPer DSC)

Die verwendete HPer DSC war ein Diamond Differential Scanning Calorimeter der Firma PerkinElmer, ausgestattet mit einem Intracooler II (Kompressor-Kühler) und versehen mit dem so genannten „Power-compensation principle“. Genauigkeit der Kalorimeter <±1%, Präzision <±0,1%, Empfindlichkeit 0,2 µW. Die Heiz- und Kühlraten betragen 400 K/min. Temperatur und Wärmefluss des DSC wurden mit Referenzstandards im Bereich der auftretenden Umwandlungen kalibriert. Für die Auswertung wurde das Programm Pyris verwendet.

Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopische Untersuchungen der Copolymeren mit hohem Umsatz werden mit einem Orthoplan Optical Instrument (Leitz, Deutschland), durchgeführt. Hierzu wurden hochkonzentrierte THF-Lösungen angesetzt und mit einer Mikropipette auf eine Mikrotiterplatte getropft. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels können die Proben direkt analysiert werden.

9. Zusammenfassung

Die Kombination von schnellen und parallelen Polymersynthesen mit Methoden der Hochdurchsatzanalyse ist ein wertvolles Werkzeug in der kombinatorischen Materialforschung. Auf diese Weise lassen sich kombinatorische Polymerbibliotheken schnell und effektiv herstellen und nutzen.

Ausgehend von der Tatsache, dass gegenwärtig neue Polymerstrukturen und Eigenschaften hauptsächlich durch die Kombination bekannter Monomere erhalten werden, kommt der schnellen und sinnvollen Kombination dieser Monomere erhebliche Bedeutung zu. Dabei werden immer komplexere Polymerstrukturen erhalten, die neben der Molmassenverteilung zusätzlich Verteilungen nach der chemischen Zusammensetzung, der Funktionalität oder der molekularen Topologie aufweisen können. Dementsprechend kommt der detaillierten Charakterisierung dieser Materialien erhöhte Bedeutung zu.

Während sich verschiedene Arbeitsgruppen intensiv mit der Optimierung von schnellen und parallelen Polymersynthesen bzw. Katalysatoroptimierungen beschäftigen, wurde der Entwicklung von schnellen und parallelen Analysemethoden bisher noch nicht die nötige Aufmerksamkeit geschenkt. Deshalb bestand das Ziel der vorliegenden Arbeit in der Entwicklung von Hochdurchsatzmethoden für die Polymerchromatographie. Am Beispiel von in-situ phasenseparierenden statistischen Copolymeren sollte gezeigt werden, dass der Zusammenhang zwischen chemischer Heterogenität, Molmassenverteilung und Phasenseparation durch schnelle und parallele Verfahren untersucht werden kann. Durch Optimierung der entsprechenden chromatographischen Methoden sollte es ermöglicht werden, Molmassenbestimmungen in wenigen Minuten durchzuführen. Die Bestimmung der chemischen Heterogenität sollte durch Wechselwirkungschromatographie gekoppelt mit der FTIR-Spektroskopie in vergleichbar kurzen Taktzeiten realisiert werden. Schließlich sollte das Phasenseparationsverhalten durch schnelle Thermoanalyse bzw. durch mikroskopische Untersuchungen an Mehrfacharrays charakterisiert werden.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können wie folgt zusammengefasst werden:

(1) Durch schnelle und parallele Polymersynthese wurden statistische Styrol-Ethylacrylat- und Styrol-Butylacrylat-Copolymere unterschiedlicher Zusammen-

setzung hergestellt. Dabei wurde ein beheizbarer Laborschüttler verwendet, der eine hohe Präzision der Temperaturführung ermöglicht. Als Initiatoren wurden Azo- und Peroxyverbindungen verwendet; der Umsatz wurde über die Polymerisationszeit gesteuert. Im Ergebnis wurden jeweils Serien mit Umsätzen <10% und >90% erhalten.

(2) Die Bestimmung der Molmassenverteilungen der Proben erfolgte durch Größenausschlusschromatographie. Anstelle konventioneller Säulensysteme, bei denen die Analysenzeiten mehr als 30 min bei Flussraten von 1 ml/min betragen, wurden stationäre Phasen verwendet, die das Arbeiten bei sehr hohen Flussraten gestatten. Durch Optimierung der chromatographischen Bedingungen und Flussraten von 2-5 ml/min konnten die Analysenzeiten auf ca. 2,5 min pro Probe gesenkt werden. Die Kalibration des SEC-Säulensystems war innerhalb von 13 min anstelle der sonst benötigten 200 min abgeschlossen. Die Reproduzierbarkeit der Methode wurde durch Mehrfachmessungen überprüft. Die relativen Standardabweichungen betragen <5% für M_w und <2% für M_n und liegen damit im Bereich konventioneller Messungen.

(3) zur Bestimmung der chemischen Heterogenität der Copolymere wurden Methoden der Gradienten-HPLC entwickelt. Durch Anwendung neuer, hochleistungsfähiger stationärer Phasen mit sehr kleinen Dimensionen und steilen Lösungsmittelgradienten gelang es, Trennungen in weniger als 2 min pro Messung durchzuführen. Für die quantitative Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Elutionsvolumen und chemischer Zusammensetzung wurden chemisch engverteilte Copolymere (geringer Umsatz bei der Polymerisation) verwendet. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung als Funktion des Elutionsvolumens ergab sich durch die Selektivität des UV-Detektors direkt gekoppelt mit der HPLC.

(4) Mit Hilfe der entwickelten schnellen HPLC-Methoden gelang es, die Copolymere nach ihrer chemischen Zusammensetzung zu trennen und die Breite der chemischen Heterogenität als Funktion der Monomierzusammensetzung zu bestimmen. Erwartungsgemäß wiesen die Copolymere mit den höchsten Styrolanteilen die geringsten chemischen Heterogenitäten auf. Damit war bei diesen Copolymeren nicht mit einer in-situ-Phasenseparation zu rechnen. Demgegenüber war für Acrylat-reiche Copolymere Mikrophasenseparation zu erwarten.

(5) Für erste orientierende Untersuchungen zur Phasenseparation wurden die Copolymere mittels Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. Das Auftreten von zwei Glasübergängen sollte ein erster Hinweis auf Phasenseparation sein. In Übereinstimmung mit den Befunden aus der HPLC wurden für Styrol-Ethylacrylat-Copolymere mit hohem Ethylacrylatgehalt zwei Glastemperaturen gefunden, die einer Ethylacrylat-reichen Phase (niedrige T_g) und einer Styrol-reichen Phase (hohe T_g) zugeordnet werden können. Für Styrol-reiche Copolymere wurde jeweils nur eine Mischglastemperatur gefunden. Die Phasenseparation konnte auch durch optische Mikroskopie belegt werden. Die schnelle Probenpräparation erfolgte durch Lösen einer kleinen Probenmenge und Auftropfen der Lösung auf eine Mikrotiterplatte. Nach Trocknen der Schichten wurde die Mikrotiterplatte im Lichtmikroskop abgerastert.

(6) Schnelle und umfassende Informationen zum Zusammenhang zwischen chemischer Heterogenität und Phasenseparation können durch Kombination der schnellen HPLC und einer neuen DSC-Methode erhalten werden. Mit dem als HPer-DSC bezeichneten Verfahren können Polymermengen im Bereich weniger Mikrogramm mit Heizraten von mehreren Hundert Grad pro Minute analysiert werden. In einem ersten Schritt wurden Polymerkomponenten in HPLC-typischen Konzentrationen auf eine Aluminiumfolie aufgesprüht. Dazu wurde das LC-Transform Interface verwendet. Die so erhaltenen beschichteten Al-Folien wurden zerschnitten, um die Polymerfraktionen zu isolieren. Anschließend erfolgte die schnelle Analyse in der HPer-DSC. Die auf diese Weise erhaltenen DSC-Befunde korrelieren hervorragend mit den Befunden aus der konventionellen DSC.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es auch in der kombinatorischen Materialforschung möglich ist, durch leistungsfähige Analysemethoden schnelle und umfassende Strukturinformationen abzuleiten. Aufgrund der hohen Komplexität der synthetischen Polymere muss der Informationsgehalt unterschiedlicher Methoden miteinander kombiniert werden. Sowohl die chromatographischen als auch die spektroskopischen und thermoanalytischen Methoden bieten aber die Möglichkeit, große Probenzahlen in kurzer Zeit effektiv zu bearbeiten.

Literatur

- [1] Amis, E.J., Xiang, X-D., Zhao, J-C., MRS Bulletin, 2002, April, 295
- [2] Meredith, J.C., Karim, A., Amis, E.J., Macromolecules, 2000, 33, 5760
- [3] Sucholeiki, I. (Ed.), High-Throughput Synthesis, Marcel Dekker, New York, 2001
- [4] Meier, M.A.R., Hoogenboom, R., Schubert, U.S; Macromol. Rapid Commun. 25, 2004, 21
- [5] <http://www.schubert-group.com/>
- [6] <http://www.symyx.com>
- [7] Hoogenboom, R., Meier, M., Schubert, U.S., Macromol. Rapid Commun., 24, 2003, 16
- [8] Overview on combinatorial techniques as special issue in Macromol. Rapid Commun., 2003, 25
- [9] Jung, G., Combinatorial Chemistry Synthesis, Analysis, Screening, Wiley, 1999
- [10] Hiller, W., Brüll, A., Argyropoulos, D., Hoffmann, E., Pasch, H., Magn. Reson. Chem., 43, 2005, 729
- [11] Hatada, K., Kitayama, T., NMR Spectroscopy of Polymers, 2004
- [12] Hiller, W., Brüll, A., Argyropoulos, D., Hoffmann, E., Pasch, H., Magn. Reson. Chem., 43, 2005, 729
- [13] Trathnigg, B., ACS Symp. Ser. 731, T. Provder, (Ed.), 1, 1999
- [14] Meehan, E., O'Donohue, S., in Chromatographic characterization of polymers: hyphenated and multidimensional techniques, T. Provder, (Ed.), ACS, 1995
- [15] Barth, H. G., Boyes, B.E.; Jackson, C., Anal. Chem. 66, 1994, 595R
- [16] Trathnigg, B., J. Liq. Chromatogr., 13, 1990, 1731
- [17] Trathnigg, B., J. Liq. Chromatogr., 552, 1991, 505
- [18] Trathnigg, B., Yan, X.; Chromatogr., 33, 1992, 467
- [19] Vandermeeren, P., Vanderdeelen, J., Baert, L., Anal. Chem., 64, 1992, 1056
- [20] Dreux, M., Lafosse, M., Morin-Allory, L. LC-GC Int., 9, 1996, 148
- [21] Leseq, J., Millequant, M., Patin, M., Teyssie, P., in Chromatographic characterization of polymers: hyphenated and multidimensional techniques, T. Provder, (Ed.), ACS, 1995

- [22] Kilz, P., Krüger, R.-P., Much, H., Schulz, G., in *Chromatographic characterization of polymers: hyphenated and multidimensional techniques*, T. Provder, Ed., ACS, 1995
- [23] Hunkeler, D., Bartkowiak, A., Murgasova, R. Berek, D. *Int. J. Polym. Anal. & Char.*, 9, 2004, 1-12
- [24] Trathnigg, B., Kollroser, M., Parth, M., Röblreiter, S., *Symp. Ser. 731*, T. Provder, (Ed.), ACS, 13, 1999
- [25] Glöckner, G., *Gradient HPLC of Copolymers and Chromatographic Crossfraktionation*, Springer, Berlin, 1991
- [26] Klumperman, B., Cools, P., Philipsen, H., Staal, W., *Macromol. Symp.* 110, 1996, 1
- [27] Gagel, J. J., Biemann, K., *Anal. Chem.*, 58, 1986, 2184
- [28] Gagel, J. J., Biemann, K., *Anal. Chem.*, 59, 1987, 1266
- [29] Gagel, J. J., Biemann, K., *Mikrochim. Acta*, 11, 1988, 185
- [30] Willis, J. N., Wheeler, L., in *Chromatographic characterization of polymers: hyphenated and multidimensional techniques*, T. Provder, (Ed.), ACS, 1995
- [31] Cheung, P.C., Balke, S.T., Schunk, T.C., in *Chromatographic characterization of polymers: hyphenated and multidimensional techniques*, T. Provder, (Ed.), ACS, 1995
- [32] Dwyer, J. L., *Symp. Ser. 731*, T. Provder, (Ed.), ACS, 7, 1999
- [33] Usami, T., Gotoh, Y., Umemoto, H., Takayama, S., *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. Ed.*, 52, 1993, 145
- [34] Zhang, Y., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 99, 2005, 845
- [35] Zhang, M., Lynch, D. T., Wanke, S. E., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 75, 2000, 960
- [36] Pasch, H.; Trathnigg, B., *HPLC of Polymers*, Springer, Berlin, 1999
- [37] Pepers, M. L. H., PhD Thesis, Technische University, Eindhoven, 2004
- [38] Flory, P. J., *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, 660
- [39] Huggings, M. L., *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, 440
- [40] Scott, R. L., *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, 279
- [41] Meyer, V. E., Lowry, G. G., *J. Polym. Sci.*, 3, 1965A, 2843
- [42] Vollmert, B., *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, 1979, Vol. I, 120
- [43] Krämer, I., PhD Dissertation, TU Darmstadt, Deutschland, 1999
- [44] Tompa, H., *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, 1142

- [45] Koningsveld, R., Kleintjens, L.A., Market, G., *Macromolecules*, 10, 1977, 1105
- [46] Hildebrand, J., Scott, R., Reinhold, *The Solubility of Non-Electrolytes*, Wiley, New York, 1949
- [47] Burrell, H., in *Polymer Handbook*, Wiley, New York, 1975
- [48] Coleman, M. M., Serman, C. J., Bhagwagar, D. E., Painter, P. C., *Polymer*, 31, 1990, 1187
- [49] Scott, R. L., *J. Polym. Sci.*, 9, 1952, 423
- [50] Molau, G. E., *J. Polym. Sci. B*, 3, 1965, 1007
- [51] Kollinsky, F., Market, G., *Makromol. Chem.*, 121, 1969, 117
- [52] Meyer M. I., PhD Dissertation, TU Darmstadt, Deutschland, 1996
- [53] Small, P. A., *J. Appl. Chem.*, 3, 1953, 71
- [54] Shen, J., McIntyre, D., MacArthur, A., *Polym. Mater. Sci. Eng. Proc.*, 59, 1988, 181
- [55] Machonina, L. I., Ozerkovsky, B. V., Roschpkin, V. P., *Vysokomol. Soedin.*, B 25, 1983, 467
- [56] Ovcinnikov, E. J., Gorelov, J. P., *Vysokomol. Soedin.*, B 30, 1988, 677
- [57] Bauer, B. J., *Polym. Prepr., ACS.*, 30, 1989, 1
- [58] Garcia-Rejon, A., Rios, L., Lopez-Latorre, L.A., *Polym. Eng. Sci*, 27, 1987, 463
- [59] Ebdon, J. R., Hunt, B. J., Hussein S., *Br. Polym. J.*, 19, 1987, 333
- [60] Huglin, M. B., S. E. M. El-Begaway, *Eur. Polym. J.*, 27, 1991, 1023
- [61] Huglin, M. B., S. E. M. El-Begaway, *Eur. Polym. J.*, 25, 1993, 435
- [62] Kilz, P., in *Handbook for Size Exclusion Chromatography and Related Techniques* (Wu, C-S., Ed.), Marcel Dekker, New York, 2002
- [63] Kilz, P., in *Encyclopedia of Chromatography*, Cazes, J., (Ed.), on-line edition, Marcel Dekker, New York, 2002
- [64] Pasch, H., Kilz, P., *Macromol. Rapid Commun.* 24, 2003, 104
- [65] García Romero, I., Bashir M. A., Pasch, H., *e-polymers*, 2005, 079
- [66] Pasch, H., Kilz, P., *GIT Labor-Fachz.*, 48, 2004, 25
- [67] García Romero, I., Pasch, H., *e-polymers*, 2005, 042
- [68] Brüll, A., PhD Dissertation, TU Darmstadt, Deutschland, 2006

- [69] Hooker, T.F., Jeffery, D.J., Jorgenson, J. W., Khaledi, M. G. (Ed.), Wiley & Sons, Two-Dimensional Separations in High-Performance Capillary Electrophoresis, 1998, 581
- [70] Bertsch, W., J. High. Resolut. Chromatogr., 22, 1999, 647
- [71] Wheeler, L. M., Willis, J. N., Appl. Spectrosc. 47, 1993, 1128
- [72] Willis, J. N., Dwyer, L., Wheeler, L.M.; Polym. Mat. Sci. 69, 1993, 120
- [73] Willis, J. N., Dwyer, L., Liu, M. X., Proc. Intern. GPC Symp., Lake Buena Vista, FL, 1994
- [74] Pham, Q. T., Pétiand, R., Waton, H., Llauro-Darricades, M. –F.; Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers, Wiley, 2002
- [75] Bashir M.A., Radke W., in press, J. Chromatogr. A
- [76] Pijpers, F. J., Mathot, VBF., Goderis, B., Scherrenberg, R. L., van der Vegte, E. W., Macromolecules, 35, 2002, 3601
- [77] Pijpers, Thijs, F. J.; Mathot, Vicent, B. F.; Goderis, Bart; van der Vegte, Eric. In Proceedings of the NATAS (North American Thermal Analysis Society) 28th Annual Conference on Thermal Analysis and Applications, October 4-6, Orlando, FL; Kociba, K. J., (Ed.), 2000, 32-37
- [78] http://las.perkinelmer.com/Content/RelatedMaterials/006887_01.pdf
- [79] Minakov, A. A., Mordvintsev, D. A. Schick, Ch., Faraday Discuss., 128, 2005, 261
- [80] Strobl, G., Eur. Phys. J., 3, 2000, 165
- [81] Li, L., de Jeu, W. H., Macromolecules, 36, 2003, 4862
- [82] Wurm, A., Soliman, R., Schick, C., Polymer, 44, 2003, 7467

Lebenslauf

Schule und Studium

- 07/80 bis 07/92: „Selectividad“ (entspricht dem deutschen Abitur) in Madrid, Spanien.
- 09/92 bis 08/00: Studium der Chemie an der Universität Alcalá de Henares, Madrid. Vertiefung: Chemie-Ingenieur (Längere Studiendauer durch einen Wechsel der Studienordnung während des Studiums: Vier Semester).
- 10/00 bis 08/01: Studium an der Technischen Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie. Teilnahme am Erasmus/Socrates Austauschprogramm: Prüfungen in Makromolekularer Chemie, Einführung in die Materialwissenschaft, Anorganische Pigmente, Einführung in die Biochemie.
Abschluss: Diplom-Chemiker.
Zusätzlich belegte Fächer in Maschinenbau an der Technischen Universität Darmstadt: Energietechnik I + II, und Elektrotechnik.
- 11/02 bis 12/05: Doktorand am Deutschen Kunststoff-Institut (DKI) in Darmstadt. Thema der Arbeit: Kombinatorische Methoden zur Bestimmung der chemischen Heterogenität und der Phasenseparation von statistischen Copolymeren.

Berufserfahrung:

- 04/01 bis 10/01: Praktikum bei Merck KGaA, Darmstadt: Forschung und Produktion von Elektrolyten zur Optimierung von Li-Batterien. Arbeit mit der Glove Box in der Abteilung Technische Industrie.
- 11/01 bis 08/02: Stelle als Hilfwissenschaftler am DKI, Darmstadt: Wirtschaftliche Auswertung bei der Produktion von Polymeren mit Hilfe eines Extruders.
- Seit 08/06: Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei micro resist technology, Berlin.

Zusätzliche Kenntnisse:

- Fachliche Kenntnisse: Chromatographie (HPLC, GPC und GC (Experimente in Eindhoven, Niederland)) Detektoren: UV, RI und ELS. Spektroskopie: FTIR und NMR.

Kalorimetrie: DSC und HPer DSC (Experimente in Leuven, Belgien).

Mikroskopie: AFM, TEM, REM und optische Mikroskopie.

EDV-Kenntnisse: MS-Office und Origin.
Programme zur Auswertung chemischer Analysen (WinGPC, PSS-2D-GPC, Omnic (FTIR), LC-T (LC-Transform) und Mestrec), Spotfire.
AutoCAD.
Linux.

Sprachen: Spanisch Muttersprache.
Sehr gute Deutschkenntnisse in Wort und Schrift.
Sehr gute Englischkenntnisse in Wort und Schrift.

Iván García Romero, Darmstadt, August 2006

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Weiterhin erkläre ich, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.