

Innovative Ansätze zur chromatografischen Analyse von Additiven in Polyolefinen



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

M. Sc. David Kot

Referent: Professor Dr. Matthias Rehahn

Korreferent: Professor Dr. Rudolf Pfaendner

Darmstadt 2023

Tag der Einreichung: 03.04.2023

Tag der mündlichen Prüfung: 19.06.2023

Kot, David: Innovative Ansätze zur chromatografischen Analyse von Additiven in Polyolefinen
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt
Jahr der Veröffentlichung auf TUpriints: 2023
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-241990
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 2023

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses>



Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von August 2017 bis Februar 2021 am Fraunhofer LBF durchgeführt.

Danksagung

In erster Linie gilt mein ganz besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn dafür, dass ich meine Promotionsarbeit in Kooperation mit dem Fraunhofer LBF durchführen konnte.

Herrn Prof. Dr. Rudolf Pfaendner danke ich für inspirierende Hilfestellungen und die Übernahme des Korreferats.

Des Weiteren danke ich Herrn Dr. Robert Brüll für die Möglichkeit meine Dissertation in der Gruppe Materialanalytik anzufertigen, die hervorragende Betreuung, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die intensiven Diskussionen.

Den Kollegen der Gruppe Materialanalytik, Dr. Tibor Macko, Dr. Jan-Hendrik Arndt, Dr. Frank Malz, Helena Mertyn und Karsten Rode, sowie dem ehemaligen Kollegen Dr. Nico Apel, danke ich sowohl für den wissenschaftlichen und privaten Austausch als auch die stets sehr nette Arbeitsatmosphäre.

Ein großes Dankeschön richtet sich auch an Herrn Prof. Dr.-Ing. J.M. Bastian Etzold für das Ermöglichen der Argonphysisorptionsmessungen und Kai Brunnengräber für das hervorragende Engagement.

Bei Mingyi Zou möchte ich mich ganz besonders für die Durchführung der Ramanmessungen bedanken.

Allen meinen Freunden und ehemaligen Kollegen des Fraunhofer LBF, ganz besonders Matthias Wittemann, Silke Wanzel, Ralf Rickert, Jens Reuter, Max Pfeiffer, Patrick Siegmayer und Johannes Fischer, möchte ich für ihre aufbauenden Worte, fachlichen Ideen und die persönlichen Gespräche danken.

Ein sehr herzlicher Dank gilt schließlich meiner Familie und meinen Verwandten, für die fortwährende Unterstützung, Motivation und die unerschöpfliche Nachsicht während meiner Promotion.

Teile dieser Arbeit wurden bereits in Form eines AiF-Berichts, sowie von Postern, Präsentationen und Publikationen veröffentlicht.

AiF-Bericht:

„Entwicklung einer analytischen Methode zur quantitativen Bestimmung von modernen Stabilisatoren und deren Abbauprodukten in Thermoplasten“

gefördertes Vorhaben 19826 N

Poster:

David Kot, Jan-Hendrik Arndt, Tibor Macko, Robert Brüll

“LC with PGC as stationary phase for the separation of stabilizers”

International Symposium on Polymer Analysis and Characterization, Bethesda (MD), USA,

2.-6. Juni 2018

International Symposium on Separation Sciences, Jasná, Slovakia, 17.-20 Juni 2018

International Conference on Polyolefin Characterization, Houston (TX), USA, 21.-24. Oktober 2018

Präsentationen:

“Solid Phase Extraction for Additive Analysis in Polyolefins”

SPE International Polyolefin Conference, Houston (TX), USA, 24.-27. Februar 2019

“Analytical Technology to Meet the Challenges of a Sustainable Plastics Economy”

SPE International Polyolefin Conference, Houston (TX), USA, 23.-26. Februar 2020

Publikationen:

David Kot, Mingyi Zou, Kai Brunnengräber, Jan-Hendrik Arndt, Tibor Macko, Bastian J.M. Etzold,
Robert Brüll

**“Porous graphite as stationary phase for the chromatographic separation of polymer additives –
determination of adsorption capability by Raman spectroscopy and physisorption”**

Journal of Chromatography A, 1625 (2020) 461302

David Kot, Jan-Hendrik Arndt, Tibor Macko, Robert Brüll

“Extraction of stabilizers from polymers”

*Separation of oligomeric hindered amine light stabilizers from polyolefins via LC and phenolic
antioxidants from polyolefins by LC as well as high temperature solid phase extraction*

Journal of Separation Science, 44 (2021), 2408-2417

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	IV
Inhaltsverzeichnis	1
Abkürzungsverzeichnis	3
1.....Einleitung	7
2.....Theoretische Grundlagen	11
2.1. Additive in Polyolefinen	11
2.1.1. Primäre Antioxidantien	11
2.1.2. Sekundäre Antioxidantien	13
2.1.3. UV-Stabilisatoren	15
2.2. Adsorption	17
2.2.1. Adsorption von Lösungen in der Chromatografie	19
2.2.2. Adsorption von Gasen	20
2.3. HPLC	21
2.3.1. Detektoren in der HPLC	22
2.3.1.1. Prinzip der UV-Detektion und Unterschiede von UV-Detektoren	23
2.3.2. Stationäre Phasen in der HPLC	26
2.3.2.1. Silica	26
2.3.2.2. Poröser Grafit	28
2.3.3. SEC	31
2.3.4. LAC	33
2.3.4.1. NPLC	34
2.3.4.2. HILIC	34
2.3.4.3. Gradienten-LAC	35
2.3.5. LCCC	36
2.4. Festphasenextraktion	38
2.5. Ramanspektroskopie	39
2.5.1. Ramaneffekt	40
3.....Ergebnisse und Diskussion	42
3.1. Adsorption von Additiven an porösem Grafit	42
3.1.1. Löslichkeit von Additiven	42
3.1.2. LAC-Untersuchungen von Additiven an porösem Grafit	42
3.1.3. Gradienten-LAC-Trennungen von Additiven an porösem Grafit	44
3.1.4. Ramanspektroskopische Untersuchungen der Adsorption von Additiven an porösem Grafit	47
3.1.5. Gasadsorptionsuntersuchungen an reinem porösem und Additiv-beladenem Grafit	51
3.1.6. Fazit	55
3.2. Trennung von Additiven und Polyolefinen	56
3.2.1. HPLC-Trennungen von Polyethylen/Polypropylen und Antioxidantien	56
3.2.2. HPLC-Trennung von Polyethylen/Polypropylen und oligomeren HALS	58
3.2.3. Konstruktion und Optimierung der HT-SPE	61
3.2.4. Quantitative Bestimmung der Extrakte nach der HT-SPE	62
3.2.5. GC-MS-Analyse der Extrakte	67

3.2.6.	Fazit	71
3.3.	GPC-Trennung von Additiven	72
3.3.1.	RT-GPC-Trennung von Additiven	72
3.3.2.	HT-UV-Absorption von Additiven	77
3.3.3.	HT-GPC-UV-Trennung von Additiven	80
3.3.4.	Additivbestimmungen in Polypropylen-Compounds	82
3.3.5.	Fazit	85
4.....	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	86
5.....	Experimentalteil	89
5.1.	Additive	89
5.2.	Gradientenmessung	93
5.3.	Probenpräparation für die Ramanspektroskopie und Argonphysisorptionsmessungen	94
5.4.	Ramanspektroskopie	94
5.5.	Argonphysisorptionsmessung	95
5.6.	HPLC-Voruntersuchungen für die Übertragung auf SPE	95
5.7.	Extrusion von Modell-Compounds	95
5.8.	HT-SPE	96
5.9.	SPE und Aufarbeitung	97
5.10.	NMR	97
5.11.	GC-MS	97
5.12.	RT-GPC von Additiven	98
5.13.	HT-GPC-UV von Additiven	98
6.....	References	100
	Anhang	107

Abkürzungsverzeichnis

Physikalische Größen	Bezeichnung	Wert	Einheit
h	Planck'sches Wirkungsquantum	$6,626 \cdot 10^{-34}$	[J·s]
R	universelle Gaskonstante	8,145	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]

Physikalische Variablen	Bezeichnung	Einheit
α	Polarisierbarkeit	[C·m ² ·V ⁻¹]
A	Absorbanz	[-]
A ₁	mittlere Peakfläche	[-]
A ₂	mittlere Peakfläche	[-]
a.u.	willkürliche Einheit	[-]
b	Weglänge der Zelle	[cm]
c	molare Probenkonzentration	[mol·L ⁻¹]
c	Konzentration	[g·L ⁻¹]
C	Konzentration in der mobilen Phase	[g·L ⁻¹]
C'	relativer Druck	[-]
d	Durchmesser	[m]
δ	chemische Verschiebung	[ppm]
Δ	Wärme	[J]
ΔG	freie Gibbs-Energie	[J·mol ⁻¹]
ΔH	Enthalpiedifferenz	[J·mol ⁻¹]
ΔS	Entropiedifferenz	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
ΔT	Temperaturdifferenz	[K]
ϵ	molarer Extinktionskoeffizient	[L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
E	Energie	[J]
\vec{E}	Elektrische Feldstärke	[N·C ⁻¹]
ϑ	Temperatur	[°C]
I	Intensität des transmittierten Lichtstrahls	[W·m ⁻²]
I ₀	Intensität des einfallenden Lichtstrahls	[W·m ⁻²]
k	Retentionsfaktor	[-]
K	Gleichgewichtskonstante	[-]

K_D	Verteilungskoeffizient	[-]
λ	Wellenlänge	[m]
m	Masse	[kg]
$\vec{\mu}$	elektrisches Dipolmoment	[C·m]
M	Molekulargewicht	[g·mol ⁻¹]
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis	[kg·C ⁻¹]
ν	Frequenz	[Hz]
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	[m ⁻¹]
p	Druck	[Pa]
P	Leistung	[W]
p_0	Sättigungsdruck	[Pa]
q	Normalkoordinate	
q	Konzentration auf der stationären Phase	[-]
Q	adsorbierte Menge	[mmol·g ⁻¹]
q_s	Sättigungskapazität	[-]
T	Temperatur	[K]
τ	Scherung	[N·m ⁻²]
t_0	Totzeit	[min]
t_R	Retentionszeit	[min]
υ	Schwingungsquantenzahl	[-]
U	Elektrische Spannung	[V]
V	Volumen	[m ³]
V_0	Totvolumen	[mL]
V_P	Porenvolumen	[m ³]
V_R	Retentionsvolumen	[m ³]
V_Z	Zwischenvolumen	[m ³]
ω	Kreisfrequenz	[s ⁻¹]

Abkürzungen

ACN	Acetonitril
AO	Antioxidant
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C	Kohlenstoff
CH ₂	Methylen

CHCl ₃	Chloroform
CH ₃ COOH	Essigsäure
CO	Carbonyl
DAD	Dioden Array-Detektor
DCM	Dichlormethan
ELS	Verdampfungs-Lichtstreuung
EtOH	Ethanol
GC	Gaschromatografie
Gew.	Gewicht
GPC	Gel-Permeations-Chromatografie
HALS	gehinderte Amine
HILIC	hydrophile Wechselwirkungschromatografie
H ₂ O	Wasser
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatografie
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HT	Hochtemperatur
IR	Infrarot
KOH	Kaliumhydroxid
LAC	Adsorptionschromatografie
LC	Flüssigchromatografie
LCCC	Chromatografie unter kritischen Bedingungen
MALDI-TOF	Methode der Massenanalyse kombiniert mit der Flugzeitanalyse
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
MTBE	tert-Butylmethylether
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
NH ₃	Ammoniak
NMR	Kernresonanz
N ₂ O	Distickstoffmonoxid
NPLC	Normalphasenchromatografie
ODCB	1,2-Dichlorbenzol
ODS	Octadecylsilan
OH	Hydroxid
PE	Polyethylen
PGC	poröser Graft

Ph-S-Ph	Phenol-Schwefel-Phenol
PP	Polypropylen
PREG	polarer Retentionseffekt des porösen Graphits
PTFE	Polytetrafluoroethylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RI	Brechungsindex
RP	Umkehrphase
RT	Raumtemperatur
S	Signal
SDV	Styrol-Divinylbenzol
SEC	Größenausschlusschromatografie
SFE	superkritische Flüssigkeitsextraktion
SGLC	Lösungsmittelgradientenchromatografie
Si-OH	Silanol
Si-O-Si	Siloxan
SPE	Festphasenextraktion
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TGLC	Temperaturgradientenchromatografie
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
UVA	Ultraviolett-Absorber
VWD	variabler Wellenlängen-Detektor

1. Einleitung

Die Extrahierbarkeit von Additiven aus Kunststoffen, die Auftrennung der Additive sowie deren quantitative Analyse stellen seit der Herstellung von Polymeren und der kontinuierlichen Verbesserung ihrer Langzeiteigenschaften durch den Einsatz optimierter Additive eine konsistente Herausforderung dar.

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Analyse von Additiven in Polyolefin-Formulierungen. Die Produktion von Polyolefinen, vor allem Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP), hat weltweit innerhalb der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts rapide zugenommen. Die Geschichte dieser Polymere beginnt dabei mit der Hochdruckpolymerisation von Polyethylen aus Ethylen und Benzaldehyd, die 1933 entdeckt wurde. Den ersten kommerziellen Durchbruch erreichten PE und PP mit der Polymerisation von Ethylen (1953) und Propylen (1954) mittels Übergangsmetall- bzw. Koordinationskatalysatoren (Ziegler-Natta-Verfahren) [1]. Ein weiterer ebenso nennenswerter Durchbruch gelang 1983 mit der Entwicklung von Metallocen-Katalysatoren [2,3]. Parallel zu den Entwicklungen im Bereich der Synthese wurde gleichzeitig die Extrusion von Polyolefin-Compounds optimiert und damit wurden auch die in den Compounds verarbeiteten Additive variiert und weiterentwickelt. Diese Additive, vor allem Verarbeitungs-, Prozess- sowie Lichtstabilisatoren, sind extrem wichtig für den Erhalt der Eigenschaften von Polyolefinen bei Verarbeitung und Gebrauch. Ihre Rolle ist daher nicht zu unterschätzen. Entsprechend wichtig ist eine ausgefeilte Analytik für diese Substanzen. Gerade bei der Entwicklung neuer Kunststoffformulierungen ist dies von Bedeutung, da hier die eingesetzte Additivmenge genau austariert werden muss. Darüber hinaus ist die Bestimmung von Additivkonzentrationen vor allem in Verpackungsmaterialien von Lebensmitteln oder Medikamenten erforderlich [4] (meist sind diese aus Polyolefinen hergestellt). Die in den Verpackungen enthaltenen Additive können, insbesondere durch Migration in die verpackten Güter, besonders schnell in den menschlichen Körper gelangen und direkt oder nach einiger Zeit durch die Bildung von Abbauprodukten gesundheitsschädliche Wirkungen entfalten [5,6]. Der Erfolg von Kunststoffen, der aus der Summe von Lebensdauer, Beständigkeit und Wirtschaftlichkeit resultiert, ist somit eisen mit der Additivanalyse verbunden.

In einigen Fällen lassen sich Additivkonzentrationen über Ultraviolett(UV)- oder Infrarot(IR)-Spektroskopie bestimmen. In der Regel ist es jedoch erforderlich, dass die Additive aus der Kunststoffmatrix über geeignete, kommerzielle Extraktionsverfahren extrahiert und angereichert werden [7], damit überhaupt erst Aussagen zu Additivmengen in Kunststoffen möglich sind [8,9]. Dieser Präkonzentrationsschritt ist unentbehrlich, da Additive nur in sehr geringen Mengen, meist sind es Zehntel oder Hundertstel Gewichtsprozent, in Kunststoffen eingearbeitet werden. Für viele Kunststoffe ist die Extraktion der Additive keine große Hürde, da sich sowohl Polymer als auch Additiv in den gleichen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur(RT)-Bedingungen gleichermaßen gut lösen. Anders

allerdings ist es für Polyolefine, diese sind erst bei hohen Temperaturen zwischen ca. 120 °C und 160 °C, abhängig vom Lösungsmittel und Molekulargewicht, löslich. Da für den Anwendungsbereich von Polyolefinen in fertigen Kunststoffprodukten bevorzugt Polyolefine mit höheren Molekulargewichten, im Bereich 10^4 bis 10^6 g/mol, eingesetzt werden, kann davon ausgegangen werden, dass eher der obere Temperaturbereich für eine vollständige Auflösung einer Polyolefinprobe gilt. Damit trotz der hohen Temperaturen, die für die Auflösung von Polyolefinen nötig sind, eine Extraktion der Additive aus Polyolefinprodukten möglich ist, wird die Soxhlet-Extraktion angewendet. Um die Effizienz der Soxhlet-Extraktion zu steigern wird das Polyolefinprodukt fein gemahlen und so die extrahierbare Fläche maximiert, während kontinuierlich bei relativ geringem Lösungsmiteleinsatz extrahiert wird [10–12]. Dabei können für die meisten Additive bereits gute Ergebnisse hinsichtlich der Additivgehalte bei Extraktionen zwischen ca. 60 °C bis 80 °C erreicht werden, nicht jedoch für oligomere Additive. Oligomere Additive werden im Gegensatz zu niedermolekularen Additiven zunehmend in Kunststoffen eingearbeitet, da sie über einen längeren Zeitraum im Kunststoff verbleiben und somit die Langzeiteigenschaften der Kunststoffe verbessern und ihre Lebensdauer steigern. Die Extrahierbarkeit der Gruppe von oligomeren Additiven ist aufgrund ihrer quasi nicht-vorhandenen Migrierbarkeit gegenüber niedermolekularen Additiven herabgesetzt und ist dadurch nicht über die sonst übliche Soxhlet-Extraktion möglich.

Der hohe Zeitbedarf [13,14] von Soxhlet-Extraktionen und die mangelnde Anwendbarkeit bei oligomeren Verbindungen begründen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchung und Weiterentwicklung alternativer Extraktionsmethoden. Bereits literaturbekannt ist neben der Soxhlet-Extraktion die superkritische Flüssigkeitsextraktion (SFE), die ebenso als Extraktionsmethode für Additive eingesetzt wurde. Allerdings werden bei der SFE polare Substanzen, verglichen mit unpolaren, deutlich schlechter extrahiert und unpolare niedermolekulare Polyolefinfraktionen können bei diesem Prozess herausgelöst werden und weitere Analysen der Extrakte erschweren [15–20].

Eine weitere bekannte Extraktionsmethode zur Präkonzentrierung von Analyten ist die Festphasenextraktion (SPE). Ihr Einsatz zur Anreicherung von Additiven aus Kunststoffen ist allerdings bisher nicht literaturbekannt. Es scheint, dass das Potenzial der SPE in diesem Zusammenhang nicht ausgeschöpft ist und diese eine Möglichkeit darstellt Additive aus Kunststoffen zu extrahieren. Der Vorteil der SPE gegenüber der Soxhlet-Extraktion liegt darin, dass die gesamte, aufgelöste Probe mit Hilfe einer festen Phase selektiv extrahiert werden kann und der Extraktionsprozess präziser gesteuert werden kann. Kommerziell erhältliche SPE-Apparaturen sind auf Arbeiten bei RT ausgelegt. Für die vollständige Auflösung einer Polyolefinprobe und die damit verbundene Extraktion der darin enthaltenen Additive sind jedoch hohe Temperaturen notwendig. Beispiele für SPE bei hohen Temperaturen sind bisher nicht bekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb zunächst eine Hochtemperatur(HT)-SPE konstruiert, die es erlaubt die SPE ebenfalls bei hohen Temperaturen durchzuführen und damit eine Vielzahl von Additiven selektiv aus Polyolefin-Compounds zu extrahieren. Um eine geeignete feste Phase für die SPE zu finden wurden zunächst analoge Untersuchungen mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (*High Performance Liquid Chromatography*; kurz: HPLC) durchgeführt. Dabei wurden Grafit- und Silica-Phasen erprobt, die später ebenfalls auf die SPE übertragen werden konnten. Anschließend wurden Polyolefin-Compounds mit bekannten Additivgehalten als Testcompounds für die HT-SPE-Analyse hergestellt. Die erhaltenen Extrakte wurden hinsichtlich der Quantifizierbarkeit der enthaltenen Additive untersucht und hingehend Abbauprodukten von Additiven analysiert.

Alternativ zur SPE wurde der Ansatz verfolgt die Additive mittels HT-GPC zunächst von der Matrix und dann auch direkt voneinander zu trennen. Dabei wurden GPC-Säulen eingesetzt, die optimal für die Trennung im Molekulargewichtsbereich von Additiven geeignet sind. Anschließend wurden die Testcompounds ebenfalls mit Hilfe der HT-GPC-UV untersucht, um die enthaltenen Additivmengen direkt zu bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben der Extraktion von Additiven aus Kunststoffen ebenfalls die damit im weiteren Zusammenhang stehende Trennung der extrahierten Additive voneinander untersucht, die für eine separate Quantifizierung der einzelnen Additive notwendig ist. Schließlich enthalten Kunststoffcompounds in der Regel mehrere Additive, um optimale Langzeiteigenschaften zu erreichen und das Polymer effizient vor Abbau zu schützen. Die Additivanteile werden dabei immer so gewählt, dass das Endprodukt nicht an Qualität verliert, also die mechanischen und thermischen Eigenschaften nicht beeinträchtigt werden. Die meisten Antioxidantien (AO) unterscheiden sich strukturell kaum voneinander, ähnlich ist es bei den UV-Absorbern (UVA). Das macht es besonders anspruchsvoll diese Additive zu trennen. Ein geeignetes Verfahren für die Trennung von Additiven ist die Flüssigchromatografie (*Liquid Chromatography*; kurz LC). Dabei hat sich bereits sehr früh herausgestellt, dass die LC sich nicht nur für die Separation extrahierter Additive eignet, sondern auch quantitative Aussagen zu den Analytmengen erlaubt [21–23]. Meist werden bei flüssigchromatografischen Trennungen von Additiven Silica-basierte stationäre Phasen eingesetzt [24], vorwiegend Umkehrphasen(RP)-Systeme [25]. Hinsichtlich der mobilen Phase werden meist Lösungsmittelgradienten verwendet [26]. Häufig wurden für die Trennung von AO [24,27–29] und UVA [24,28–30] RP-Systeme in Verbindung mit einem Lösungsmittelgradient $H_2O \rightarrow ACN$ oder einem (THF-ACN-)MeOH- H_2O -Eluenten [31–33] eingesetzt. Darüber hinaus wurden AO auch mit Hilfe von Silica-Phasen und n-Heptan $\rightarrow CHCl_3$ [8] bzw. n-Hexan $\rightarrow DCM$ [34] Gradienten sowie niedermolekulare gehinderte Amine (HALS) und UVA mittels RP-Phasen und einem Gradient von DCM/EtOH (80/20) zu MeOH [35] getrennt.

Chromatografische Untersuchungen haben darüber hinaus bereits gezeigt, dass sich oligomere HALS mittels Silica-basierter oder GPC-Phasen nur unter Zugabe von organischen Aminen wie Diethanolamin [36], NH_3 in H_2O [37,38], NH_3 in MeOH [38], Ethylacetat-ACN-Diethylamin/Triethylamin [39], n-Hexylamin [40], MeOH-Ammoniumformiat in H_2O [41] oder unter Zugabe von KOH [42] trennen lassen. Dies resultiert aus der starken Interaktion basischer Aminogruppen der oligomeren HALS mit den Hydroxylgruppen der stationären Phasen.

Niedermolekulare HALS konnten an Aminosilicaphasen in H_2O -ACN [43] und sowohl niedermolekulare als auch oligomere HALS in Ethylacetat-ACN-Triethanolamin-Essigsäure [44] getrennt werden, andere Trennungen von niedermolekularen und oligomeren HALS sind in [45] zusammengefasst.

Neben der Chromatografie liefern weitere analytische Techniken wie die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) Informationen zur Struktur, Zusammensetzung und Menge extrahierter Additive [46], während anhand der MALDI-TOF-MS [47–49] bzw. der GC-MS [24,45] Molekulargewichte von Extraktbestandteilen bestimmt werden.

Die vorgestellten chromatografischen Systeme ermöglichen zwar die Trennung von unterschiedlichen AO, UVA und HALS, jedoch lassen sich dabei nur wenige Additive ähnlicher Struktur voneinander trennen. Wird allerdings die Vielfalt der strukturähnlichen Additive für den Einsatz in Kunststoffen in Betracht gezogen, dann lässt sich feststellen, dass die primär nach Unterschieden in der Polarität trennenden Silica-basierten Phasen schnell an ihre Grenzen stoßen und den heutigen Anforderungen an eine Additivanalytik kaum mehr gerecht werden.

Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere stationäre Phasen untersucht, vor allem aber poröser Grafit (*Porous Graphitic Carbon*, kurz: PGC), der sich bereits in der Vergangenheit durch strukturselektive Trennungen auszeichnete. Des Weiteren wurde mittels Ramanspektroskopie untersucht, ob Wechselwirkungen zwischen PGC und Additiven nachgewiesen werden können, um so ein tiefergehendes Verständnis des Adsorptionsverhaltens von PGC zu entwickeln. Konkret wurde dabei versucht die Verschiebung von Banden im Ramanspektrum von PGC mit der Struktur der adsorbierten Additive zu korrelieren. Als weitere Methode wurden Argonphysisorptionsmessungen hinzugezogen. Diese geben Aufschluss zur Art der Wechselwirkung der Additive mit PGC und über Unterschiede in der Stärke der Adsorption, d.h. der Intensität der Wechselwirkung der Additive mit PGC. Dabei konnte ein Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der Raman- und Physisorptionsmessungen und dem Adsorptionsverhalten von AO und UVA in der Chromatografie hergestellt werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Additive in Polyolefinen

Polyolefin-Formulierungen sind, wie die Mehrheit aller Polymere heute, ohne den Zusatz von Stabilisatoren unvorstellbar. Eine Grundvoraussetzung für den Einsatz von Stabilisatoren in Polymeren ist deren Kompatibilität mit der polymeren Matrix. Die Stabilisatoren schützen dabei die Polymerketten vor einem unkontrollierten Abbau, indem Degradationsprozesse verhindert oder zumindest gehemmt werden. Dadurch wird der Erhalt der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Polyolefinen garantiert. Verschiedene Faktoren können den Abbauprozess von Polyolefinen fördern: Der Abbau kann thermisch, photochemisch, mechanisch (bspw. bei der Verarbeitung) oder durch die Oxidation stattfinden [50,51].

Zu den zwei bekanntesten Gruppen von Stabilisatoren, die in der Polymerchemie eingesetzt werden, gehören Antioxidantien (AO) und Lichtstabilisatoren bzw. UV-Absorber (UVA).

2.1.1. Primäre Antioxidantien

Zu der verbreitetsten Klasse von Stabilisatoren, die die Polyolefine vor Abbauprozessen schützen, gehören die AO. Zu den AO zählen zunächst vor allem die primären AO, auch phenolische AO genannt. Die größte Menge an phenolischen AO wird auch heutzutage noch zum Schutz und zur Stabilisierung von Polyolefinen eingesetzt. Phenolische AO wirken stabilisierend, indem sie als Radikalfänger ein Wasserstoffatom abgeben. Das Phenoxylradikal kann weitere Radikale abfangen oder mit Sauerstoff reagieren und schließlich inerte Chinonderivate bilden [52]. In Abbildung 1 ist der Mechanismus zur Stabilisierung über die Bildung von Phenoxylradikalen dargestellt [53].

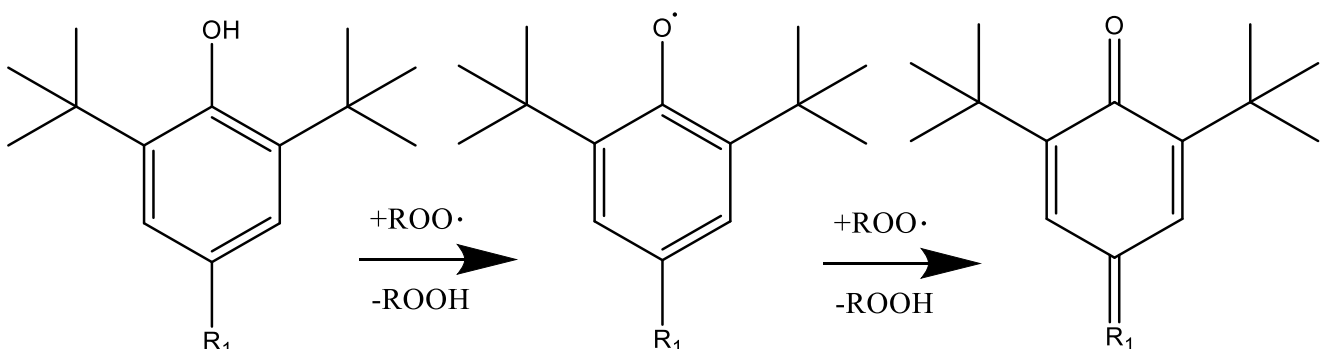


Abbildung 1 Mechanismus der Radikalbildung sterisch gehinderter Phenole und die Desaktivierung des Hydroperoxidradikals mittels Phenoxylradikal.

Der Inhibierungsprozess, durch den das Polyolefin geschützt wird, erfolgt über die Bildung des sauerstoffzentrierten Radikals, das als Wasserstoff- bzw. Elektronendonator verstanden wird. Phenolische AO fangen vor allem Alkoxy- und Alkylperoxyradikale ab und verhindern auf diese Weise die Autoxidation der Polyolefine.

Bereits veröffentlichte Studien haben gezeigt, dass das sterisch gehinderte 2,4,6-substituierte Phenol im Gegensatz zu einer anderen Anordnung der Substituenten zu den effizientesten Phenolen in Bezug auf maximale Stabilität des Phenoxyradikals zählt [50,51,54].

In Abbildung 2 werden einige Strukturen von phenolischen AO vorgestellt, die vorwiegend in Polyolefinen eingesetzt werden. Sehr oft werden AO eingesetzt, die mehr als eine phenolische Gruppe in ihrer Struktur aufweisen. Dies hat zur Folge, dass solche AO mehrfach Radikale ausbilden können, wobei die stabilisierende Wirkung direkt proportional zur Zahl an AO-Einheiten ist.

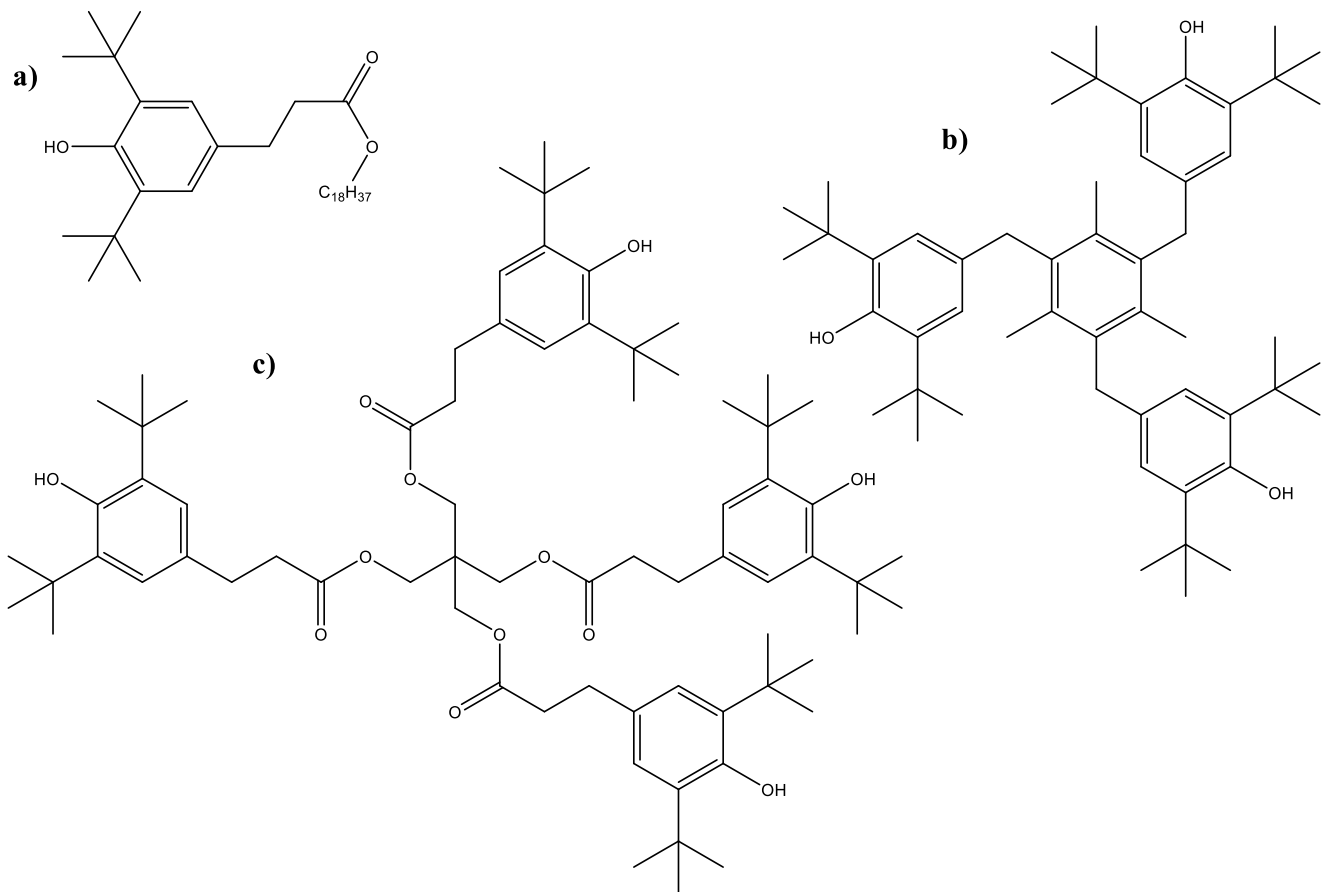


Abbildung 2 Bekannte phenolische AO für die Stabilisierung von Polyolefinen: a) AO1, b) AO2 und c) AO3.

2.1.2. Sekundäre Antioxidantien

Neben der Gruppe von sterisch gehinderten Phenolen als Stabilisatorklasse für den Einsatz in Polyolefinen hat sich über die letzten Jahrzehnte ebenso die Klasse der mehrwertigen Phosphite, die sog. sekundären AO, durchgesetzt. Diese überaus effektiven Hydroperoxidzersetzer finden als sog. Verarbeitungstabilisatoren bei der Fertigteilherstellung von Polyolefinen Anwendung und verhindern Vernetzungsreaktionen von aktivierten Polymerketten. Sekundäre Antioxidantien werden in der Regel in Verbindung mit phenolischen AO eingesetzt, um somit den Schutz des Polyolefinmaterials vor Abbauprozessen zu jedem Zeitpunkt der Herstellung und darüber hinaus garantieren zu können [51]. Eine schematische Darstellung des Abbaumechanismus von Polyolefinen ist in Abbildung 3 gezeigt.

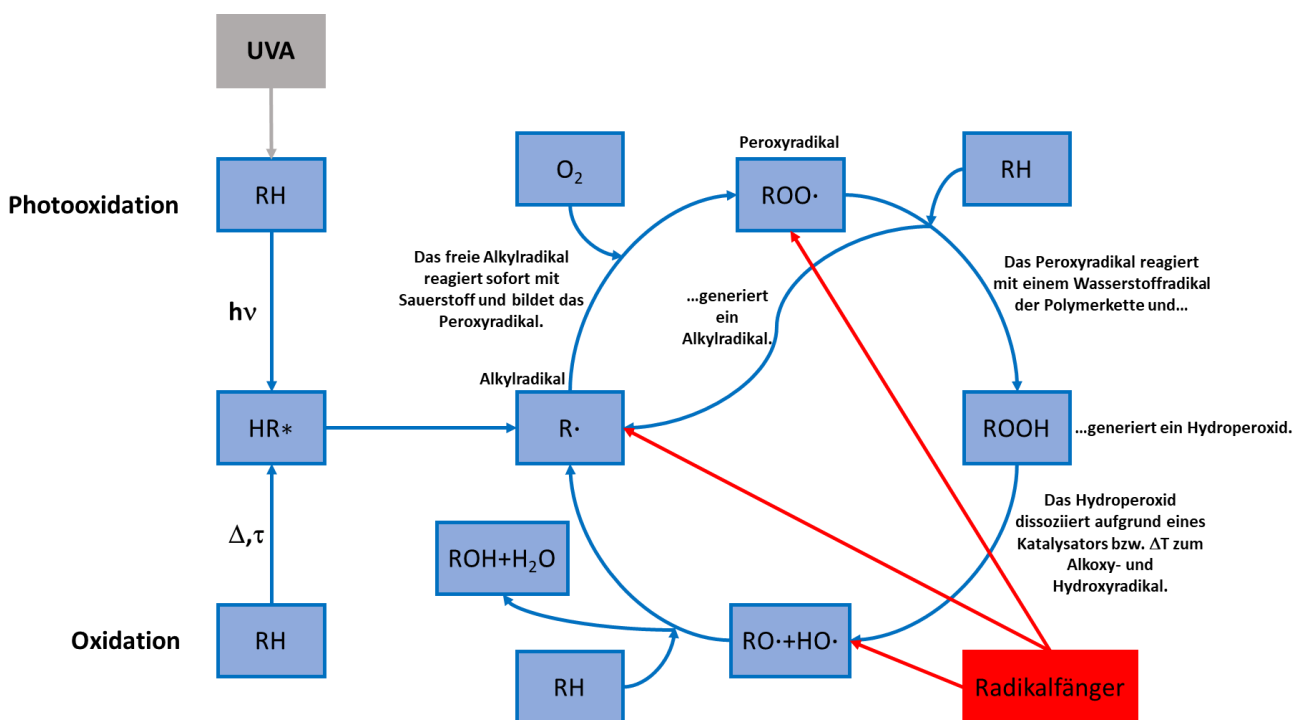


Abbildung 3 Schädigung und Stabilisierung von Kunststoffen: Schematischer Ablauf der Autoxidation von Polymeren (inspiriert durch [50])

Einer der bekanntesten Vertreter der sekundären Antioxidantien ist in Abbildung 4 dargestellt.

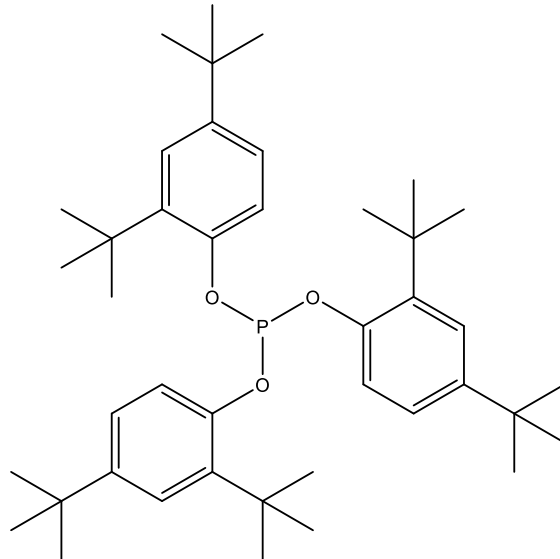


Abbildung 4 Mehrwertige Phosphorverbindung, die als Prozessstabilisator bei der Polyolefinherstellung eingesetzt wird (AO4)

Mehrwertige Phosphite können unterschiedliche Radikale generieren und schließlich inerte Reaktionsprodukte bilden. Dabei werden die Phosphite zu Phosphaten oxidiert. Arylsubstituierte Phosphite werden gegenüber den alkylsubstituierten bevorzugt eingesetzt, da sie inerte und inaktive Spezies bilden, die den Kettenabbau nicht weiter vorantreiben [53]. Die möglichen Stabilisierungsreaktionen von mehrwertigen Arylphosphiten sind in Abbildung 5 dargestellt.

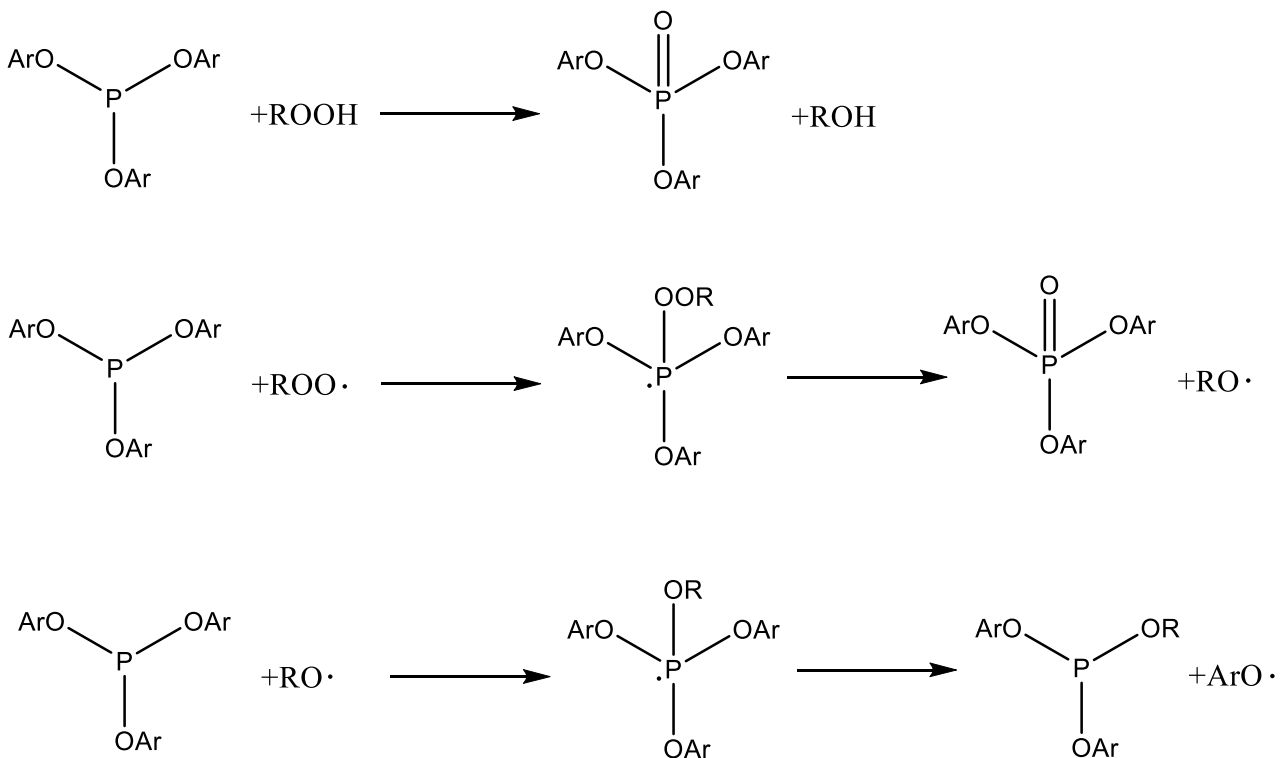


Abbildung 5 Mechanismus von Arylphosphiten als Radikalfänger [55]

Während der Stabilisierung bilden sich zunächst Oxyradikale als Produkt der Reaktion von Arylphosphiten mit Peroxyradikalen. Die entstandenen Oxyradikale reagieren mit den mehrwertigen Phosphiten und bilden Aryloxyradikale, die jedoch wiederum mit Peroxyradikalen inerte Produkte (Phosphate) bilden. Bei der Hydrolyse reagieren Arylphosphite hingegen zu Phosphonaten und Phenolen [50].

2.1.3. UV-Stabilisatoren

Durch die Absorption von Sonnenstrahlung werden Polymermaterialien photodegradiert und ihre Oberflächen oxidiert, was zu irreversiblen Schäden führt. Dieser Prozess kann zu Materialschäden wie Brüchen und Rissbildungen führen, wodurch das Polymerprodukt unbrauchbar wird. Damit dieser Abbauprozess und damit die einhergehende Alterung des Polymermaterials verhindert oder zumindest für eine längere Zeit vermieden werden kann, werden Lichtstabilisatoren eingesetzt. Diese müssen nicht nur mit dem Polymer kompatibel, sondern ebenso mindestens 5 bis 10 Jahre aktiv sein, um einen ausreichenden Langzeitschutz des Polymers zu erreichen. Zu den dominierenden Klassen der Lichtstabilisatoren zählen die UVA, meistens sind es Benzotriazolverbindungen und die sterisch gehinderten Amine (HALS) [56]. In Abbildung 6 ist die UV-Absorption eines Benzotriazolmoleküls dargestellt. UVA sind oberhalb einer Wellenlänge von mehr als 280 nm nützlich, weil ab 280 nm die Ozonschicht nicht mehr in der Lage ist diese UV-Strahlung abzufangen. Besonders relevant ist jedoch der Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 350 nm, da bei Bestrahlung in diesem Wellenlängenbereich Kunststoffe am intensivsten abbauen [50,51,57].

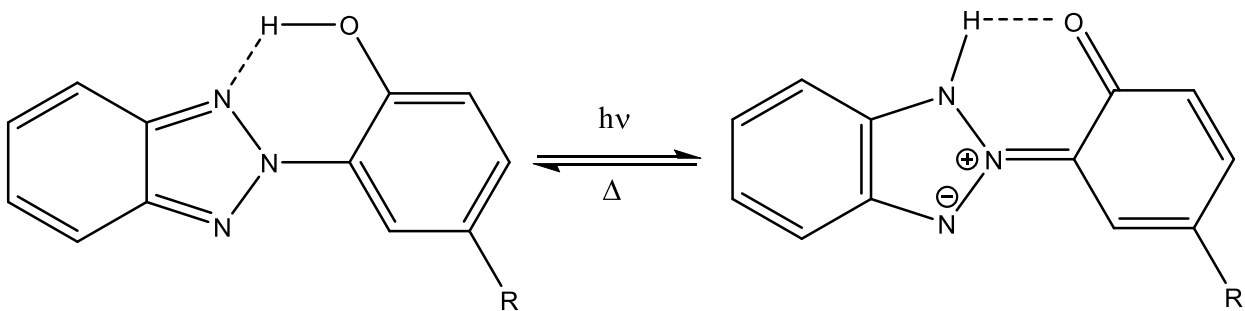


Abbildung 6 Mechanismus der UV-Absorption von Benzotriazolen

Benzotriazole wandeln Anregungsenergie in Schwingungsenergie um. Es findet eine Umlagerung statt, wobei sich ein geladenes Intermediat bildet. Bei dieser Umlagerung wird das phenolische Proton ausgetauscht und eine Carbonylgruppe gebildet. Dabei befindet sich der Elektronendonator an der Benzotriazoleinheit, während die Phenoleinheit des Moleküls als Elektronenakzeptor fungiert. Damit das Benzotriazol durch eine erneute Umlagerung in seine ursprüngliche Form zurückkehren kann, erfolgt die Umlagerung nun, indem die zuvor von den UVA absorbierte Energie in Form von Wärme abgegeben wird [50].

Bei den sterisch gehinderten Aminen erfolgt die Lichtstabilisierung, anders als bei den UVA, auf indirektem Weg, indem der photoinduzierte oxidative Abbau gehemmt wird. Mittlerweile zählen sie damit sogar zu den meist verwendeten UV-Stabilisatoren für Polyolefine [58,59]. In Abbildung 7 ist der Unterdrückungsmechanismus des Polymerabbaus durch das HALS-Molekül dargestellt.

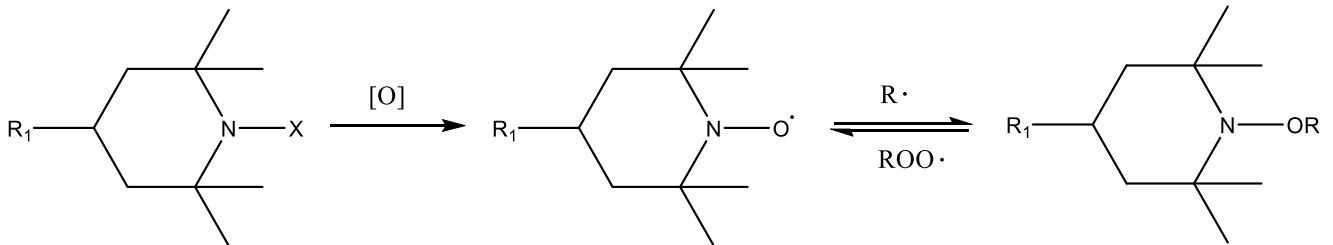


Abbildung 7 Denisov-Zyklus: Umwandlung des HALS-Moleküls in das entsprechende Nitroxid und die Desaktivierung aktiver Sauerstoffspezies ($[O] \equiv O_2$, $ROO\cdot$, $ROOH$) [60–62]

Die Grundstruktur der HALS basiert auf 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und erst durch diese vollständige sterische Hinderung ist die photostabilisierende Wirkung der HALS möglich und maximal. Im abgebildeten Denisov-Zyklus wird die Umwandlung des HALS-Moleküls in den Hydroxylaminether (NOR-Verbindung) demonstriert. Das bei diesem Prozess generierte Nitroxylradikal ist als aktives Intermediat in der Lage ein Radikal eines Kohlenstoffs einer Alkylkette (Makroalkylradikal) abzufangen und somit das Alkoxyamin bzw. Hydroxylamin zu bilden [63–65].

Neben den niedermolekularen HALS, die nur an einer Stelle im Molekül Nitroxylradikale ausbilden können, gewinnen zunehmend oligomere HALS an Bedeutung, da sie nicht nur in der Lage sind an mehreren Stellen im Molekül Radikalfänger zu generieren, sondern durch ihr erhöhtes Molekulargewicht eine wesentlich geringere Tendenz zur Migration aufweisen und folglich länger im Polymermaterial verbleiben [66,67]. In Abbildung 8 ist die Struktur solch eines oligomeren HALS dargestellt.

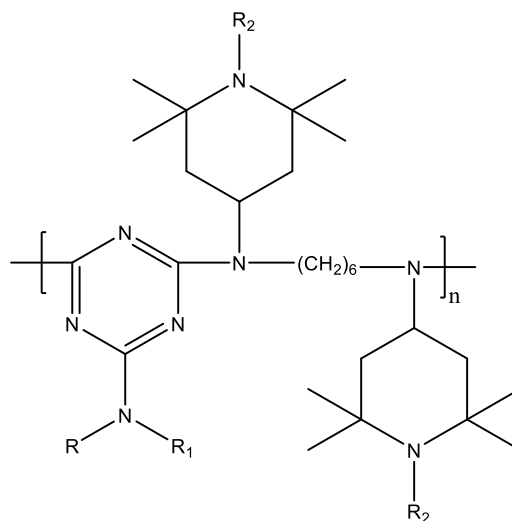


Abbildung 8 Wiederholungseinheit einer oligomeren HALS-Verbindung

Hohe Molekulargewichte sind gleichzeitig mit einer entsprechend hohen Anzahl an polaren Gruppen verbunden und dadurch inkompatibel mit der unpolaren Polyolefinmatrix werden. Nichtsdestotrotz bewegen sich die Molekulargewichte der oligomeren HALS zwischen etwa 2000 g/mol - 4000 g/mol, da ein Kompromiss zwischen niedermolekularen, flüchtigen und damit gut diffundierenden HALS sowie zu hochmolekularen, schwer einarbeitbaren HALS gefunden werden muss. Generell lässt sich diese Beobachtung, wie folgt verallgemeinern: Je höher das Molekulargewicht, desto höher die Photostabilität und geringer die Extrahierbarkeit, gleichzeitig sinkt jedoch die Kompatibilität mit dem Polyolefinmaterial.

2.2. Adsorption

Die Aufklärung der Vorgänge bei Adsorptionsprozessen beschäftigt die Wissenschaft mittlerweile schon länger als ein Jahrhundert. Erst die Entwicklung von Computersimulationen ermöglichte es jedoch die Lücke zwischen Theorie und Praxis zu schließen und das Verständnis grundlegend zu spezifizieren. Als Adsorption wird ein Prozess bezeichnet, bei dem sich Partikel, Moleküle bzw. sogar Atome auf der Oberfläche des Adsorbenten anreichern, wobei die auf dem Adsorbenten adsorbierten Partikel als Adsorbat bezeichnet werden. Die Desorption ist der äquivalente Umkehrprozess zur Adsorption. Adsorptions-Desorptions-Isothermen eines porösen Feststoffs können als Hysterese dargestellt werden. Der Verlauf von Hysteresekurven gibt Aufschluss über die Form der Poren. Ist die Hysteresekurve vertikal und sind der Adsorptions- sowie der Desorptionszweig parallel zueinander angeordnet, sind die Poren röhrenförmig und an beiden Enden offen. In Abbildung 9 ist die Adsorptionsisotherme von mesoporösen Feststoffen dargestellt.

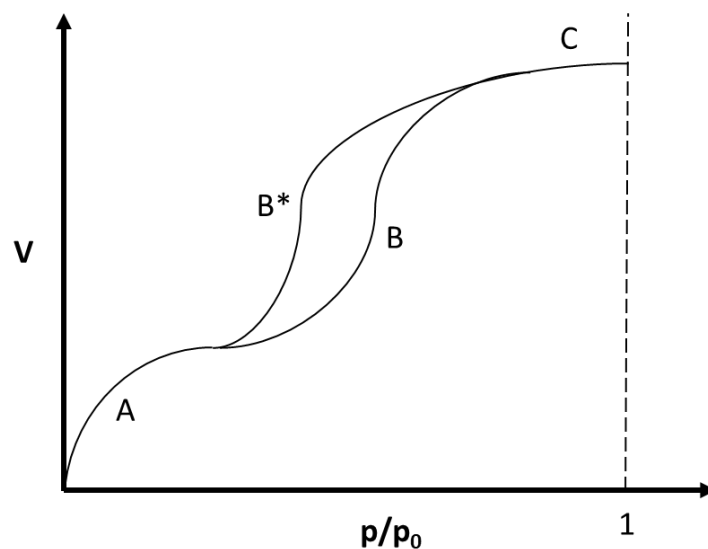


Abbildung 9 Verlauf der Adsorptions- (ABC) und Desorptionshysteresekurve (AB*C, inspiriert durch [68])

Der Beginn der Hysterese weist auf den Start der Kapillarkondensation hin und äußert sich in einer starken Zunahme des adsorbierten Volumens. Die Hysteresekurven ergeben sich aus einer Adsorptions- und Desorptionskurve, wenn sie sich voneinander unterscheiden. Die Desorptionskurve liegt immer über der Adsorptionskurve, denn die Desorption eines auf porösem Feststoff beladenen Adsorbats erfolgt im Gegensatz zur Adsorption verzögert.

Die Adsorption lässt sich über Adsorptionsisothermen ausdrücken. Als Adsorptionsisotherme wird der Gleichgewichtszustand bezeichnet, der sich aus der Menge an Adsorbat und dem Druck bzw. der Konzentration des Bulks bei konstanter Temperatur ergibt. Das Adsorptionsgleichgewicht ist zum einen von der Menge an Adsorbat abhängig, die bei bestimmter Temperatur und Konzentration adsorbiert wird, und zum anderen von der Selektivität der Adsorption, wenn bspw. mehrere Komponenten koexistieren. Das Adsorptionsgleichgewicht gibt Aufschluss über die adsorbierten Mengen von Komponenten. Adsorption resultiert entweder aus Van-der-Waals-Wechselwirkungen (Physisorption) oder chemischen Wechselwirkungen (Chemisorption), wobei Chemisorption nur eine Monoschicht auf dem Adsorbenten bildet. Die Adsorption ist ein exothermer Prozess, da sowohl die freie Energie als auch die Entropie abnehmen [68,69].

Des Weiteren wird der Adsorptionsprozess stark von der Porengröße beeinflusst. Die Einteilung von Poren nach ihrem Durchmesser ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1 Einteilung von Poren nach ihrem Durchmesser [68]

Nanoporen		Makroporen
Mikroporen	Mesoporen	
$d < 2 \text{ nm}$	$2 \leq d \leq 50 \text{ nm}$	$d > 50 \text{ nm}$

Die Größe der Mikroporen ist mit der der Größe von adsorbierten Molekülen vergleichbar und auf dieser Grundlage kann das Adsorbat vollständig mit dem Adsorbenten in Wechselwirkung treten. Aus diesem Grund wird diese Wechselwirkung auch als Porenfüllen bezeichnet.

Mikroporen unterscheiden sich neben dem Offensichtlichen, dem Porendurchmesser, vor allem auch im Wechselwirkungscharakter deutlich von Meso- oder Makroporen. Zwar hat auch in diesem Fall die Adsorption einen physikalischen Hintergrund, diese findet jedoch an den Wänden der Poren statt, wobei sich sowohl Mono- als auch Multiadsorptionsschichten bilden können. Darüber hinaus leisten Mesoporen und Makroporen noch einen weiteren Beitrag, indem sie sich am Transport des Adsorbats zum Inneren der Mikroporen beteiligen. Es ist erforderlich, dass das Adsorbat neben einer möglichst großen Oberfläche bzw. einem möglichst großen Mikroporenvolumen ebenso ein großes Porennetzwerk besitzt, damit der Transport der Moleküle in das Innere ermöglicht wird. Während in Mikroporen lediglich das Porenvolumen als entscheidende Größe die Adsorption beeinflusst, sind es für Mesoporen weitaus mehr Faktoren. Die wichtigsten Parameter für die Adsorption in Mesoporen sind die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porenvolumenverteilung [68,69].

2.2.1. Adsorption von Lösungen in der Chromatografie

In der Chromatografie kann die Linearität der Adsorption vorausgesetzt werden, da meist sehr geringe Konzentrationen im Zusammenhang mit geringen Injektionsvolumina auf den Adsorbenten, die stationäre Phase, geleitet werden und der Adsorbent in ausreichender Menge vorhanden ist.

In der Chromatografie kann der Adsorptionsprozess in guter Näherung über die freie Gibbs-Energie ΔG bei konstanter Temperatur T über die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K und die universelle Gaskonstante R ausgedrückt werden [70].

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K \quad (1)$$

Aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung kann die Temperaturabhängigkeit über die Gleichgewichtskonstante K ermittelt werden.

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (2)$$

Ausdruck (2) ist als van't Hoff-Gleichung in der Literatur zu finden und erlaubt es die Adsorptionseenthalpie ΔH zu bestimmen.

Bei präparativen Methoden lässt sich der Adsorptionsprozess jedoch nicht über das lineare Verhältnis der Gibbs-Energie bestimmen, da meist viel höhere Konzentrationen eingesetzt werden. Hier muss auf eine nicht-lineare Methode zurückgegriffen werden, damit der Adsorptionsprozess hinreichend beschrieben werden kann. Die Konzentrationen sind höher und somit ist die Beladung der stationären Phase ebenfalls größer, d.h. eine größere Menge an Adsorbat muss sich nun homogen über die Oberfläche verteilen, die zur Verfügung steht. Die Aufteilung des gesamten Adsorbats über den Adsorbent, d.h. zwischen der stationären und der mobilen Phase, ist von den lokalen Konzentrationen abhängig. Der Zusammenhang zwischen der Konzentration des Adsorbats auf der stationären Phase und in der mobilen Phase bei konstanter Temperatur kann durch die Adsorptionsisotherme ausgedrückt werden. Eine gute Näherung hierfür ist die sog. Langmuir-Adsorptionsisotherme. Das Langmuir-Modell (1918) beschreibt die Adsorption einer Monoschicht auf einer idealen Oberfläche. Sind die Adsorptionsstellen weit genug voneinander entfernt, sodass genau ein Molekül an einer Stelle adsorbiert werden kann, findet eine sog. lokalisierte Adsorption statt. Das Langmuir-Modell geht somit von einer homogenen Oberfläche des Adsorbenten aus, und die Adsorptionsenergie ist an allen Stellen konstant. Das Langmuir-Modell wird über Gleichung 3 ausgedrückt [68,71].

$$q = \frac{q_s K C}{1 + K C} \quad (3)$$

q und C sind entsprechend die Konzentration auf der stationären und in der mobilen Phase, K ist die Gleichgewichtskonstante und q_s ist die Sättigungskapazität, die das Maximum der adsorbierten Konzentration beschreibt. Abbildung 10 zeigt den Verlauf der Langmuir-Adsorptionsisotherme und das dazugehörige Elutionsprofil aus der Chromatografie.

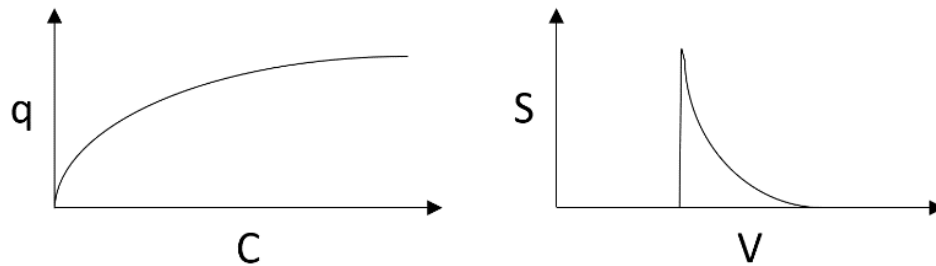


Abbildung 10 Zusammenhang zwischen Langmuir-Adsorptionsisotherme und dem dazugehörigen Elutionsprofil aus der Chromatografie [70]

2.2.2. Adsorption von Gasen

Ähnlich wie bereits die Adsorption aus Lösungen, kann die Adsorption von Gasmolekülen ebenfalls über das Langmuir-Modell beschrieben werden. Jedoch hat das Langmuir-Modell einen entscheidenden Nachteil, denn es berücksichtigt nur eine Schicht, die auf dem Adsorbenten gebildet werden kann [72]. Brunauer, Emmett und Teller [73] beschrieben als erste die Theorie einer Multischicht auf dem Adsorbenten (1938). Das Brunauer-Emmett-Teller-Modell (BET-Modell) gilt für eine flache Oberfläche, die kein Limit an adsorbierten Schichten hat. Das BET-Modell geht ebenso wie das Langmuir-Modell von einer homogenen Oberfläche aus und schließt Wechselwirkungen zwischen den einzelnen adsorbierten Molekülen einer Schicht aus. Die Adsorptionswärme der ersten Schicht unterscheidet sich allerdings von den Adsorptionswärmen der folgenden. Für die folgenden Schichten wird eine dichteste Packung der adsorbierten Moleküle angenommen. Das BET-Modell wird über Gleichung 4 beschrieben [68,71].

$$q = \frac{q_s K C'}{(1 - C') \cdot (1 + (K - 1) \cdot C')} \quad (4)$$

C' steht bei der Gasadsorption für den relativen Druck, d.h. das Verhältnis des Drucks p über der Adsorptionsoberfläche zum Sättigungsdruck p_0 ($C' = p/p_0$) [72].

2.3. HPLC

Die Hochleistungsflüssigchromatografie (HPLC) ist eine chromatografische Methode zur Trennung von Stoffen. Die Trennung in der HPLC wird durch unterschiedliche prozessgebundene und stoffabhängige Faktoren beeinflusst. Im Allgemeinen beruht diese Methode darauf, dass eine zu trennende Probe vom Adsorbent, dem sog. Säulenmaterial bzw. der stationären Phase, zurückgehalten wird und einzelne Fraktionen die Säule nach unterschiedlichen Zeiten verlassen. Die HPLC hat sich aus der konventionellen Flüssigchromatografie entwickelt. Durch den höheren Druck können eine höhere Auflösung, eine verkürzte Analysendauer, höhere Reproduzierbarkeit und eine Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit garantiert werden. Der Eluent, ein Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch, stellt bei diesem Trennverfahren die mobile Phase dar. Grundvoraussetzung in der HPLC ist die Löslichkeit der zu analysierenden Substanz, die auch als Analyt bezeichnet wird. Das Verhalten der einzelnen Fraktionen wird durch den Eluenten, das Säulenmaterial, den Druck, die Temperatur und die Art der Probe bestimmt [74][75].

Die HPLC-Anlage setzt sich aus Entgaser, Pumpe, Injektor (meist ein Autosampler, Probengeber), Säule bzw. Säulensatz aus Vorsäule und Trennsäule(n), Detektor(en) (z.B. UV, IR oder ELS-*Evaporative Light Scattering*) und Auswerteeinheit zusammen. Als Ergebnis der Messung erhält man ein Chromatogramm, in welchem das Detektorsignal in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt ist. Die Anzahl der Peaks entspricht der Anzahl an aufgetrennten Fraktionen der Probe. Zu den wichtigsten Kennzahlen eines Chromatogramms gehören die Totzeit (t_0) bzw. das Totvolumen (V_0), die Retentionszeit (t_R) bzw. das Retentionsvolumen (V_R) und der Retentionsfaktor (k) [76].

Für eine qualitative Trennung ist in der HPLC eine partielle Trennung von Substanzen einer Probe ausreichend, dabei können die Signale im Chromatogramm teilweise überlagern, deren Maxima sind allerdings deutlich voneinander getrennt. Für eine quantitative Analyse wird anhand konzentrations sensitiver Detektoren eine Kalibration erstellt, für die jedoch der Einsatz definierter Proben erforderlich ist. Dadurch ist es möglich die Menge zu bestimmen, die in einer Fraktion vorhanden ist [77].

Um die Abläufe und Einflussfaktoren der Trennung in der HPLC zu verdeutlichen, werden in diesem Kapitel die unterschiedlichen Mechanismen näher besprochen. Zunächst soll jedoch auf den Aspekt der Detektoren eingegangen werden.

2.3.1. Detektoren in der HPLC

Detektoren in der Chromatografie haben die Aufgabe Informationen über das Konzentrationsprofil der Probe verzerrungsfrei in ein elektrisches Signal umzuwandeln, wobei sie sich in Selektivität, Nachweisstärke, Empfindlichkeit und linearem Messbereich sowie Preis voneinander unterscheiden. Verlässt der Analyt die Säule, gelangt er zu einem oder zu mehreren Detektoren. Um eine Quantifizierung der eluierenden Fraktionen durchzuführen, wird die Konzentration des Analyten so präzise wie möglich bestimmt. Dafür eignen sich vor allem konzentrationsempfindliche Detektoren, wie RI (*Refractive Index*)-, IR- oder UV-Detektor [75]. Der RI-Detektor (RID), der zu jedem Zeitpunkt der Messung den Brechungsindex der Flüssigkeit bestimmt, ist nur in isokratischen Messungen einsetzbar, da sich in der Gradientenmessung die Zusammensetzung des Eluenten und folglich der Brechungsindex ändert. Die Nachweisstärke bei RID wird maßgeblich durch den erforderlichen Unterschied hinsichtlich der Brechungsindices von Analyt und Lösungsmittel bestimmt. Sowohl IR- als auch UV-Detektoren können nur dann eingesetzt werden, wenn das verwendete Lösungsmittel keine Absorption im Bereich der Absorption des Analyten besitzt. Werden IR-Detektoren (IRD) bei hohen Temperaturen eingesetzt, setzt man meist chlorierte Benzole wie 1,2-Dichlorbenzol (ODCB) oder 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) als Eluent ein, da auf diese Weise nicht nur die Detektion von funktionellen Gruppen wie Carbonylen, sondern einer weitaus größeren Anzahl von Proben mit bspw. CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppen möglich ist [78]. Die Detektion des Analyten anhand des ELS-Detektors (ELSD) erfolgt, wenn der Eluent leichter flüchtig ist als die zu analysierenden Komponenten einer Probe (Abbildung 11).

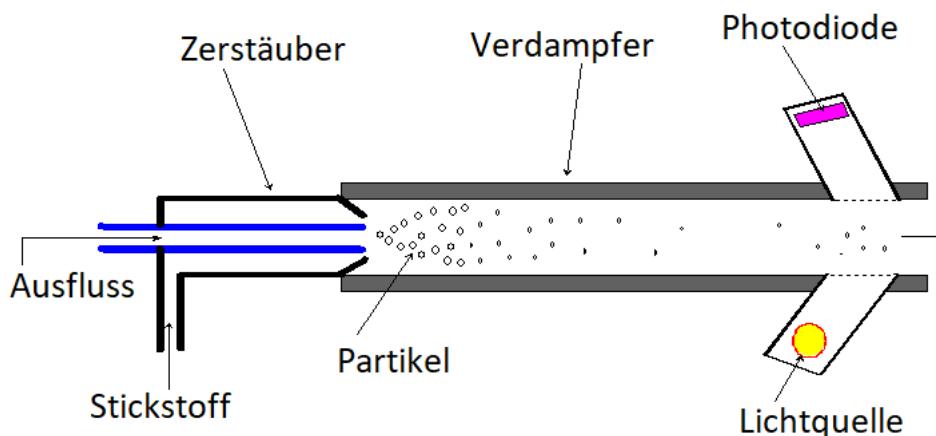


Abbildung 11 Aufbau des ELS-Detektors (inspiriert durch [79])

Damit der ELSD eingesetzt werden kann, muss die mobile Phase deutlich flüchtiger als der Analyt sein. Das Grundprinzip der ELS-Detektion basiert auf der Zerstäubung mittels Stickstoffstrom. Das dabei entstehende Aerosol gelangt aus dem Zerstäuber in die sog. Verdampfungskammer, wo die Eluenttröpfchen verdampft werden und dabei die Bestandteile kleine Partikel bilden. Trifft auf die so entstandenen Partikel ein Lichtstrahl, wird dieser gestreut und kann von einem Photodetektor erfasst werden [80].

2.3.1.1. Prinzip der UV-Detektion und Unterschiede von UV-Detektoren

Der erste UV-Detektor (UVD) für die HPLC wurde in den 1960er Jahren eingesetzt. Der UVD bestimmt die Absorption von Licht einer bestimmten Wellenlänge und ist analytspezifisch, indem er nur solche Analyten detektieren kann, die chromophore Gruppen besitzen, d.h. Gruppen, die UV-Strahlung oder sichtbares Licht der gewählten Wellenlänge in ausreichendem Maß absorbieren können. Die meisten aromatischen Verbindungen absorbieren unterhalb von 260 nm, Verbindungen mit einer oder mehr als einer Doppelbindung absorbieren bei ungefähr 215 nm (z.B. Carbonyle oder Olefine) und aliphatische Verbindungen bei ungefähr 205 nm. Phenol zeigt ein Absorptionsmaximum bei 270 nm. Anhand eines UVD wird die Absorbanz, Absorptionsvermögen der Lösung, bestimmt, d.h. die Absorbanz von Analyt und mobiler Phase. Gemäß des Lambert-Beer'schen Gesetzes ist die Absorbanz vom Extinktionskoeffizient und der Probenschichtdicke abhängig (Abbildung 12 und Gleichung 5).

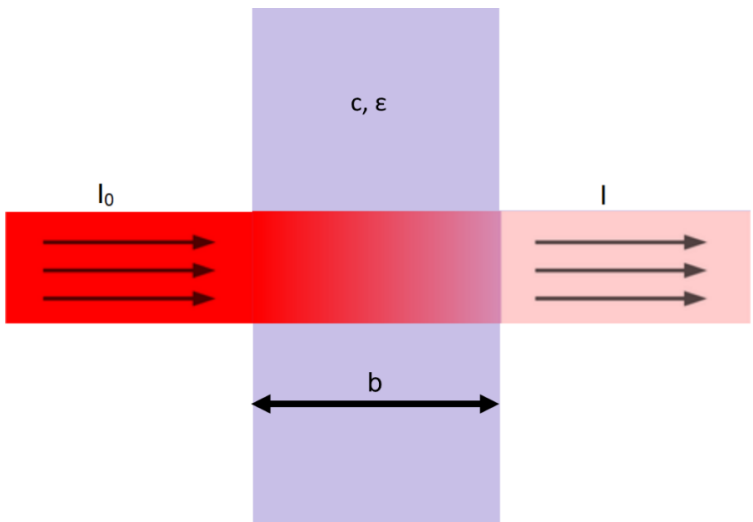


Abbildung 12 Veranschaulichung des Lambert Beer'schen Gesetzes (inspiriert durch [81])

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon c b \quad (5)$$

A - Absorbanz

I_0 - Intensität des einfallenden Lichtstrahls

I - Intensität des transmittierten Lichtstrahls

ϵ - molarer Extinktionskoeffizient

b - Weglänge der Zelle

c - molare Probenkonzentration

Damit auch noch geringe Konzentrationen gemessen werden können, ist eine große Schichtdicke nötig. Jedoch darf das Volumen der Probe nicht zu groß gewählt werden, da sich sonst die zuvor mittels Säule aufgetrennten Fraktionen wieder mischen könnten und es zur Peakverbreiterung kommt. Aus diesem Grund werden lange Messzellen mit geringem Durchmesser gewählt. Ein UVD kann nur dann eingesetzt werden, wenn ein Lösungsmittel niedriger Absorbanz (transparente Lösungsmittel) verwendet wird, wie z.B. THF oder Cyclohexan, damit das UV-Signal des Analyten deutlich ist. Darüber hinaus eignen sich nur optisch hochreine Lösungsmittel, da das UV-Signal sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen ist [80]. UVD zeichnen sich durch einen großen linearen Messbereich und eine hohe Nachweisstärke aus. Der Einsatz eines UVD ist auch bei der Gradientenmethode möglich, also auch dann, wenn sich die Zusammensetzung des Eluenten während der Messung ändert. Dabei sollte der auftretende Drift, der sich aus der Änderung der Zusammensetzung des Eluenten ergibt und im Chromatogramm anhand eines Anstiegs der Untergrundsignals erkennbar wird, vernachlässigbar bzw. so gut wie nicht vorhanden sein. Dieser wird durch geringe Unterschiede im Absorptionsverhalten der eingesetzten Lösungsmittel verursacht.

Es wird zwischen drei verschiedenen Typen von Detektoren unterschieden: Festwellen-Detektor, variabler Wellenlängen-Detektor (VWD) oder Dioden Array-Detektor (DAD).

Festwellen-Detektoren gehören zu den ersten und günstigsten UVD, die jedoch nur bei einer Wellenlänge arbeiten können. Die Wellenlänge der meisten Festwellen-Detektoren beträgt 254 nm, da aromatische Verbindungen bei dieser Wellenlänge das Licht in einem hohen Maß absorbieren können.

VWD werden gegenüber Festwellen-Detektoren öfter eingesetzt, da sie die Möglichkeit haben bei mehreren Wellenlängen zu arbeiten und man so entweder ein besseres Signal erhält, indem das Maximum der Absorption als Wellenlänge eingestellt wird oder eine Wellenlänge ausgewählt wird, die eine bessere Selektivität ermöglicht. In Abbildung 13 ist das Prinzip eines VWD dargestellt.

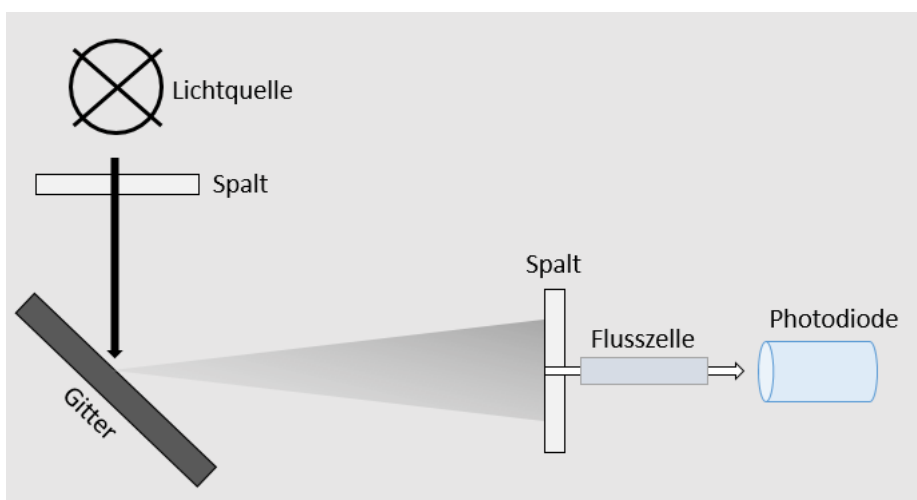


Abbildung 13 Aufbau des VWD (inspiriert durch [78])

In VWD wird meistens eine Deuteriumlampe als Lichtquelle eingesetzt. Deren Licht fällt durch einen Spalt gebündelt auf ein optisches (holographisches) Gitter, das, analog einem Prisma, den Strahl räumlich in unterschiedliche Wellenlängen aufteilt. Das Gitter wird rotiert und richtet die gewünschte Wellenlänge auf einen Spalt, sodass das Licht der ausgewählten Wellenlänge anschließend durch die Detektorzelle tritt und schließlich auf die Photodiode fällt.

Der optische Weg im DAD ist mit dem im VWD vergleichbar, allerdings passiert das Licht bevor es auf das Gitter trifft zunächst die Flusszelle und wird erst dann räumlich über ein Array von Photodioden verteilt. Der Aufbau eines DAD ist in Abbildung 14 dargestellt.

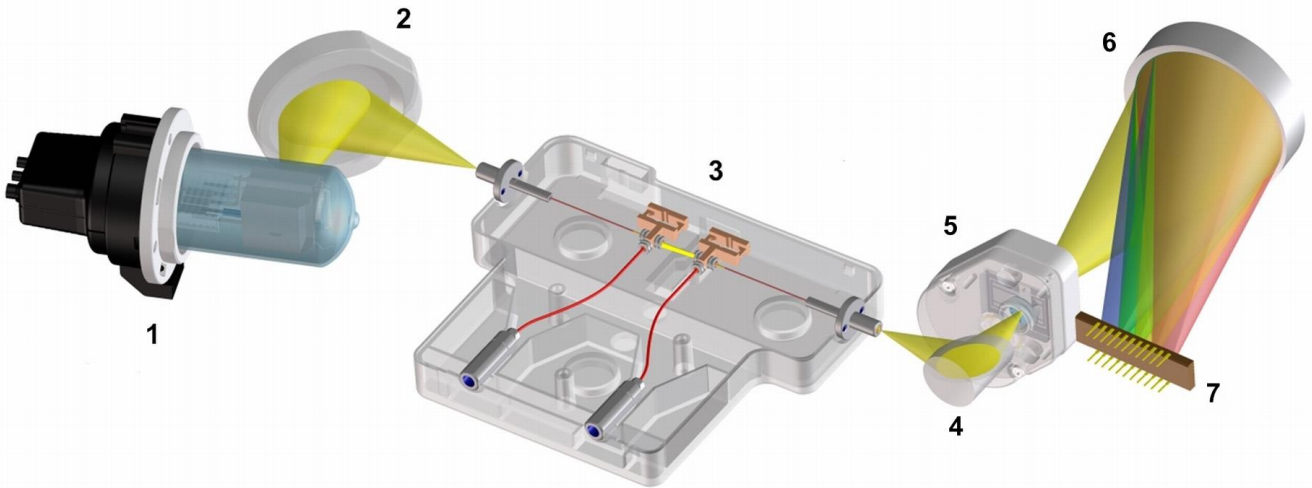


Abbildung 14 Optisches System des DAD: 1 Lichtquelle, 2 Spiegel, 3 Flusszelle, 4 Spiegel, 5 Spalt, 6 Gitter, 7 Array [82]

Beim DAD wird im Gegensatz zum VWD polychromatisch angeregt. Der DAD ermöglicht dadurch die Subtraktion von Referenzwellenlängen und die Bestimmung von Intensitätsverhältnissen zur Reinheitsüberprüfung der Substanzen. Damit die Selektivität von DAD erhöht werden kann, wurden die Flusszellen so optimiert, dass sie äquivalent zu Lichtwellenleitern bzw. Glasfaserkabeln das Licht effizient durch interne Reflexion weiterleiten. DAD liefern neben den Signalen kontinuierlich Snapshots der Absorbanz versus Wellenlänge im Eluat der Flusszelle, wodurch zu jedem Zeitpunkt des Chromatogramms UV-Spektren erstellt werden. Durch die Kombination dieser Snapshots wird eine $A-\lambda-t$ -Matrix erstellt. Der Einsatz einer UV-Flusszelle in der HT-HPLC ermöglichte die quantitative Bestimmung von UV-aktiven Proben selbst bei hohen Temperaturen [75,78,83].

2.3.2. Stationäre Phasen in der HPLC

2.3.2.1. Silica

Eines der bekanntesten Säulenfüllmaterialien in der LC ist Kieselgel, das ebenfalls unter der Bezeichnung Silica bekannt ist. Kieselgel ist eine polare stationäre Phase, die sich aus Siloxangruppen (Si-O-Si) und Silanolgruppen (Si-OH) zusammensetzt. Das Silizium kann darüber hinaus zwei Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) binden und somit geminal vorliegen (s. Abbildung 15).

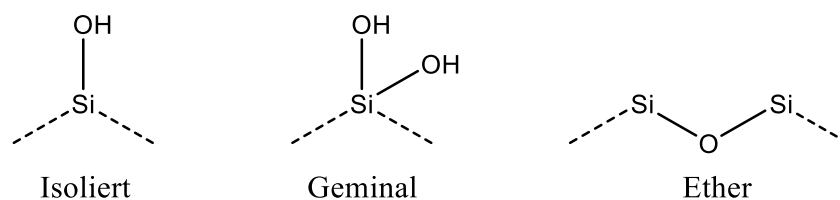


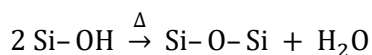
Abbildung 15 Funktionelle Gruppen im Silica [84]

Es gibt drei verschiedene Arten von Silica. Die bekannteste Form wird durch das Ausfällen aus Alkalisilicatlösung hergestellt und enthält oft Verunreinigungen von Metallionen. Die zweite Form sind sphärische Silicapartikel, die durch die Aggregation von Silicasol in Luft gebildet werden und kaum Verunreinigungen enthalten. Die letzte der drei Formen ist das „Hydridsilica“, in dem eine Vielzahl der Si-OH-Gruppen mittels Hydrosilylierung durch Si-H-Gruppen ersetzt wurde [84,85].

In Silica gibt es sowohl hydrophobe als auch hydrophile Stellen. Die Adsorption am Silica hängt primär von der Wechselwirkung zwischen der Oberfläche des Adsorbenten, dem Silica, und dem Adsorbat ab. Die Interaktion kann durch chemische Bindungen, Wasserstoffbrücken, hydrophobe Wechselwirkungen, elektrostatische Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Das Adsorbat bildet in der Regel Wasserstoffbrücken, indem die Adsorption dabei durch die Wechselwirkung mit den OH-Gruppen der Silicaoberfläche erfolgt. Dabei spielen neben dem Wechselwirkungsmuster zwischen Adsorbent und Adsorbat ebenso wie die chemische Umgebung des Materials und die Konzentration der Lösung eine Rolle.

Werden Wasserstoffbrückenbildungen von unterschiedlichen Verbindungen näher betrachtet, lassen sich strukturelle Merkmale festhalten. Aromatische Verbindungen beteiligen sich über ihre π -Elektronenwolke an der Wasserstoffbrückenbildung mit den OH-Gruppen des Silanols. Aromatische Verbindungen sind in der Regel mit Seitenketten versehen, die solche Heteroatome wie bspw. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder ein Halogen enthalten, und dadurch zusätzlich die Wechselwirkung des aromatischen Rings intensivieren. Des Weiteren adsorbieren sowohl kationische als auch anionische Analyten über Wasserstoffbrücken auf Silica. Die stärksten Wasserstoffbrücken bildet Si-OH mit dem Sauerstoff [84–86] von CO-Gruppen, N₂O- und H₂O-Molekülen sowie mit dem Stickstoff von NH₃-Gruppen aus.

Eine thermische Behandlung verändert die Silicaoberfläche und macht sie zunehmend hydrophober, da nach und nach OH-Gruppen eliminiert werden:



Es ist bekannt, dass sich auf der Silicaoberfläche Wasser befindet. Dabei können Wassermoleküle auf dem Silica sowohl physisorbiert als auch chemisorbiert sein. Meistens ist sogar eine Wassermultischicht vorhanden, die aus der reversiblen Bindung von physisorbiertem Wasser an Silica resultiert (Abbildung 16) [87,88].

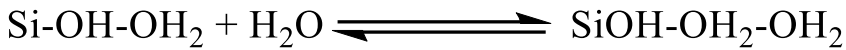
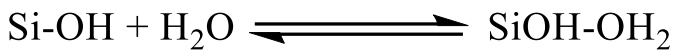


Abbildung 16 Reversible Wasseranlagerung an Silica

Die stabilste Wasserschicht jedoch ist die, die direkt am Silica anliegt [87,88]. Je weiter die Wassermoleküle von der Silicaoberfläche entfernt sind, desto instabiler die Adsorptionsstärke der Wassermoleküle. Auf dem Silica physisorbiertes Wasser lässt sich erst bei erhöhten Temperaturen von der Silicaoberfläche entfernen. Dazu muss für ca. 1 h eine Temperatur von etwa 320 K erreicht werden. Chemisorbiertes Wasser kann dagegen erst bei 500 K vom Silica gelöst werden [89]. Das Wasser ist somit auf Silica vorhanden und kann nicht vollständig beseitigt werden, wodurch es das Retentionsverhalten und chemische Verhalten des Analyten beeinflussen kann.

2.3.2.2. Poröser Grafit

Die Synthese von Kohlenstoff als Säulenmaterial war lange Zeit aufgrund geringer mechanischer Stabilität der Partikel, starker Retention von Analyten sowie Schwierigkeiten dabei eine homogene Oberfläche und eine mikroporöse Struktur zu erhalten, wenig attraktiv. Erst poröser Grafit (PGC), ein elektrisch leitfähiges Material mit hochkristalliner Oberfläche, erfüllte die gewünschten Anforderungen und etablierte sich als stationäre Phase in der HPLC (Abbildung 17). Die Kohlenstoffatome des Grafits sind sp^2 -hybridisiert und hexagonal angeordnet. PGC-Partikel sind sphärisch mit einer Porosität von etwa 75 %. Die Oberfläche von PGC ist sehr homogen. Van-der-Waals-Wechselwirkungen halten die Grafitschichten zusammen und begründen somit die hohe mechanische Stabilität dieses Materials. PGC ist eine spezielle Form des Grafits, denn in ihr sind die Schichten nicht regulär zueinander angeordnet [90,91].

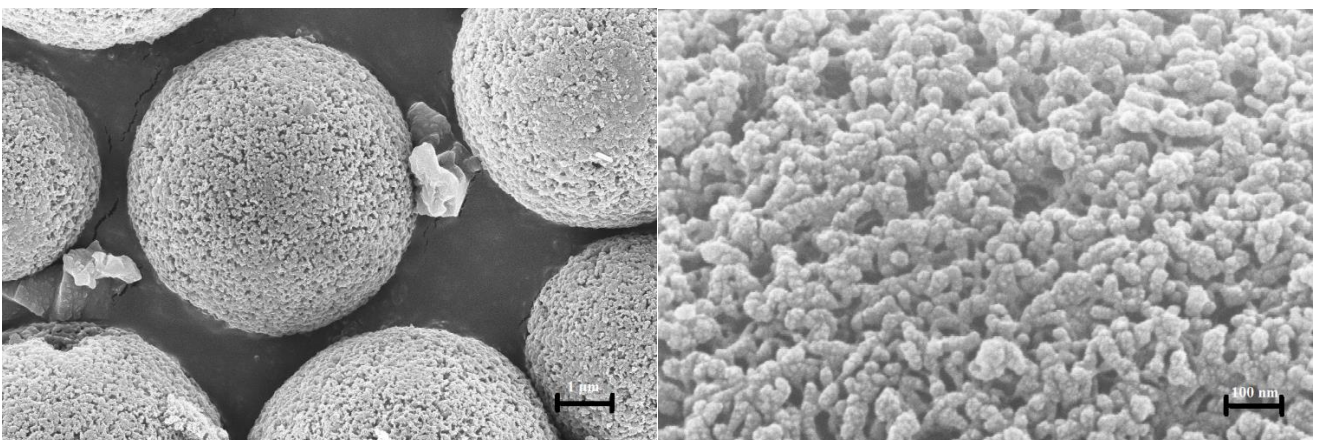


Abbildung 17 REM-Bilder von PGC-Partikeln und der PGC-Oberfläche bei 10 kV

PGC wird primär zur Trennung von Molekülen aus dem biochemischen oder pharmazeutischen Bereich eingesetzt wie z.B. Oligosaccharide [92], Peptide [93] oder Aminosäuren [94].

PGC eignet sich als Säulenmaterial in der Chromatografie. Es ist ein starker Sorbent, in welchem die Elektronen delokalisiert vorliegen. Bei Kontakt zwischen Analyten und der Oberfläche des porösen Graphits kann es zu unterschiedlichen Wechselwirkungen kommen. Die Stärke von dispersiven Wechselwirkungen, die durch die planare Oberfläche von PGC gefördert werden, ist von der Polarisierbarkeit des Analyten, der Oberfläche der stationären Phase und vom Abstand zwischen Analyt und stationärer Phase abhängig. Die Größe der Kontaktfläche zwischen dem Analyten und PGC ist schwer zu bestimmen, da meist mehrere stabile Konformationen möglich sind. Die stabilen Konformationen sind von der Zusammensetzung der mobilen Phase abhängig und es kann, z.B. durch Wasserstoffbrücken, eine bestimmte Konformation bevorzugt werden. Je planarer der Analyt, desto stärker die Wechselwirkung zwischen Analyt und PGC und desto höher die Retention. Deshalb werden planare aromatische Analyten stark von PGC retentiert und können so von anderen Analyten getrennt werden. Je stärker die Moleküle sterisch daran gehindert sind mit dem porösen Graphit zu wechselwirken, desto schwächer ist entsprechend die Retention und der Analyt eluiert früher. Dies ermöglicht eine chromatografische Differenzierung von isomeren Strukturen [95], die mittels anderer stationärer Phasen häufig nicht zu trennen sind [90,96].

Neben der bereits erwähnten Polarisierbarkeit des Analyten beeinflussen ebenso Größe und elektronische Verteilung im Analyt den Retentionsmechanismus an PGC. Die elektronische Verteilung bzw. die Elektronendichte des Analyten beeinflusst die Graphitoberfläche. Die Elektronendichte wiederum ist vom Elektronen-donierenden oder -akzeptierenden Charakter der funktionellen Gruppen, der Anzahl, der Lage und den sterischen Einschränkungen von elektronenreichen Bindungen im Molekül abhängig. Unterschiede in der elektronischen Struktur führen im Endeffekt dazu, dass polare und unpolare Komponenten mittels PGC voneinander getrennt werden können [97,98]. Unpolare Verbindungen werden durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen retentiert. Das Trennverhalten von polaren Verbindungen kann durch den polaren Retentionseffekt des porösen Graphits (*Polar Retention Effect on Graphite*; kurz: PREG) beschrieben werden. Letzterer beruht darauf, dass die Orbitale eines Moleküls mit denen des porösen Graphits überlappen und damit in Wechselwirkung treten können. In Abbildung 18 ist dargestellt, wie sich die Ladungsdichte der Graphitoberfläche verändert, wenn diese durch eine positive oder negative Ladung angenähert wird.

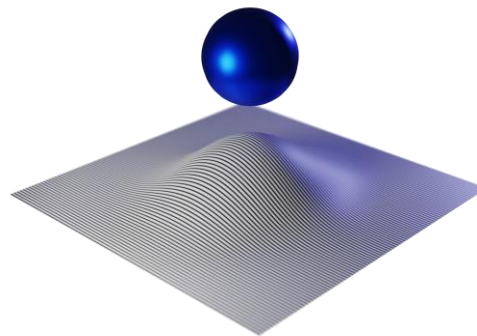
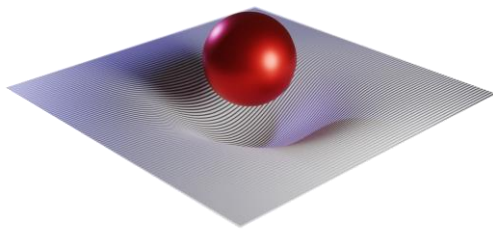


Abbildung 18: Schematische Darstellung von ladungsinduzierten Veränderungen der Elektronenverteilung der Graphitoberfläche, wenn diese durch eine negative Ladung (rot) oder positive Ladung (blau) angenähert wird (Ausbildung induzierter Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, inspiriert durch [90])

Nähert sich also eine polarisierbare bzw. polarisierte Gruppe des Analyten dem porösen Grafit an, so wird dessen Oberfläche polarisiert, was zu Dipol-Dipol-Wechselwirkungen führt. Dabei werden stärker polare Verbindungen aufgrund erhöhter Affinität zur Graphitoberfläche stärker von der PGC-Säule zurückgehalten als schwächer polare Analyten. Bei negativ geladenen Analyten erfolgt die Wechselwirkung durch die Überlappung von Valenzorbitalen des Analyten und des Grafits, während in positiv geladenen Analyten Valenzelektronen des porösen Grafits versuchen die positive Ladung des Analyten auszugleichen.

Der Retentionsmechanismus an PGC ist zum großen Teil von der bereits genannten Wechselwirkung zwischen stationärer Phase und Analyt abhängig, jedoch spielt auch die Elutionsstärke der mobilen Phase dabei eine wichtige Rolle, die von Größe, Geometrie und Polarisierbarkeit des Lösungsmittels abhängig ist [90,96].

Der Vergleich von alkylmodifizierten, also unpolaren, stationären Phasen wie bspw. Octadecylsilan(ODS)-Phasen mit PGC zeigt, dass sich Letzteres bei der Trennung unpolarer Analyten analog zu diesen verhält. Verbindungen mit einer erhöhten Anzahl an CH_2 -Ketten werden stärker retentiert. Unabhängig von der mobilen Phase ist jedoch die Wechselwirkung von PGC mit den CH_2 -Gruppen stärker als bei ODS-Phasen.

2.3.3. SEC

Die Größenausschlusschromatografie (*Size Exclusion Chromatography*; kurz: SEC), auch als GPC (Gel-Permeations-Chromatografie) bezeichnet, wird primär zur Untersuchung von Makromolekülen verwendet. Sie ermöglicht eine Trennung nach dem hydrodynamischen Volumen der Moleküle, welches wiederum Aufschluss über deren Molekulargewichte zulässt. Die GPC beruht somit auf einem umgekehrten Siebeffekt, Moleküle mit größerem hydrodynamischen Volumen eluieren vor solchen mit kleinerem hydrodynamischen Volumen. Als stationäre Phase wird in der GPC in der Regel SDV (Styrol-Divinylbenzol) eingesetzt. In Abbildung 19 ist das Prinzip der Trennung dargestellt [80].

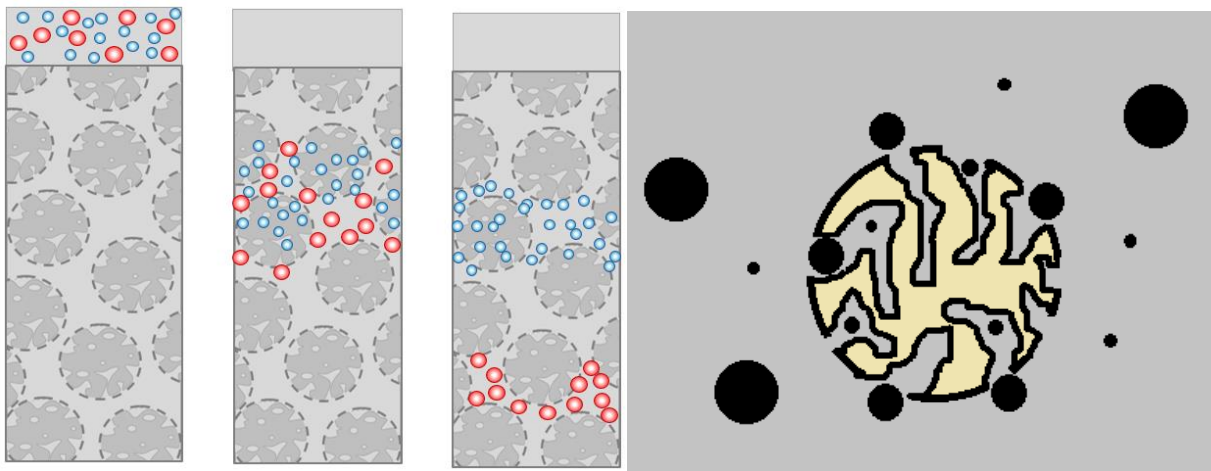


Abbildung 19: Modellhafte Darstellung der Trennung unterschiedlich großer Moleküle mittels GPC. Moleküle mit kleinem hydrodynamischen Volumen eluieren später als Moleküle mit größerem, da kleinere Moleküle in mehr Poren eindringen können. Sind die Moleküle, die als hydrodynamische Kugeln veranschaulicht werden können, zu groß, um in die Poren einzutreten, liegt das Gleichgewicht auf der Seite der mobilen Phase. Die Vergrößerung eines Gelpartikels, aus welchem sich die stationäre Phase zusammensetzt, zeigt: Gelangt das Molekül in die Pore, liegt das Gleichgewicht auf der Seite der stationären Phase.

Der Trennprozess beruht in der Chromatografie auf unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der Probenbestandteile zwischen der mobilen und der stationären Phase eines gegebenen chromatografischen Systems und wird wie folgt ausgedrückt:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_D \quad (6)$$

$$K_{SEC} = \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (7)$$

Um mittels GPC authentische Molekulargewichtsverteilungen zu erhalten, sollten keine signifikanten enthalpischen Wechselwirkungen zwischen stationärer Phase, mobiler Phase und Analyt auftreten. Wechselwirkungen zwischen stationärer Phase und Analyt können durch Parameter wie Temperatur, pH-Wert, Ionenstärke und vor allem der Zusammensetzung des Eluenten unterdrückt werden. Durch Verwendung eines starken Eluenten werden enthalpische Wechselwirkungen der Polymermoleküle mit der stationären Phase minimiert ($\Delta H=0$) und Gleichung 7 vereinfacht sich zu:

$$K_{SEC} = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (8)$$

In der GPC gilt $K_{SEC}=1$, wenn alle Moleküle in die Poren gelangen. Dieser Fall liegt für kleine Moleküle vor, die in alle Poren der stationären Phase eindringen können, somit länger in der Säule verbleiben und später eluieren. Das Eindringen der Makromoleküle in die Poren wird primär von der Anzahl der Wiederholungseinheiten eines Polymermoleküls bestimmt. Je größer die Anzahl der Wiederholungseinheiten, desto höher das Molekulargewicht und desto größer das Polymerknäuel und damit das hydrodynamische Volumen, das vom sterischen Aufbau der Moleküle und dem Eluenten abhängt. Moleküle unterschiedlichen Molekulargewichts und Sterik können je nach Struktur besser oder schlechter in die Poren eindringen, was sich schlussendlich in unterschiedlichen Elutionsvolumina bemerkbar macht. Makromoleküle, die zu groß sind um in die Poren einzudringen, halten sich lediglich in den Zwischenräumen der Säule auf und eluieren mit dem sog. Ausschlussvolumen, das dem Zwischenvolumen der Säule entspricht (Abbildung 19). In diesem Fall ist $K_{SEC}=0$ und ΔS konvergiert in Gleichung 8 gegen $-\infty$ [99].

Für das Retentionsvolumen V_R ergibt sich in der GPC folgender Zusammenhang:

$$V_R = V_Z + K_{SEC}V_P \quad (9)$$

In Gleichung 9 steht V_Z für das Zwischenvolumen der Säule und V_P für das Porenvolumen der stationären Phase. Bei der GPC wird das Elutionsvolumen bestimmt, bei dem das Polymer die Säule verlässt. Im Chromatogramm werden die unterschiedlichen Elutionsvolumina den einzelnen Fraktionen der Probe zugeordnet, die sich in ihren Molekulargewichten unterscheiden. Dafür muss zunächst eine Kalibrationskurve erstellt werden, indem Standards mit bekannten Molekulargewichten injiziert und deren Retentionsvolumina bestimmt werden. Aus diesem Grund ist die GPC eine Relativmethode [77,100].

2.3.4. LAC

Die Adsorptionschromatografie (*Liquid Adsorption Chromatography*; kurz: LAC) basiert im Gegensatz zur GPC auf der enthalpischen Wechselwirkung des Polymers mit der stationären Phase. Bei der idealen LAC wird die freie Gibbs-Energie nur durch enthalpische und nicht durch entropische Anteile beschrieben, was durch folgenden Zusammenhang ausgedrückt werden kann:

$$K_{LAC} = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (10)$$

Bei der LAC ist der Verteilungskoeffizient K positiv und wächst exponentiell mit der Anzahl an Wiederholungseinheiten. Die enthalpischen Wechselwirkungen der gelösten Polymermoleküle mit der stationären Phase führen dazu, dass $\Delta H < 0$ und $K_{LAC} > 1$ ist. Für das Retentionsvolumen ergibt sich unter der Annahme, dass Wechselwirkung nicht im Ausschlussvolumen stattfindet und dass das zugängliche Volumen der stationären Phase vernachlässigt werden kann folglich:

$$V_R = V_Z + K_{LAC} V_P \quad (11)$$

Die Elutionsstärke hat im Zusammenhang mit der Adsorption von Polymeren in der LAC eine zentrale Bedeutung. Sie ist ein Maß dafür, ab welchem Zeitpunkt der Analyt sich von der stationären Phase trennt und in die mobile Phase übergeht. Somit ist der Übergang des Polymeren in die mobile Phase von der Art des Eluenten und der Stärke der Wechselwirkung zwischen Analyt und stationärer Phase abhängig [75,77]. Starke Eluenten verhindern eine Wechselwirkung des Polymers mit den aktiven Zentren der stationären Phase und verhindern somit eine Adsorption bzw. führen zur Desorption von adsorbierten Polymermolekülen. Die Adsorption bzw. Desorption von Polymeren wird durch die hohe Anzahl an Wiederholungseinheiten bestimmt. Polymermoleküle sind lediglich dann in der Lage sich von der Säule zu lösen, wenn keine Wiederholungseinheit mehr auf der Säule adsorbiert ist. Bereits geringe Unterschiede in der Elutionsstärke können dabei den Übergang vom adsorbierten in den desorbierten Zustand und umgekehrt hervorrufen. Allgemein eignet sich die LAC vor allem für die Trennung unterschiedlich substituierter, sonst aber sehr ähnlicher Stoffe [80,99].

2.3.4.1. NPLC

Der Modus, in welchem Silica als Säulenfüllmaterial in der Adsorptionschromatografie eingesetzt wird, wird als Normalphasenchromatografie bezeichnet. Die Normalphasenchromatografie ist einer der ältesten Modi in der Geschichte der HPLC. In der Normalphasenchromatografie werden die einzelnen Komponenten auf der stationären Phase durch die Wechselwirkung mit permanenten Dipolen zurückgehalten, indem polare stationäre Phasen und unpolare mobile Phasen eingesetzt werden. Daraus folgt: Je polarer der Analyt, desto größer die Retention. Durch die Erhöhung der Polarität der mobilen Phase eluieren die Proben früher [101].

Neben reinem Silica werden alternativ polare Phasen mit Endgruppenfunktionalisierungen wie Cyano- oder Diolphasen als Normalphasensysteme eingesetzt, da nicht jedes hergestellte unmodifizierte Silica reproduzierbare Ergebnisse liefert. Allerdings zeichnen sich polare endgruppenfunktionalisierte Silicaphasen gegenüber unmodifiziertem Silica durch herabgesetzte Adsorption aus. Selbst stark polare Verbindungen können von polaren endgruppenfunktionalisierten Phasen desorbieren, für die jedoch bei unmodifiziertem Silica polarere Lösungsmittel für die Desorption nötig sind [102]. Unterschiedliche basische Verbindungen können mittels Silica sehr gut voneinander separiert werden, indem Wasser als Hauptkomponente in der mobilen Phase eingesetzt wird. Wasser deaktiviert dabei die stationäre Phase, indem die Silicaoberfläche durch die Adsorption von Wassermolekülen von einer Wasserschicht bedeckt wird und dadurch keine freien aktiven OH-Gruppen mehr zugänglich sind. Allerdings ist die Desorption basischer Verbindungen trotz Einsatz von relativ polaren Lösungsmitteln oft mit Verzögerungen verbunden wie Tailing oder Verbreiterung. Selbst wenn die mobile Phase zusätzlich mit einer basischen Komponente versehen ist, erfolgt die Desorption nicht immer ungehemmt.

2.3.4.2. HILIC

Eine weitere, 1990 von A. Alpert eingeführte, chromatografische Methode, die auf der Trennung von polaren Verbindungen auf einer hydrophilen stationären Phase (wie z.B. Silica) in einer mobilen hydrophoben aber gleichzeitig teilweise wässrigen Phase beruht, ist die hydrophile Interaktionschromatographie (*Hydrophilic interaction chromatography*; kurz: HILIC). In der HILIC wird der Analyt adsorbiert, indem er sich, begünstigt durch den hydrophoben Eluenten, in der wasserreichen Schicht anlagert. Primär setzt sich der Eluent aus ACN zusammen und der ACN-Anteil beträgt 60 % - 95 %. Der Wasseranteil (die stärkste, die stationäre Phase deaktivierende Komponente des Eluenten) liegt zwischen 5 % und 40 %. ACN ist ein stark bindendes Lösungsmittel und als solches kann es die Wechselwirkungen zwischen dem Analyten und der stationären Phase unterdrücken.

Es spielen sich dauerhaft zwei Konkurrenzreaktionen ab. Der polare Analyt kann über die funktionellen Gruppen sowohl mit der wässrigen Schicht auf der stationären Phase wechselwirken als auch mit der wässrigen Umgebung der mobilen Phase Dipole bilden, indem er solvatisiert wird. Jedoch wechselwirken die Wassermoleküle bevorzugt mit der stationären Phase, was schließlich zur erhöhten Retention führt. Ein erhöhter Anteil an Wassermolekülen in der mobilen Phase führt außerdem zu einer erhöhten Anzahl an Wassermolekülen, die auf der polaren stationären Phase adsorbiert werden können, bis zum Sättigungsgrad, der mit der Anzahl an polaren Gruppen der stationären Phase einhergeht. Je höher allerdings der Wasseranteil, desto wahrscheinlicher ist eine Verringerung der Elutionszeit der Probe bis hin zum Totvolumen der Säule [103–108].

2.3.4.3. Gradienten-LAC

Bei der HPLC kann zwischen der isokratischen und der Gradientenfahrweise unterschieden werden. Bei der isokratischen Messung bleibt die Zusammensetzung des Eluenten während der gesamten Messung konstant, während bei der Gradientenmessung zunächst isokratisch gestartet und anschließend im Gradienten die Zusammensetzung des Eluenten kontinuierlich variiert wird (SGLC, *Solvent Gradient Liquid Chromatography*). Eine alternative Variante der Gradientenmessung ist ein Temperaturgradient (TGLC, *Temperature Gradient Liquid Chromatography*). Nach jeder Messung muss das Detektorsignal wieder zur Basislinie zurückkehren bis weitere Messungen gestartet werden können. Um eine Trennung von chemisch unterschiedlichen Polymeren zu ermöglichen, wird meistens ein Lösungsmittelgradient eingesetzt, da unter diesen Bedingungen die Trennung am effizientesten ist. Dabei wird das Polymer nach der Injektion zunächst vom Säulenmaterial adsorbiert. Anschließend führt die Änderung der Zusammensetzung des Eluenten dazu, dass Polymere mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung zu unterschiedlichen Zeitpunkten bzw. bei unterschiedlichen Zusammensetzungen des Eluenten eluieren und somit im Gradienten voneinander getrennt werden können. Meistens werden Gradientenmessungen mittels zwei Lösungsmitteln (binäre mobile Phase) durchgeführt, wobei der Analyt von der adsorptionsfördernden Komponente (Adsorli) adsorbiert wird und durch die desorptionsfördernde Komponente (Desorli) von der Säule desorbieren kann [80]. Wird ein Gradient eingesetzt, d.h. die Stärke des Eluenten erhöht, eluieren zuerst Fraktionen des Analyten, die schwächer mit der Säule wechselwirken bzw. solche, für die ein geringer Anteil des Desorlis nötig ist, um von der Säule zu desorbieren. Später eluieren nun Proben, die stärker mit der Säule wechselwirken [77].

Hauptziel der Gradientenchromatografie für niedermolekulare Verbindungen ist dabei stets die Verkürzung der Elutionsvolumina später eluierender Peaks und somit die Verringerung der Retentionszeit.

In der TGLC führt eine Temperaturerhöhung aufgrund der Herabsetzung enthalpischer Effekte zur Verringerung der Retention von Makromolekülen. Sowohl SGLC als auch TGLC ermöglichen die Trennung von Polymeren anhand ihrer chemischen Zusammensetzung oder ihres Molekulargewichts [109]. Nichtsdestotrotz ist der Einfluss des Gradienten auf die Retention in der TGLC geringer als in der SGLC, da die sich verändernde Eluentenzusammensetzung in der SGLC einen größeren Einfluss auf die freie Gibbs-Energie hat [110,111].

2.3.5. LCCC

Eine Elution unter sog. kritischen Bedingungen (*Liquid Chromatography under critical conditions*, kurz: LCCC) erfolgt, wenn sich der enthalpische und entropische Term gegenseitig aufheben. Daraus ergibt sich für die LCCC folgender Zusammenhang:

$$\frac{\Delta S}{R} = \frac{\Delta H}{RT} \quad (12)$$

Wird Gleichung 12 in Gleichung 7 eingesetzt, dann ergibt sich für den Verteilungskoeffizienten $K_{LCCC}=1$, wobei die freie Gibbs-Energie gegen Null strebt. In der LCCC eluieren Analyten gleicher Struktur unabhängig von ihrem Molekulargewicht, jedoch zeigen Polymere mit verschiedenen funktionalen Gruppen in der LCCC ein unterschiedliches Elutionsverhalten. Die Methode ist sogar so empfindlich gegenüber chemischen Unterschieden, dass selbst eine Trennung von Polymeren nach Endgruppen möglich ist [99,112].

In der folgenden Gleichung wird die gesamte freie Gibbs-Energie für lineare Polymere dargestellt, die sich sowohl aus der Gibbs-Energie des Polymerrückgrats als auch der der funktionalen Gruppen zusammensetzt:

$$\Delta G = N \cdot \Delta G_{\text{Polymerrückgrat}} + \Delta G_{\text{Endgruppe 1}} + \Delta G_{\text{Endgruppe 2}} \quad (13)$$

Da sich die entropischen und enthalpischen Terme ausgleichen, gilt $\Delta G_{\text{Polymerrückgrat}}=0$, und die freie Gibbs-Energie ist nun lediglich von den beiden Endgruppen abhängig [77].

Kritische Bedingungen werden experimentell bestimmt und sind von Druck, Temperatur, stationärer Phase, Analyt und Zusammensetzung des Eluenten abhängig. Bereits kleine Abweichungen der Parameter können dazu führen, dass ein System nicht mehr kritisch ist (und die Trennung im GPC- oder LAC-Modus erfolgt). Experimentell werden die kritischen Bedingungen anhand der Elution von Polymerstandards unterschiedlicher Molekulargewichte unter isokratischen Bedingungen und Variation der Zusammensetzung des Eluenten bestimmt. Wurden die kritischen Bedingungen eines Systems gefunden, eluieren Polymere mit der gleichen Struktur wie die Standards (einschließlich Endgruppen) mit dem Totvolumen der Säule. Am kritischen Punkt ist das Polymer „chromatografisch unsichtbar“ [80,112]. In Abbildung 20 sind die drei Trennmodi für die Grenzfälle in der Chromatografie von Polymeren dargestellt und in Tabelle 2 sind die Werte der Elutionsvolumina für grenzwertig große bzw. kleine Molekulargewichte zusammengefasst.

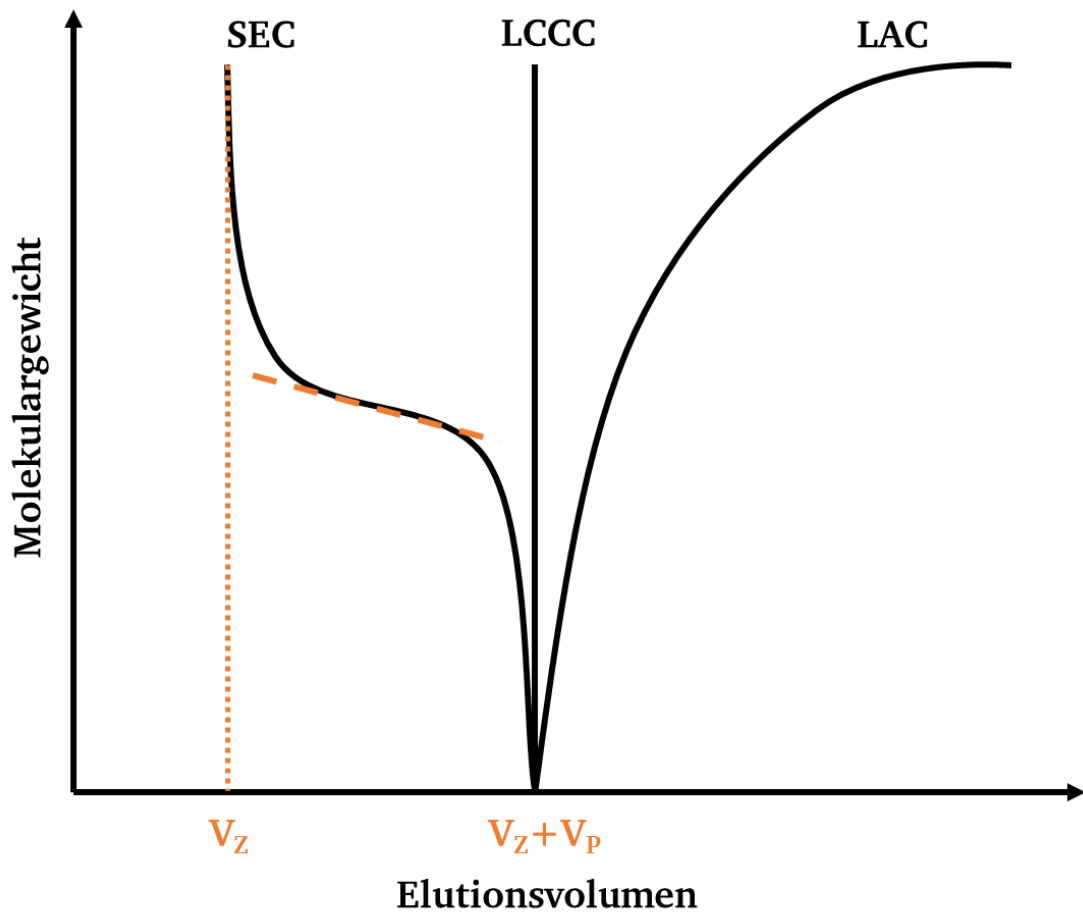


Abbildung 20 Kritisches Diagramm in der HPLC von Polymeren

Tabelle 2 Betrachtung der grenzwertig großen und kleinen Molekulargewichte im Zusammenhang mit drei verschiedenen Trennmodi der HPLC von Polymeren

SEC	LCCC	LAC
$\lim_{M \rightarrow 0} V_R(M) = V_Z + V_P$	$\lim_{M \rightarrow 0} V_R(M) = \lim_{M \rightarrow \infty} V_R(M) = V_Z + V_P$	$\lim_{M \rightarrow 0} V_R(M) = V_Z + V_P$
$\lim_{M \rightarrow \infty} V_R(M) = V_Z$		$\lim_{M \rightarrow \infty} V_R(M) = \infty$

2.4. Festphasenextraktion

Die Festphasenextraktion (*Solid Phase Extraction*, kurz SPE) ist eine Extraktionsmethode, die seit den 1990er Jahren zunehmend Anwendung gefunden hat. Sie hat sich vor allem im Bereich der analytischen Aufarbeitung als Vorbereitung für weitere Charakterisierungsschritte sowie als effiziente Methode zur Präkonzentrierung von Stoffen, die nur in Spuren im zu analysierenden Stoff vorhanden sind, etabliert. 1978 wurden die ersten SPE-Kartuschen kommerziell verfügbar. Fortan wurde der Einsatzbereich durch Anpassungen bei Größen und Materialien stetig erweitert. Im Gegensatz zu bekannten Flüssig-Fest-Extraktionen, wie der Soxhlet-Extraktion, ist die SPE mit einer zusätzlichen Phase, der stationären Phase, versehen. Des Weiteren sind die Aufarbeitungsschritte in der SPE, aufgrund des niedrigen Volumens an Lösung, das zum Schluss für weitere Untersuchungen zur Verfügung steht, verkürzt. Das Trennprinzip, das sich hinter der Festphasenextraktion verbirgt, lässt sich in drei grundlegende Schritte einteilen. Das Prinzip der SPE ist in Abbildung 21 dargestellt.

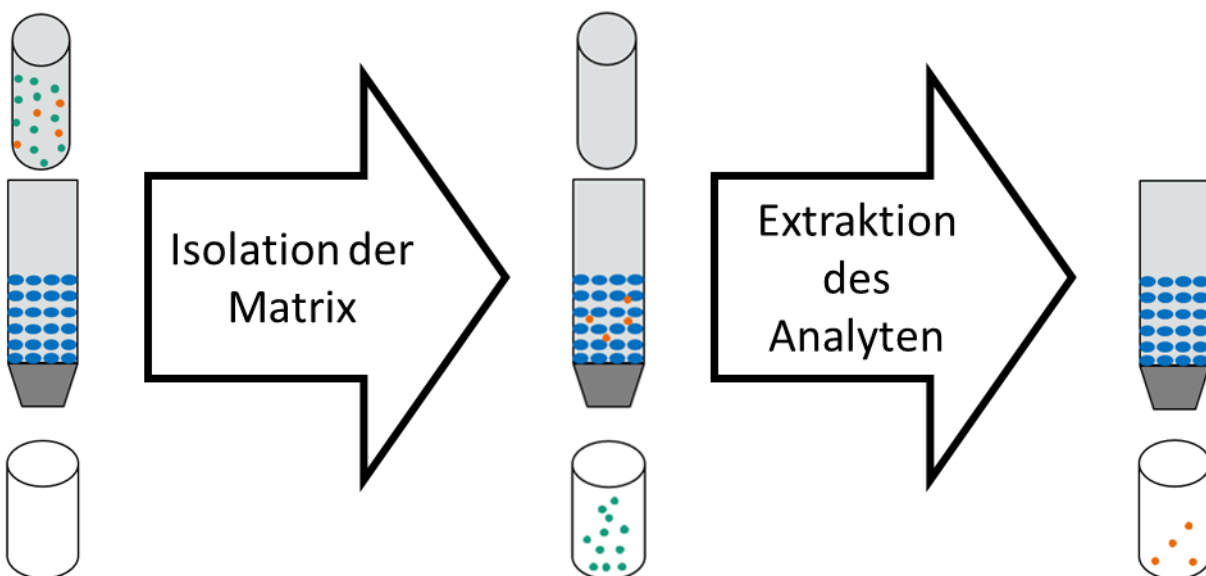


Abbildung 21 Schematischer Ablauf der SPE. Die Probe setzt sich aus der Matrix (grün) und dem zu extrahierenden Analyten (orange) zusammen. In der Kartusche befindet sich die stationäre Phase (blau), die eine selektive Trennung ermöglicht.

Im ersten Schritt wird die SPE-Kartusche, genauer gesagt die stationäre Phase mit der die Kartusche gefüllt ist, mit einem Lösungsmittel behandelt, das zur Adsorption des/der gewünschten Analyten führt. Dieses sollte gleichermaßen geeignet sein unerwünschte Komponenten ungehindert durch die Kartusche zu befördern. Im nächsten Schritt wird eine Analytlösung durch die Kartusche geleitet, der Analyt adsorbiert und unerwünschte Komponenten werden ausgespült. Sobald dies geschehen ist erfolgt in einem letzten Schritt die Desorption der/des adsorbierten Analyten mit Hilfe eines weiteren, dafür geeigneten Lösungsmittels. Durch das Auffangen der Analytlösung liegt der Analyt schließlich für weitere Charakterisierungsschritte isoliert vor [113–116].

2.5. Ramanspektroskopie

Wenn Licht in Form einer elektromagnetischen Welle auf eine Probe fällt, kann es die Probe passieren, von der Probe absorbiert werden oder gestreut werden. Dabei können die eingestreuten Photonen entweder elastisch oder inelastisch gestreut werden. Die Ramanspektroskopie beruht auf inelastischer Lichtstreuung an Molekülen. Inelastisch bedeutet dabei eine Änderung der Frequenz des gestreuten Lichts relativ zum eingestrahlenen Licht. Dieser Effekt wurde im Jahr 1928 von dem Physiker C.V. Raman experimentell nachgewiesen [117].

Für die Ramanspektroskopie ist aufgrund des sehr geringen Streuquerschnittes der meisten Moleküle eine sehr hohe Intensität der verwendeten Lichtquelle eine zwingende Voraussetzung. Aus diesem Grund erlangte diese Methode vor allem nach der Einführung des Lasers in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts an Bedeutung, da Laser monochromatisches Licht mit hoher Intensität auf eine kleine Fläche fokussieren können. Eine weitere Möglichkeit eine signifikante Erhöhung der Linienintensität zu erreichen (Ramanbanden werden auch als Linien bezeichnet, weil sie im Idealfall sehr schmal sind, wie eine Linie) und somit auch kleinste Konzentrationen nachzuweisen, bietet der sog. Resonanz-Raman-Effekt. Dieser Effekt tritt ein, wenn sich die Frequenz der Lichtquelle der Übergangsfrequenz einer Probe in einen elektrisch angeregten Zustand nähert. Als Ramanspektrum bezeichnet man die Auftragung der Intensität der gestreuten elektromagnetischen Strahlung gegen deren Frequenz bzw. Wellenzahl (in cm^{-1}) [118,119].

2.5.1. Ramaneffekt

Das Phänomen der inelastischen Streuung wird als Ramaneffekt bezeichnet. Allgemein wird zwischen drei unterschiedlichen Streuprozessen unterschieden, die in Abbildung 22 veranschaulicht werden.

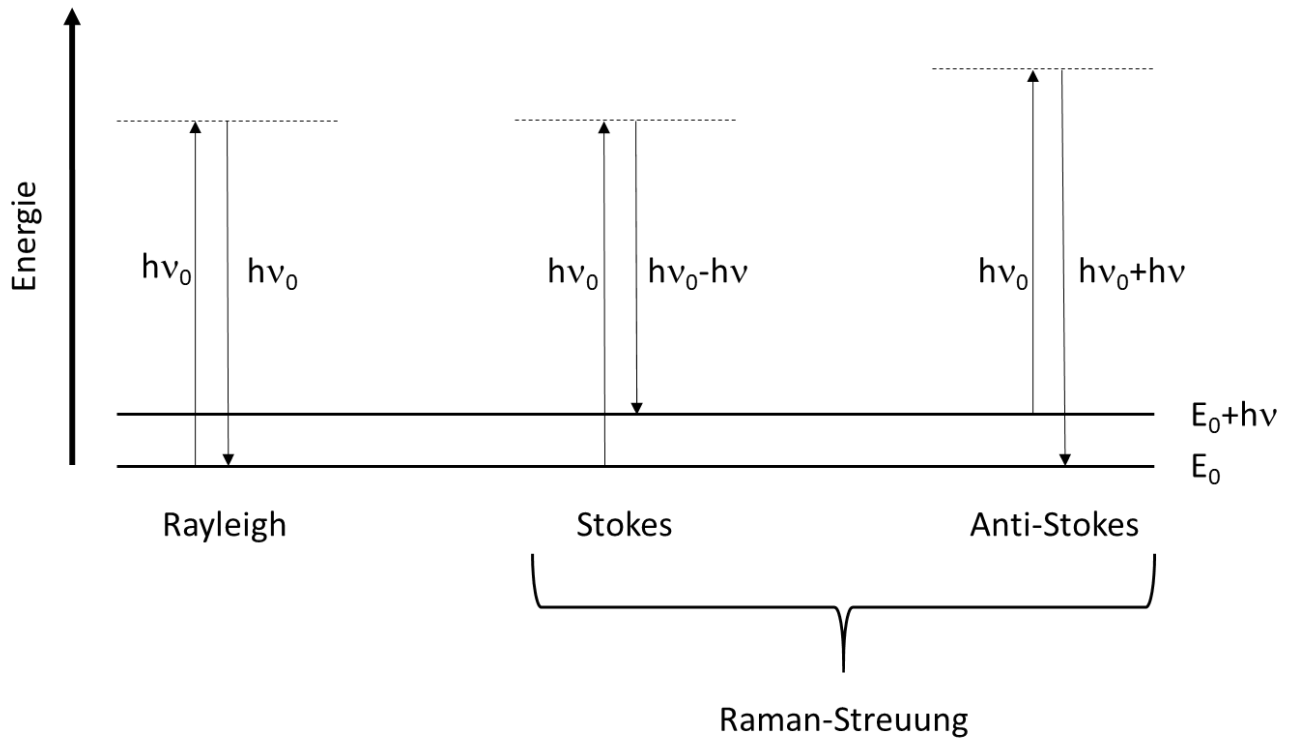


Abbildung 22 Jablonski-Diagramm der Energieübergänge für die Rayleigh- und Raman-Streuung [118]

Interagiert Licht einer bestimmten Wellenlänge mit einem Molekül, werden die meisten Photonen elastisch gestreut. Bei der elastischen Streuung, auch als Rayleighstreuung bezeichnet, strahlt das Molekül Licht derselben Frequenz wie die der Lichtquelle ab. Es kommt zur elastischen Streuung, indem das Molekül nach der Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Strahlung in den Grundzustand zurückkehrt. Die Photonen gleichen energetisch den gestreuten Photonen und so wird keine Informationen über die Probe gewonnen. Interessant ist jedoch der geringe Anteil der inelastischen Streuung. Hier besteht die Möglichkeit, dass das Photon entweder Energie an das Molekül abgibt (Stokes-Streuung) oder aus dem Molekül aufnimmt (Anti-Stokes-Streuung). Stokes-Streuung findet statt, wenn die Frequenz der anregenden Strahlung größer als die der gestreuten Strahlung ist. In der Regel geht das Molekül in den ersten angeregten Vibrationszustand über, da Übergänge zwischen benachbarten Zuständen am wahrscheinlichsten sind. Allerdings können im Ramanspektrum mit geringer Intensität auch die sog. Obertöne (Oberschwingungen) mit $\Delta\nu > 1$ auftreten. Bei der Anti-Stokes-Streuung ist es umgekehrt. Die Frequenz der anregenden Strahlung ist kleiner als die der gestreuten Strahlung. Das Molekül geht nach der Wechselwirkung mit der angeregten Strahlung aus

einem angeregten Vibrationszustand in den Grundzustand über. Anti-Stokes-Streuung zeigt gegenüber dem Anregungslicht eine Blauverschiebung, Stokes-Streuung eine Rotverschiebung [117–120].

Die allgemeine Auswahlregel für die Ramanspektroskopie lautet:

$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_{q=0} \neq 0 \quad (14)$$

Damit Ramanbanden auftreten können, muss sich die Polarisierbarkeit oder zumindest eine Komponente der Polarisierbarkeit ändern. Die Polarisierbarkeit α ist ein Maß dafür, wie stark die Elektronen relativ zum Kern verschoben werden können, wenn sichtbares Licht oder Licht des nahen UV auf die Probe fällt [120].

Der Ramaneffekt lässt sich über das induzierte Dipolmoment $\vec{\mu}$ beschreiben:

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (15)$$

$\vec{\mu}$ wird dabei durch das elektrische Feld \vec{E} der anregenden Strahlung induziert. Dieses Feld ist zeitabhängig.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (16)$$

Die Polarisierbarkeit kann über die Taylorreihe erweitert werden. Die quantenmechanische Herleitung der Streuprozesse wird wie folgt ausgedrückt:

$$\alpha = \alpha_{q=0} + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_{q=0} q_0 \cos(\omega_m t) \quad (17)$$

$$\vec{\mu} = \left(\alpha_{q=0} + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_{q=0} q_0 \cos(\omega_m t) \right) \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$$

$$= \left[\underbrace{\alpha_{q=0} \cdot \cos(\omega_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \frac{1}{2} \cdot \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_{q=0} \cdot q_0 \left(\underbrace{\cos((\omega_0 + \omega_m)t)}_{\text{Anti-Stokes}} + \underbrace{\cos((\omega_0 - \omega_m)t)}_{\text{Stokes}} \right) \right] \cdot \vec{E}_0 \quad (18)$$

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Adsorption von Additiven an porösem Grafit

3.1.1. Löslichkeit von Additiven

Damit ein geeignetes chromatografisches System für eine möglichst große Zahl von Additiven gefunden werden kann, müssen zunächst Lösungsversuche an AO und UVA durchgeführt werden. Vorversuche bei RT haben gezeigt, dass sehr polare Lösungsmittel wie Wasser oder Methanol Additive gar nicht lösen und selbst bei erhöhter Temperatur keine Löslichkeit erzielt werden kann. Stark unpolare Lösungsmittel wie bspw. n-Hexan lösen einige Additive bei RT vollständig (z.B. AO2, AO4 oder UVA1) allerdings einige auch nicht bzw. erst nach sehr langen Lösezeiten wie z.B. AO3. Als sehr gute niedrigsiedende Lösungsmittel haben sich für die gesamte Reihe an Additiven folgende Lösungsmittel herausgestellt: THF, CHCl₃, DCM, MTBE, Diethylether und Cyclohexan. Andere niedrigsiedende Lösungsmittel wie Ethylacetat, Dioxan und Butanon zeigen gerade bei der Löslichkeit von niedermolekularen Additiven ebenso gute Lösungseigenschaften, jedoch vermögen sie oligomere HALS nicht zu lösen. ACN löste nur phenolische AO, die restlichen Additive sind in ACN unlöslich. Die meisten hochsiedenden aromatischen Lösungsmittel wie Toluol, Xylol, Anisol, Benzonitril, Acetophenon, Dibenzylether und Ethylbenzoat aber auch solche wie Cyclohexanon zeigen bei RT gute Löslichkeiten für die gesamte Reihe an Additiven. Jedoch stellt deren hohe Viskosität einen Nachteil dar, wodurch sie für den Einsatz in der Chromatografie bei RT meistens ungeeignet sind. Darüber hinaus sind aromatische Lösungsmittel aufgrund ihrer inhärenten UV-Absorption für die UV-Detektion ungeeignet.

3.1.2. LAC-Untersuchungen von Additiven an porösem Grafit

Zunächst wurden an ausgewählten AO und UVA bei RT isokratische Untersuchungen zur Adsorption an porösem Grafit durchgeführt, um das Adsorptionsverhalten zu bestimmen. Die Elutionszeiten der einzelnen Additive in den untersuchten Eluenten sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3 Zuordnung der Elutionszeiten t_R der einzelnen Additive zu den Eluenten. Bei Cyclohexan und Dioxan betrug die Flussrate 0,7 mL/min, damit bei vergleichbarem Säulendruck gearbeitet werden konnte. Bei Untersuchungen mit den weiteren Lösungsmitteln betrug die Flussrate 1 mL/min.

Eluent	$t_R(\text{AO1})$ [min]	$t_R(\text{AO2})$ [min]	$t_R(\text{AO3})$ [min]	$t_R(\text{UVA1})$ [min]	$t_R(\text{UVA2})$ [min]	$t_R(\text{AO4})$ [min]
THF	2,3	5,8	1,5	1,7	29,7	1,4
DCM	2,1	13,7	1,5	1,7	33,3	1,4
CHCl_3	1,6	3,6	1,5	1,6	12,2	1,3
Cyclohexan	7,8	18,2	6,2	3,6	/	2,0
MTBE	/	/	2,8	4,5	7,9	1,6
Dioxan	4,3	6,8	2,7	2,9	27,4	2,7
Diethylether	12,5	/	3,2	3,8	/	1,6

Tabelle 3 zeigt vollständige Adsorption (keine Elution) oder hohe Retention bei mehreren Kombinationen von Eluenten und Additiven. Neben Diethylether, zur irreversiblen Adsorption von AO2 und UVA2 führt, zeichnet sich MTBE durch irreversible Adsorption von AO1 und AO2 (beides phenolische AO) aus. Das Elutionsverhalten von AO3 unterschied sich jedoch deutlich von dem der zuvor genannten AO. Es eluierte ähnlich wie in Dioxan und etwas früher als in Diethylether ohne jedoch zu adsorbieren. Die relativ geringen Elutionszeiten von AO3 zeigen, dass dieses trotz der phenolischen Ringe, die in der Regel gut mit porösem Grafit wechselwirken, im Gegensatz zu den restlichen phenolischen AO nur sehr schwach auf porösem Grafit adsorbiert. AO4 zeigt, anders als alle anderen AO, in allen untersuchten Lösungsmitteln nahezu keine Adsorption. In THF, DCM und CHCl_3 eluiert AO4 im Totvolumen. Einer der effizientesten Eluenten für Additive ist CHCl_3 , das die kürzesten Elutionszeiten zeigt und zur Elution aller Additive geeignet ist. THF und DCM eluieren ebenso alle Additive, aber die Elutionszeiten von AO2 und UVA2 sind, verglichen mit CHCl_3 , deutlich höher. Dies ist für eine effiziente Trennung von Additiven jedoch nicht wünschenswert. Es ist bekannt, dass vor allem chlorierte Aromaten in Bezug auf porösen Grafit effiziente Eluenten für eine Vielzahl von Analyten sind. Betrachtet man nun das Verhalten von Chloroform als Eluent im Vergleich zu den restlichen Lösungsmitteln, kann man vergleichbare Beobachtungen aus anderen Arbeiten bestätigen [121]. Des Weiteren lassen sich Unterschiede bei den Ethern beobachten. Es zeigt sich zwar, dass alle Additive in Dioxan eluieren, jedoch die Elutionszeiten im Vergleich zu Chloroform deutlich höher sind. Darüber hinaus zeigen MTBE und Diethylether in einigen Fällen keine Elution der Additive, AO2 wird sogar in beiden Fällen irreversibel adsorbiert, da selbst nach sehr langen Elutionszeiten keine Elution beobachtet werden kann.

3.1.3. Gradienten-LAC-Trennungen von Additiven an porösem Grafit

Die Adsorptionsuntersuchungen haben gezeigt, dass MTBE die vollständige Adsorption einiger Additive ermöglicht und CHCl_3 , unter den untersuchten Eluenten, die Adsorption am effizientesten verhindert. Auf Basis der Adsorptionsuntersuchungen wurden nun Gradientensysteme erprobt. Ziel dabei war es Systeme zu identifizieren, die es nicht nur erlauben eine Vielzahl von Additiven in einem Schritt voneinander zu trennen, sondern gleichzeitig quantitative Bestimmungen ermöglichen. Quantitative Bestimmungen von Additiven mittels Gradientenchromatografie erfordern den Einsatz eines UV-Detektors, der es erlaubt einen Lösungsmittelgradienten einzusetzen. Die Erprobung verschiedener Gradientensysteme zeigte, dass sich der Lösungsmittelgradient $\text{MTBE} \rightarrow \text{CHCl}_3$ für die quantitative Bestimmung von Additiven besonders eignet, indem für diesen Lösungsmittelgradienten eine quantitative Auswertung der Signale möglich ist. Diese wurden entsprechend als Adsorli bzw. Desorli eingesetzt. Das Ergebnis der Untersuchung verschiedener AO mit $\text{MTBE} \rightarrow \text{CHCl}_3$ -Gradienten ist in Abbildung 23 dargestellt.

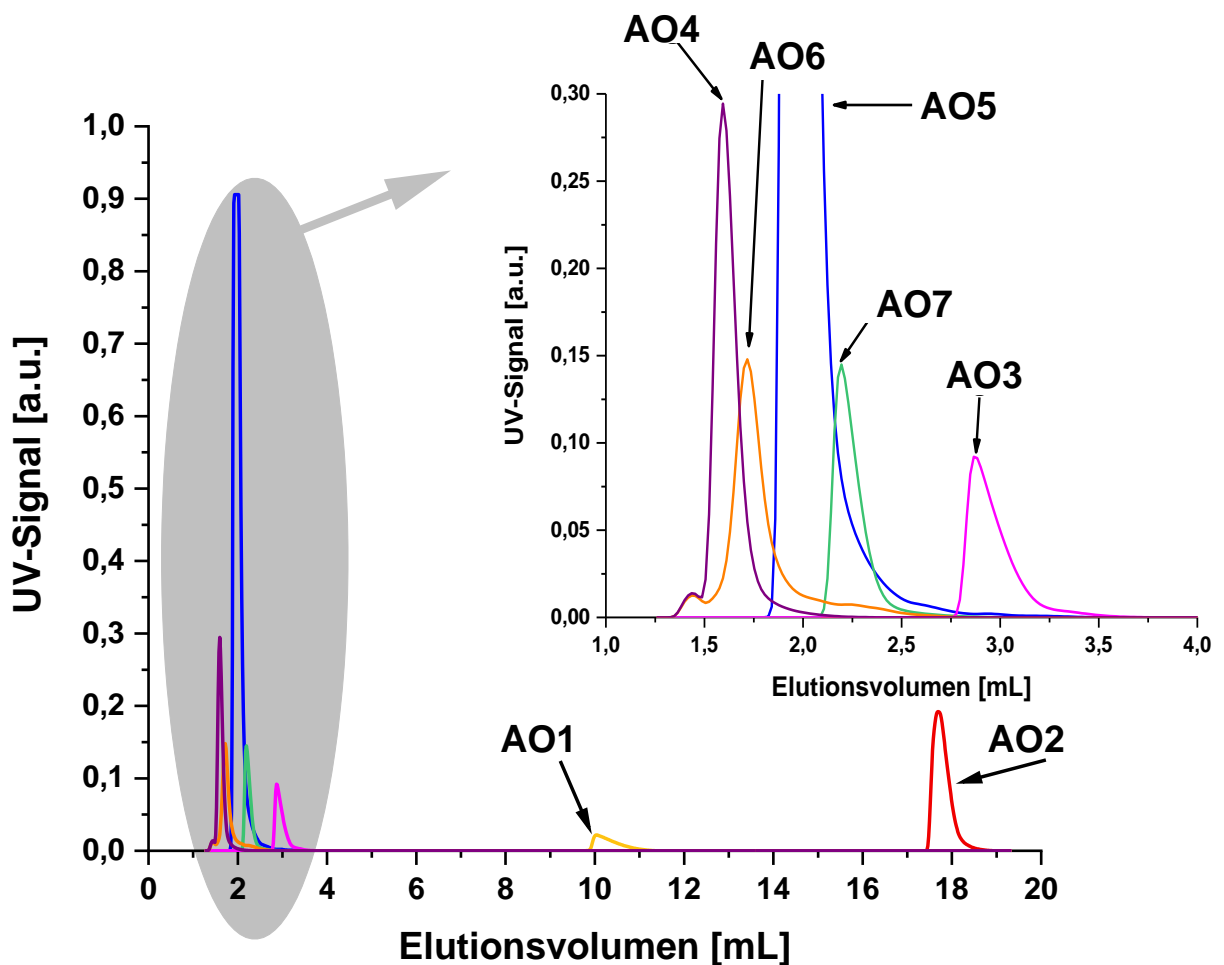


Abbildung 23 Überlagerung der Chromatogramme von AO im Gradient $\text{MTBE} \rightarrow \text{CHCl}_3$

Aus Abbildung 23 geht hervor, dass das Retentionsvolumen der Additive mit der Anzahl an phenolischen Gruppen zunimmt. Neben den phenolischen Gruppen hat ebenfalls die Länge von Seitenketten einen entscheidenden Einfluss auf die Retentionszeit. Die Struktur von AO1 weist eine C18-Seitenkette und die von AO6 eine C8-Seitenkette auf. Es lässt sich im Zusammenhang mit porösem Grafit bestätigen: Je länger die Alkylkette ist, desto längere Retentionszeiten resultieren. AO2 zeigt die höchste Retentionszeit, also die stärkste Wechselwirkung mit porösem Grafit. Dabei kommt zum einen die verhältnismäßig planare Struktur von AO2 zum Tragen und zum anderen die intensiven π - π -Wechselwirkungen der aromatischen Ringe des Moleküls mit der stationären Phase. Die Struktur von AO2 ist in Abbildung 24 dargestellt.

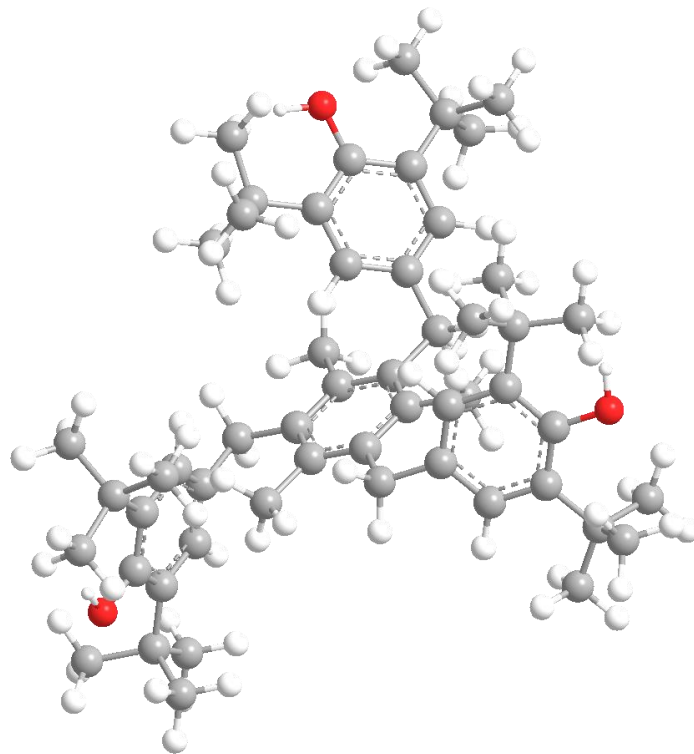


Abbildung 24 Struktur von AO2

In analoger Weise kann auch das Adsorptionsverhalten von AO4 erklärt werden. AO4 besitzt eine pyramidale Anordnung der phenolischen Ringe um das Phosphoratom [122], wodurch es π - π -Wechselwirkungen mit der stationären Phase eingehen kann, die durch sterische Hinderung jedoch nicht die volle Stärke erreichen.

Neben der selektiven Trennung von phenolischen AO kann ebenso die Trennung von UVA mittels eines Lösungsmittelgradienten $\text{MTBE} \rightarrow \text{CHCl}_3$ erzielt werden. Das Ergebnis der Gradientenmessung zur Trennung von UVA ist in Abbildung 25 dargestellt.

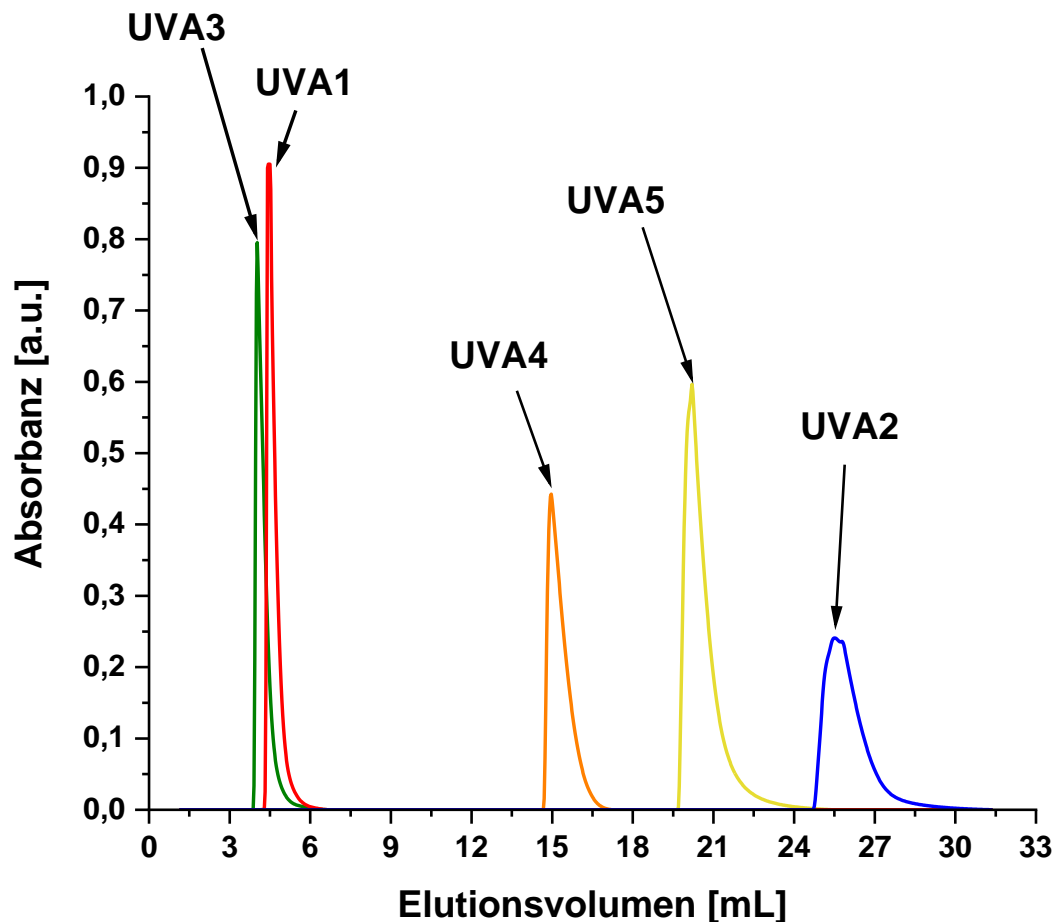


Abbildung 25 Überlagerung der Chromatogramme von UVA im Gradienten MTBE→CHCl₃

Die Elutionsvolumina von UVA1 und UVA3 steigen mit zunehmender Zahl von Benzolsubstituenten, die sich an der Benzotriazoleinheit befinden. Obwohl UVA3, UVA4 und UVA5 eine vergleichbare Struktur besitzen, unterscheiden sie sich signifikant in ihren Retentionszeiten. UVA4 besitzt eine C8-Seitenkette, die deutlich stärker mit der stationären Phase wechselwirken kann. UVA5 besitzt ein Chloratom an der Benzotriazoleinheit, das über seine freien Elektronen intensiv mit porösem Grafit wechselwirkt. UVA2 besitzt im Gegensatz zu den restlichen UVA zwei Benzotriazoleinheiten, die zur stärksten Adsorption führen und eluiert erst in reinem CHCl₃.

3.1.4. Ramanspektroskopische Untersuchungen der Adsorption von Additiven an porösem Grafit

Die chromatografischen Untersuchungen zur Adsorption von Additiven an porösem Grafit haben gezeigt, dass auch Additive mit sehr ähnlicher Struktur sich in ihrem Adsorptionsverhalten teils deutlich unterscheiden. Sie können somit selektiv voneinander getrennt werden.

In der Chromatografie führt das Zusammenspiel von Flussrate, Diffusion des Analyten und Aufenthalt in den Poren bzw. im Zwischenvolumen zur Retention der Probe. Um gezielt die Wechselwirkung des Analyten mit der stationären Phase zu untersuchen, und auf diese Weise die Wechselwirkung zwischen strukturähnlichen Analyten und porösem Grafit weiter aufzuklären, wurde Ramanspektroskopie verwendet. Die Ramanspektroskopie hat sich bereits in der Vergangenheit als geeignetes Hilfsmittel zur Aufklärung der Wechselwirkung zwischen organischen Analyten und Kohlenstoff erwiesen [123–127]. Für die Untersuchungen ist es zunächst wichtig zu verstehen, wie das Ramanspektrum von Grafit, das in Abbildung 26 dargestellt ist, aufgebaut ist.

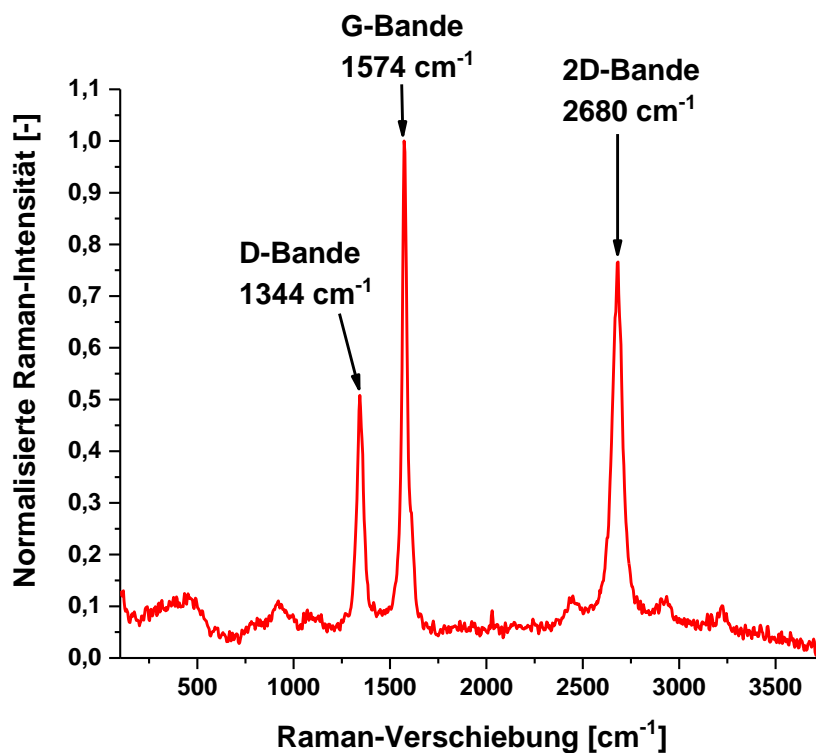


Abbildung 26 Ramanspektrum von porösem Grafit mit den charakteristischen Banden

Grafit zeigt drei charakteristische Banden: G-Bande, D-Bande und 2D-Bande. Die G-Bande resultiert aus den Vibrationsschwingungen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome des planaren Grafit (s. Abbildung 27). Wechselwirkt eine Probe mit dem Grafit, dann ist eine deutliche Verschiebung dieser Bande zu beobachten. Die D-Bande ist assoziiert mit dem Grad der Unordnung im System bzw. den Defekten die entstehen, wenn es zu Unterbrechungen der planaren Grafitstruktur kommt. Die 2D-Bande ist der Oberton der D-Bande [128–130].

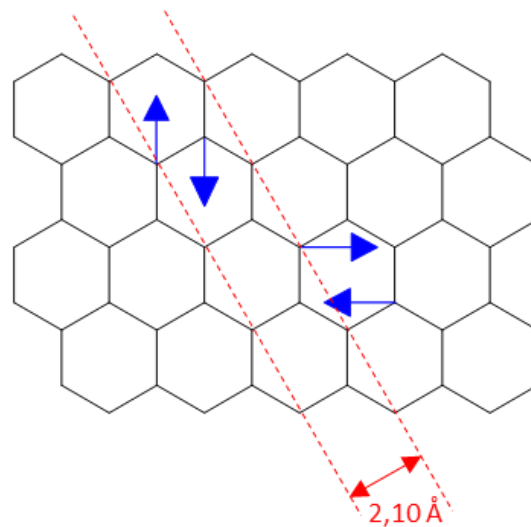


Abbildung 27 Schematische Schicht-Grafitstruktur mit markierten Schwingungen der G-Band-Moden

Für die Adsorptionsuntersuchungen von Additiven an porösem Grafit wurden die Additive zusammen mit porösem Grafit immer separat mit einem Lösungsmittel behandelt. Die Additive wurden einmal mit MTBE behandelt, das die Adsorption der Additive auf porösem Grafit begünstigt (MTBE) und ein zweites Mal mit einem Lösungsmittel behandelt, das die Adsorption von Additiven auf porösem Grafit verhindert ($CHCl_3$). Es ist bekannt, dass weder MTBE [131] noch $CHCl_3$ [132] im Bereich 1530 cm^{-1} bis 1630 cm^{-1} Ramanbanden zeigen. Nach der Behandlung mit den Lösungsmitteln wurden die Additive zusammen mit dem porösen Grafit getrocknet und anschließend Ramanspektren aufgenommen. In Abbildung 28 sind die G-Banden der Spektren dargestellt, die für Additiv-Grafit-Mischungen sowie reinen Grafit erhalten wurden.

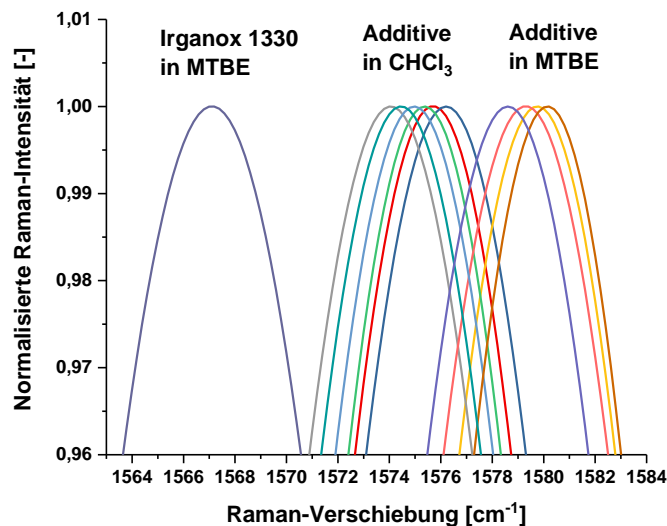
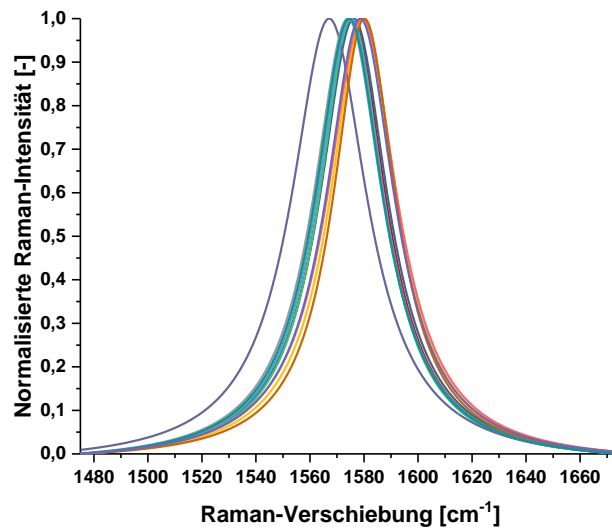


Abbildung 28 G-Banden der Ramanspektren von porösem Grafit nach der Behandlung mit Additiv-MTBE- und Additiv- CHCl_3 -Lösungen. In b) sind die Maxima der G-Banden der Ramanspektren von a) vergrößert dargestellt.

Abbildung 28 verdeutlicht, dass alle untersuchten G-Banden in den Ramanspektren von mit Additiv-MTBE-Lösungen behandeltem Grafit zu größeren Wellenzahlen verschoben sind, Ausnahme ist AO2. Abbildung 28 bestätigt die zuvor getroffene Aussage, dass die in Kap. 3.1.2 ausgewählten Additive nicht auf porösem Grafit adsorbieren, wenn sie mit Chloroform behandelt werden, da keine Verschiebung der G-Bande beobachtet werden kann. Chloroform verhindert die Adsorption der Additive, die Additive liegen nach der Trocknung separat und nicht adsorbiert vor. Wird der poröse Grafit mit einer Additiv-MTBE-Lösung behandelt und anschließend getrocknet, ist wie erwartet, eine Adsorption zu beobachten. Die G-Banden des porösen Grafits bestätigen diese Annahme, denn für jedes dieser Additive kann eine deutliche Verschiebung der Bande festgestellt werden.

In Tabelle 4 sind sowohl die G-Banden des mit den einzelnen Additiven behandelten Graphits als auch ihre Verschiebungen gegenüber reinem porösen Graphit zusammengefasst. Die ermittelte mittlere G-Bande von porösem Graphit liegt bei $1574 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 30 cm^{-1} . Die Standardabweichungen sind für alle Messungen vergleichbar.

Tabelle 4 G-Banden von porösem Graphit nach Behandlung mit Lösungen des Additivs in MTBE bzw. CHCl_3

Additiv	Lösungsmittel	Mittlere Wellenzahl der G-Bande [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]	Verschiebung der G-Bande [cm^{-1}]	Standardabweichung [cm^{-1}]
MTBE					
AO1	MTBE	1580	30	6	1
AO2	MTBE	1567	34	7	2
UVA2	MTBE	1577	31	3	1
UVA4	MTBE	1580	28	6	1
UVA5	MTBE	1578	32	4	1
CHCl_3					
AO1	CHCl_3	1575	31	1	2
AO2	CHCl_3	1575	29	1	1
UVA2	CHCl_3	1575	31	1	2
UVA4	CHCl_3	1575	30	1	1
UVA5	CHCl_3	1574	31	0	1

Die Werte aus Tabelle 4 zeigen, dass die G-Banden des porösen Graphits, der mit den Additiv-MTBE-Lösungen behandelt wurde, nach der Trocknung gegenüber der G-Bande von reinem porösen Graphit verschoben sind. Dabei sind Verschiebungen in beide möglichen Richtungen zu beobachten. In den meisten Fällen (UVA4, UVA5, UVA2, AO1) tritt eine Blauverschiebung auf. Das Phänomen kann auf folgende Weise erklärt werden: Hoch geordneter Graphit zeichnet sich durch Vibrationsschwingungen des konjugierten Graphitgitters aus. Durch die Adsorption der Additive werden die Vibrationsschwingungen beeinflusst, wodurch sich höhere Schwingungsfrequenzen im Ramanspektrum ergeben [129]. Strukturell resultiert aus der Adsorption eine geringere Ordnung des Graphitgitters, wodurch das Graphitmaterial „weicher“ wird [133]. Im Fall von AO2 tritt eine Rotverschiebung auf. Analog wird das Graphitmaterial also „härter“. Das Verhalten von AO2 kann durch die dicht angeordneten aromatischen Ringe erklärt werden, die sich sehr gut auf der planaren Graphitstruktur anordnen können und über die π - π -Wechselwirkungen stärker mit der Graphitoberfläche

wechselwirken können als die anderen Additive wie z.B. AO1. Nicht nur die Anzahl der aromatischen Ringe hat einen entscheidenden Einfluss auf die Wechselwirkung mit dem porösen Grafit, sondern ebenfalls die sterische Hinderung. Zwar kann die lange Seitenkette von AO1 gut auf dem porösen Grafit adsorbieren, allerdings wirkt die Sterik des Moleküls (AO1 ist nicht planar) der Adsorption auf porösem Grafit entgegen. Die Werte in Tabelle 4 bestätigen, dass Chloroform die Adsorption aller untersuchten Additive vollständig verhindert und keine Verschiebung der Ramanbande festgestellt werden kann.

3.1.5. Gasadsorptionsuntersuchungen an reinem porösem und Additiv-beladenem Grafit

Damit der Adsorptionsprozess der Additive auf porösem Grafit verständlicher wird und damit über das Adsorptionsverhalten von Molekülen auf porösem Grafit für zukünftige Untersuchungen Vorhersagen getroffen werden können, wurden Argonphysisorptionsmessungen an porösem Grafit durchgeführt, der adsorbierte Additive enthält. Dabei wurden reiner poröser Grafit und Additiv-beladener poröser Grafit miteinander verglichen. Die Adsorptionsisothermen für reinen sowie mit unterschiedlichen Additivilösungen behandelten porösen Grafit (sowohl MTBE als auch CHCl_3 basiert) sind in Abbildung 29 dargestellt.

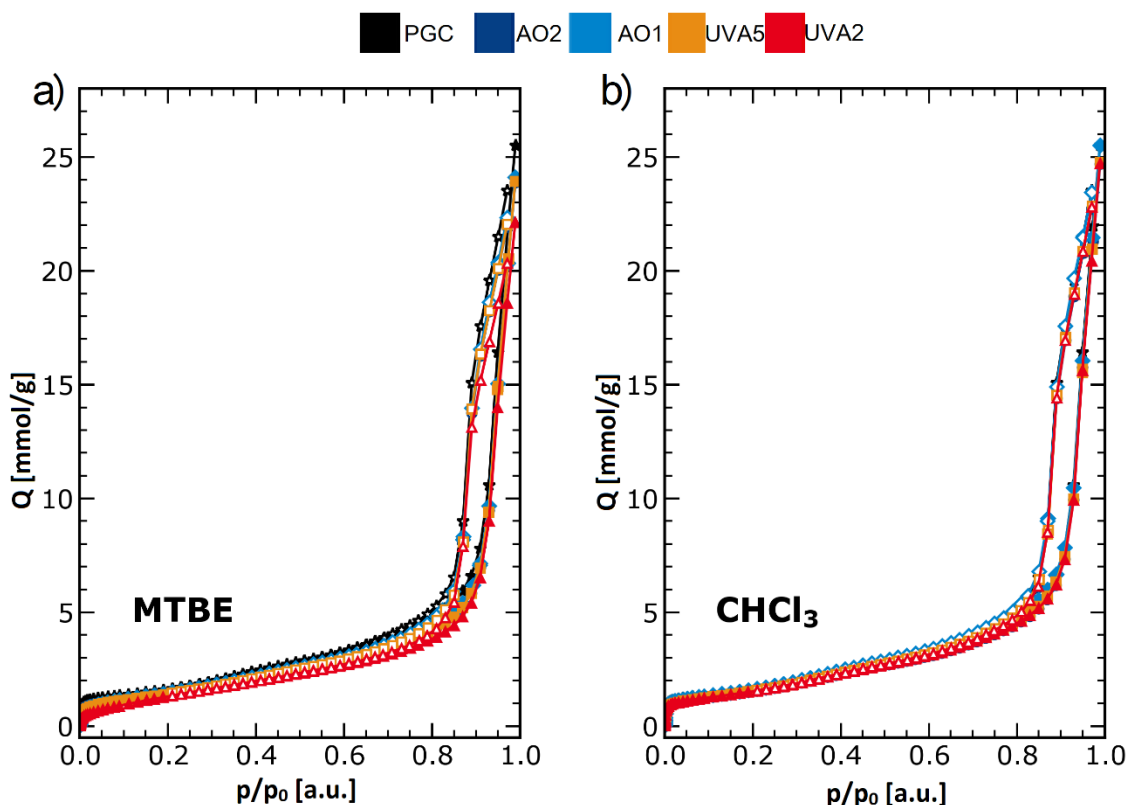


Abbildung 29 Adsorptionsisothermen von reinem porösem Grafit und von Additiv-beladenem Grafit. In a) sind die Adsorptionsisothermen von reinem und beladenem Grafit behandelt mit Additiv-MTBE-Lösungen und b) behandelt mit Additiv- CHCl_3 -Lösungen dargestellt. Q steht für die adsorbierte Menge.

Die Adsorptionsisothermen in Abbildung 29 werden als Hysteresekurven bezeichnet und sind für einen mesoporens Adsorbenten mit weiten Poren typisch. Mikroporen konnten nicht festgestellt werden. Der

Beitrag der Mikroporen zur spezifischen Oberfläche und dem Porenvolumen lässt sich als wahrscheinlich vernachlässigbar einschätzen, womit die Textur der Proben durch die Mesoporen dominiert ist. Die Hysteresekurven für mit CHCl_3 -Lösungen behandelten und anschließend getrockneten Grafit zeigen keine Unterschiede, die eine Bedeutung haben, da sie sich von der Hysteresekurve des reinen, unbehandelten porösen Grafits nicht unterscheiden. Damit lässt sich ein Porenfüllen ausschließen. Die sehr geringen Unterschiede zwischen den Untersuchungen von mit MTBE-Lösungen behandeltem und reinem porösen Grafit, die in Abbildung 29 a) zu beobachten sind, lassen sich auf die Beladung des porösen Grafits durch Additive zurückführen, die jedoch weder eine Veränderung der Struktur des Grafits noch der Porengrößenverteilung mit sich bringen. Die spezifische Oberfläche (*Specific Surface Area*; kurz SSA) wird mittels BET-Modell aus dem Verhältnis der gesamten Oberfläche zur Masse der Probe bestimmt. Die gesamte Oberfläche wird aus dem adsorbierten Volumen berechnet, das aus den Hysteresemessungen erhalten wird. Der Vergleich der SSA des reinen porösen Grafits mit der BET SSA der mit Additiven beladenen Grafitproben erlaubt es die adsorbierte Additivmenge zu bestimmen und ist in Abbildung 30 dargestellt.

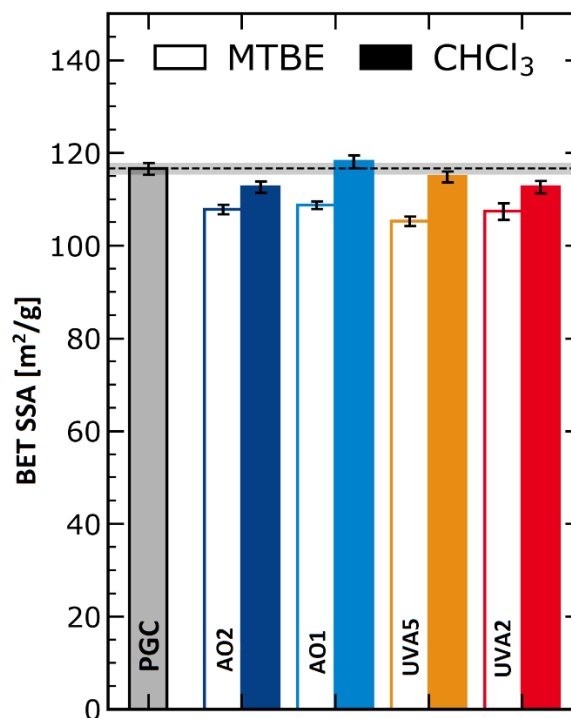


Abbildung 30 Vergleich der BET SSA von reinem porösen Grafit und mit Additiv-Lösungen behandeltem porösem Grafit. Die Fehlerbalken resultieren aus der Unsicherheit des BET-Fittings [134].

Abbildung 30 bestätigt die Aussagen, die auf Basis der Hysteresekurven getroffen wurden. Die Proben, die mit dem adsorptionsfördernden Lösungsmittel MTBE behandelt wurden, zeigen eine kleinere spezifische Oberfläche. Bei CHCl_3 , das nicht zu Adsorption führt, ist wie erwartet kaum eine Veränderung der BET SSA zu beobachten. In Tabelle 5 sind die Werte der BET SSA für mit Additivlösungen behandelten porösen Grafit zusammengefasst. Die BET SSA von reinem porösem Grafit beträgt $116,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Fehler beträgt für alle Werte $\pm 1,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabelle 5 BET SSA von mit Additivlösungen behandeltem Grafit

Probe	BET SSA _{MTBE} [m ² /g]	BET SSA _{CHCl₃} [m ² /g]
AO1	108,8	118,1
AO2	107,8	112,6
UVA2	107,4	112,6
UVA5	105,3	114,9

Der Fehler für BET SSA, der sich hauptsächlich aus dem Fehler der BET-Fittings und der Fehler durch die Einwaagen ergibt, liegt für die BET SSA-Werte von porösem Grafit, der mit CHCl_3 -Lösungen behandelt wurde, in diesen Untersuchungen bei $\pm 3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ anstatt bei dem angegebenen Wert von $\pm 1,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Obwohl es sich hierbei um eine Abweichung von ungefähr 9,7 % handelt, ist diese dennoch auf zu erwartende Unterschiede im Messprogramm zurückzuführen, zumal es lediglich eine Spezifikation ist. Des Weiteren liegt die wahrscheinlichste Erklärung in einer Überschätzung der Massenbeladung. Diese kann entweder durch eine unvollständige Imprägnierung oder durch den Austrag während des Ausheizens der Proben hervorgerufen werden. Letzteres wurde verifiziert und konnte als Ursache ausgeschlossen werden. Eine vollständige Adsorption liegt vor, wenn die BET SSA von reinem porösem Grafit um 10 Gew.-% reduziert ist, d.h. die BET SSA $104,9 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt. Die Reduktion der BET SSA von porösem Grafit der mit MTBE-Lösungen behandelt wurde zeigt, dass nahezu vollständige Adsorption erreicht wurde (Tabelle 5). Für CHCl_3 lassen die Werte nicht auf Adsorption schließen, da die Unterschiede zu reinem porösen Grafit zu gering sind.

Die Heterogenität von Oberflächen lässt sich bei Adsorptionsuntersuchungen energetisch als Verteilung des Adsorptionspotenzials (*Adsorption Potential Distribution*; kurz APD) ausdrücken. In Abbildung 31 sind die Signale dQ/dA der Monoschicht aus der APD gegen das Adsorptionspotenzial A nach [135][136] für Grafit dargestellt, das mit a) Additiv-MTBE-Lösungen und b) Additiv- CHCl_3 -Lösungen behandelt wurde.

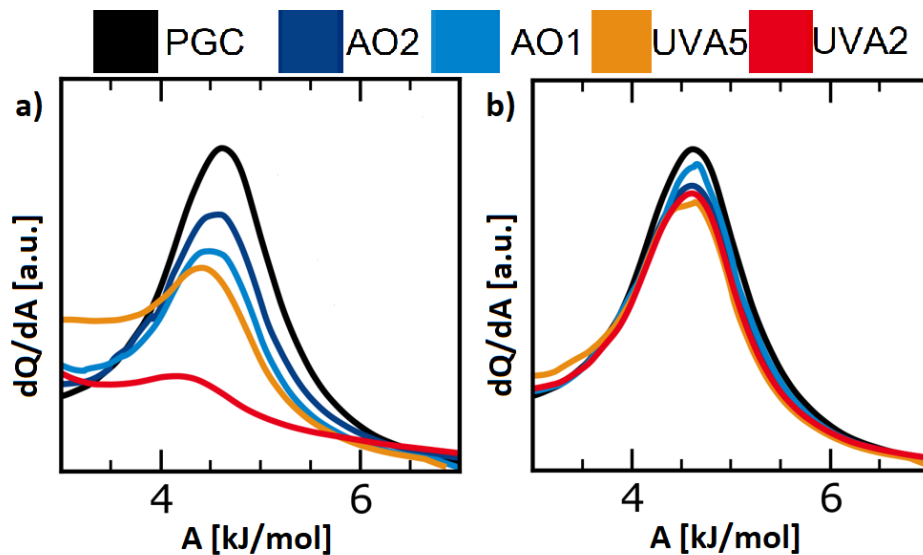


Abbildung 31 Signal der Monoschicht aus der APD für Additiv-beladenes Grafit behandelt mit a) MTBE und b) CHCl_3

Abbildung 31 zeigt einen APD-Kurvenausschnitt, der charakteristisch für die Bildung einer Gasmonoschicht (in diesem Fall Argonschicht) auf Grafit ist. Die Proben aus CHCl_3 zeigen wie erwartet keine Abnahme der Signalintensität. Dies bedeutet, dass die Oberfläche des porösen Grafits für alle Proben unverändert bleibt. Die Proben, die jedoch mit MTBE behandelt wurden, zeigen eindeutig eine Abnahme der Signalintensität gegenüber reinem porösem Grafit. Es kann deutlich eine Unterdrückung der Argonmonoschichtbildung beobachtet werden. Das hängt damit zusammen, dass homogen verteiltes Additiv auf der Oberfläche die Bildung einer geordneten Argonmonoschicht verhindert. Die Stelle, an der sich Argon absetzen würde, ist bereits von den Additivmolekülen besetzt.

3.1.6. Fazit

Mit Hilfe des hier entwickelten chromatografischen Trennsystems lassen sich zum ersten Mal strukturähnliche Additive anhand ihrer Gradientenadsorption selektiv trennen. MTBE fungiert als Adsorli, mittels eines Lösungsmittelgradienten nach CHCl_3 wird eluiert. Die Möglichkeit für diesen Lösungsmittelgradienten anhand der UV-Detektion konzentrationsabhängige Bestimmungen durchzuführen, lässt theoretisch auch eine quantitative Bestimmung der getrennten Additive zu. Auf die UV-Detektion von den in der Realität vorhandenen Additivkonzentrationen in Kunststoffen von allerdings Zehntel Gewichtsprozent wird in Kap. 3.3 näher eingegangen.

Es konnte die Korrelation zwischen einer steigenden Zahl von aromatischen Ringen und der Adsorption der Additive gezeigt werden, da diese π - π -Wechselwirkungen mit den planaren Schichten des Grafitns eingehen. Dabei ist die Planarität des Adsorbens jedoch nicht unerheblich. Planare Moleküle adsorbieren im Vergleich zu Molekülen, die zwar phenolische Gruppen besitzen aber sterisch an der Adsorption gehindert sind, stärker. Des Weiteren beeinflusst auch die Länge etwaiger Kohlenstoffseitenketten die Adsorption erheblich: Es hat sich gezeigt, dass längere Kohlenstoffseitenketten zu stärkerer Adsorption und somit höheren Retentionszeiten führen. Ein vergleichbares Adsorptionsprinzip wurde bereits bei n-Alkanen [137] und Linear-Low-Density-PE [138] gefunden.

Die Ramanspektroskopie ermöglicht es den Einfluss der Adsorption von Additiven auf die Struktur des Grafitns festzustellen. Die Verschiebung der G-Bande ist dabei Ausdruck dieser Strukturänderung. Wird poröser Grafit mit Additiv- CHCl_3 -Lösungen behandelt, so findet keine (permanente) Adsorption statt und somit kann auch keine Verschiebung der G-Bande beobachtet werden. Die Adsorption aus MTBE führt jedoch zu einer Beeinflussung der Lage der G-Bande im Ramanspektrum. Abhängig vom Additiv und der damit einhergehenden Wechselwirkung kommt es zu einer Rot- oder Blauverschiebung der G-Bande. Eine Blauverschiebung entsteht durch die Unterbrechung der homogenen Grafitstruktur, eine Rotverschiebung durch eine starke Wechselwirkung zwischen Additiv und porösem Grafit mit damit einhergehender Stabilisierung der Grafitstruktur.

Die Gasadsorptionsuntersuchungen an Additiv-beladenem porösem Grafit zeigen, dass es sich bei der Adsorption der Additive weder um ein Porenfüllen handelt noch sich die Porenstruktur nach der Adsorption ändert. Die Adsorption der Additive aus MTBE führt zur Abnahme der BET SSA, was die nahezu vollständige Adsorption der untersuchten Additive bereits bestätigt. Weitere eindeutige Hinweise auf Adsorption liefert die APD, da gezeigt werden konnte, dass durch die Adsorption der Additive die Adsorption von Argon und die damit verbundene Bildung einer Gasmonoschicht auf porösem Grafit verhindert wird.

3.2. Trennung von Additiven und Polyolefinen

3.2.1. HPLC-Trennungen von Polyethylen/Polypropylen und Antioxidantien

Zunächst wurde PGC (kommerziell unter dem Namen HypercarbTM bekannt) als potenzielle stationäre Phase für die Trennung von Polyolefinen und AO untersucht. Zahlreiche frühere Untersuchungen haben bereits gezeigt, dass sich für die Desorption von Polyolefinen bei hohen Temperaturen zwischen 140 °C - 160 °C chloresubstituierte Aromaten (z.B. ODCB oder TCB) eignen [139]. Um zu untersuchen, ob bei diesen Temperaturen Additive auf der stationären Phase adsorbiert bleiben, während die Polyolefine von der stationären Phase desorbiert werden (also eine Trennung möglich ist), wurden HT-HPLC-Untersuchungen in ODCB und TCB durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass sowohl Polyolefine als auch Additive durch Chlorbenzole desorbiert werden. Eine Trennung von Polyolefinen und Additiven ist daher auf diese Weise nicht möglich. Als mögliche alternative stationäre Phase schien Silica geeignet, obwohl bekannt ist, dass Silica-basierte Säulenmaterialien thermisch bedingte Veränderungen ihres Adsorptionsverhaltens zeigen. Die Einschätzung basierte auf der Tatsache, dass Silica-Phasen, in Abhängigkeit von der mobilen Phase, nach Polarität des Analyten trennen können. Polyolefine sind unpolar, Additive dagegen, auch wenn sie häufig nur geringe Dipolmomente zeigen, besitzen in jedem Fall polare bzw. polarisierbare Gruppen, die unter Verwendung von unpolaren mobilen Phasen an der Silicaphase adsorbiert werden sollten. Optimal ausgewählte Silicaphasen sollten daher eine reproduzierbare und steuerbare Trennung von Additiven und Polyolefinen ermöglichen.

Es sind bereits zahlreiche Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Polyolefinen an Silica literaturbekannt [140][141]. Ergänzend wurden eigene Löslichkeitsuntersuchungen bei 140 °C - 160 °C durchgeführt, die zeigten, dass n-Decan sich sowohl als Lösungsmittel für PE und PP als auch für die untersuchten Additive eignet. Die Additive bleiben nach dem Lösen bei hohen Temperaturen auch bei RT vollständig gelöst und konnten reproduzierbar auf Silica adsorbiert werden. Weitere Untersuchungen ergaben, dass die Additive selbst bei hohen Temperaturen auf Silica adsorbiert bleiben, wenn sie in n-Decan injiziert werden. PE und PP werden unter gleichen Bedingungen nicht adsorbiert.

Bei Untersuchungen zum Desorptionsverhalten wurden mehrere geeignete Lösungsmittel identifiziert, darunter auch häufig in der RT-Chromatografie eingesetzte wie THF und CHCl₃. Um zu ermitteln, ob die Additive auch vollständig und nicht nur partiell desorbiert werden, wurden Wiederfindungsraten für die einzelnen Additive bestimmt die in Abbildung 32 für zwei verschiedene Silicaphasen (unterschiedlicher Hersteller) zusammengefasst sind.

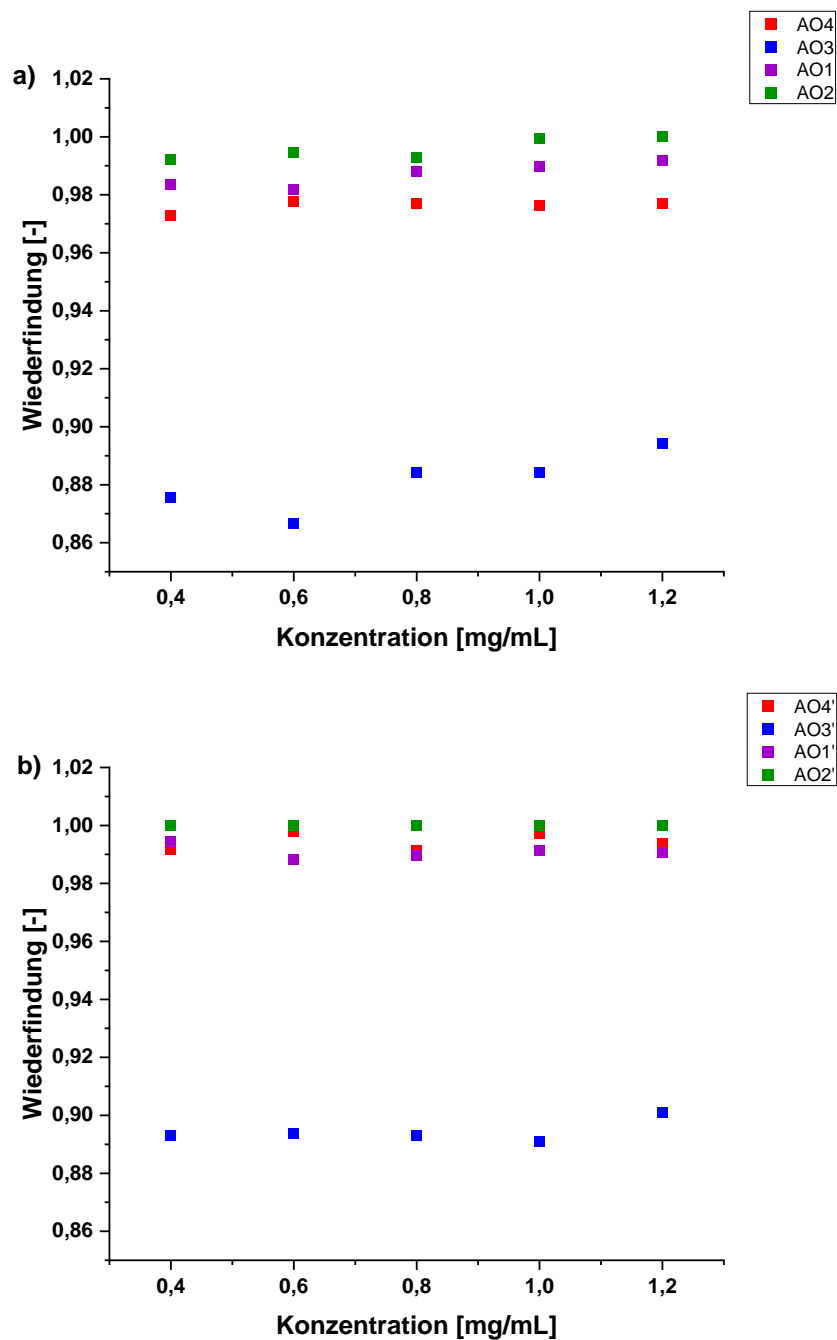


Abbildung 32 Wiederfindung reiner Antioxidantien in CHCl_3 bei RT ($\text{SD}_{\text{Wiederfindung}} \approx 1,1\%$). Die Wiederfindung wurde unter Verwendung von a) Inertsil WP 300 und b) Ascentis Si Silica untersucht.

Die Wiederfindungen zeigen für die meisten AO (außer AO3) nahezu vollständige Desorption. Hieraus ergibt sich, dass sich Silica als stationäre Phase für die Trennung von PE/PP und AO eignet. AO1 und AO2 wurden als optimale Kandidaten für weitere Untersuchungen hinsichtlich HT-SPE (Kap. 3.2.4) ausgewählt, da sie beide nahezu vollständige Wiederfindung in den HPLC-Untersuchungen zeigten (Tabelle 6).

Tabelle 6 Wiederfindung von AO1 und AO2

c [mg/mL]	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
Mittlere Peakfläche A₁ [-]					
AO1	0,0046	0,0071	0,0088	0,0116	0,0129
AO2	0,0178	0,0284	0,0375	0,0402	0,0500
Mittlere Peakfläche A₂ [-]					
AO1	0,0045	0,0070	0,0087	0,0115	0,0128
AO2	0,0176	0,0282	0,0372	0,0402	0,0500
Mittlere Wiederfindung (A₂/A₁)·100 [%]					
AO1	97,8	98,6	98,9	99,1	99,2
AO2	98,9	99,3	99,2	100,0	100,0

3.2.2. HPLC-Trennung von Polyethylen/Polypropylen und oligomeren HALS

Die Trennung von PE/PP und HALS-Additiven ist im Gegensatz zu den phenolischen AO erschwert, da zwar HALS ebenso aus n-Decan auf Silica adsorbieren, aber die Wechselwirkung zwischen Silica und den Aminogruppen der HALS sehr intensiv ist. Damit Polyolefine von oligomeren HALS mittels Silica getrennt werden können, musste ein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden, das die Desorption der oligomeren Additive erlaubt. Der Ansatz die oligomeren Additive zu protonieren, schien dazu geeignet, da die Wechselwirkungen zwischen Silica und Additiven durch freie Elektronenpaare am Stickstoff vermittelt werden. Im Rahmen der Arbeit hat sich herausgestellt, dass eine effiziente Protonierung lediglich durch die Zugabe einer sauren Komponente zur mobilen Phase erreicht werden kann, jedoch ist es wichtig neben Wechselwirkung mit der stationären Phase die Löslichkeit der Probe gleichermaßen zu berücksichtigen. In reinem Wasser sind oligomere HALS unlöslich und selbst die Zugabe einer sauren Komponente ermöglicht das Lösen der oligomeren HALS nicht. Die Zugabe von ACN, das in diesem System als Phasenvermittler verstanden werden kann, erhöht die Löslichkeit der HALS deutlich. ACN mischt sich mit Wasser bzw. verdünnten Säuren und ist gleichermaßen ein geeignetes Lösungsmittel für oligomere HALS. In einem ersten Schritt wurde eine organische Säure als saure Komponente zur mobilen Phase dazugegeben. Bei weiteren Untersuchungen wurden anorganische Säuren eingesetzt. Konkret wurde zunächst Essigsäure (CH₃COOH), später dann Phosphorsäure (H₃PO₄) verwendet. Die Ergebnisse zum Desorptionsvermögen dieser Säuren sind in Abbildung 33 dargestellt.

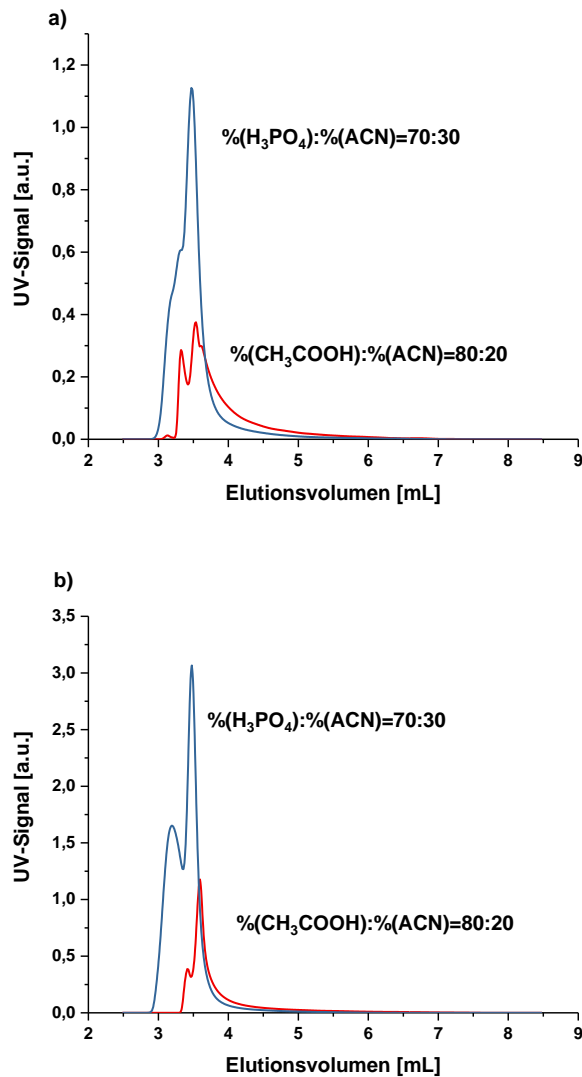


Abbildung 33 Untersuchungen zur Desorption oligomerer HALS durch verschiedene saure mobile Phasen (Säurekomponente: $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH})=4,76$ [142] bzw. $\text{pK}_a(\text{H}_3\text{PO}_4)=2,12$ [143]) für a) HALS1 und b) HALS2

Aus den Chromatogrammen in Abbildung 33 lässt sich ableiten, dass selbst bei einer Eluentenzusammensetzung von 20:80 % v/v (ACN : verdünnte CH_3COOH) nur eine unvollständige Elution der Proben erreicht werden konnte. Dabei liegt die Wiederfindung für HALS1 bei 51 % und für HALS2 bei 31 %. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit verdünnter H_3PO_4 zeigen eine vollständige Desorption, jedoch auch erst bei einem Anteil von 70 Vol.-% Säure. Anorganische Säuren erreichen einen höheren Protonierungsgrad, was sich positiv auf die Desorption auswirkt. Ist der Volumenanteil der 0,1 M CH_3COOH kleiner 80 % wird keine Elution der Probe erreicht, für die 0,1 M H_3PO_4 ist die Elution bei Volumenanteilen <70 % unvollständig.

Die vorherigen Ergebnisse zeigen, dass die verdünnte anorganische Säure aufgrund der niedrigeren pK_a -Werte besser als eine organische geeignet ist, um oligomere HALS zu desorbieren. In Abbildung 34 wird detailliert gezeigt, wie sich das Adsorptionsgleichgewicht verschiebt, wenn die Zusammensetzung der

mobilen Phase, also der Anteil verdünnter Säure variiert wird. Dabei wurde diesmal verdünnte Schwefelsäure (H_2SO_4) eingesetzt.

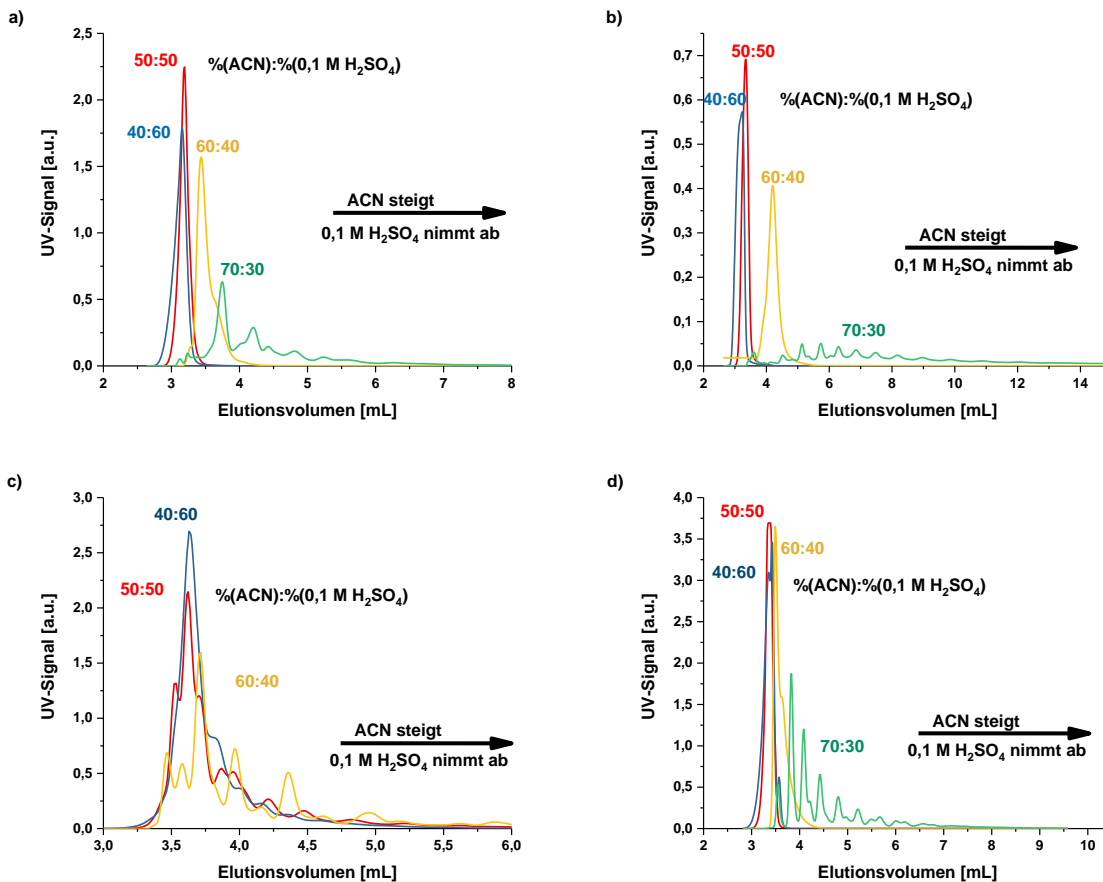


Abbildung 34 Chromatogramme der HALS bei unterschiedlicher Eluentenzusammensetzung für a) HALS1, b) HALS2, c) HALS3 und d) HALS4

Verdünnte H_2SO_4 erwies sich unter allen untersuchten Säuren am effizientesten zur Desorption von oligomeren HALS. Bei einer Eluentenzusammensetzung von 40:60 % v/v (ACN:0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$) wurden alle untersuchten oligomeren HALS vollständig desorbiert, wodurch ein Vergleich der oligomeren HALS bei dieser Eluentenzusammensetzung möglich ist. Bei einem höheren ACN-Anteil in der mobilen Phase nehmen die Wechselwirkungen zwischen den oligomeren HALS und der stationären Phase zu, was mit steigenden Elutionsvolumina einhergeht. HALS3 adsorbiert, im Gegensatz zu den restlichen oligomeren HALS, bereits bei einer Eluentenzusammensetzung von 50:50 % v/v (MeCN:0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$) und zeigt insgesamt höhere Elutionszeiten. Für alle anderen oligomeren HALS beginnt die Adsorption bei einer Eluentenzusammensetzung von 70:30 % v/v (ACN:0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$). In Tabelle 7 sind die Mittelwerte der Wiederfindungen der einzelnen oligomeren HALS bei der Eluentenzusammensetzung von 40:60 % v/v (MeCN:0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$) zusammengefasst.

Tabelle 7 Mittelwerte der Wiederfindung der untersuchten oligomeren HALS bei einer Eluentenzusammensetzung von 40:60 % v/v (ACN:0,1 M H₂SO₄(aq))

Probe	Mittlere Peakfläche A ₁	Mittlere Peakfläche A ₂	Wiederfindung (A ₂ /A ₁)·100[%]
HALS1	0,3901	0,3674	94,2
HALS2	0,1793	0,1678	93,6
HALS3	0,7563	0,6514	86,1
HALS4	0,8634	0,7478	86,6

Für HALS1 und HALS2 ist die Wiederfindung größer als für HALS3 und HALS4. Das stimmt mit der bisher beobachteten stärkeren Wechselwirkung überein und manifestiert sich ganz besonders für HALS3 im Tailing. Dieses führt zu Schwierigkeiten bei der korrekten Festlegung der Basislinie und der Bestimmung des Peakendes, was zu Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von Peakflächen und letztlich der Wiederfindung führt.

3.2.3. Konstruktion und Optimierung der HT-SPE

Die Ergebnisse aus Kap. 3.2.1 haben gezeigt, dass die AO von n-Decan bei Temperaturen zwischen 140 °C - 160 °C auf Silica adsorbiert bleiben, während Polyolefine unter diesen Bedingungen eluieren. Im weiteren Verlauf haben die HPLC-Untersuchungen gezeigt, dass die Wiederfindungen reproduzierbar sind und AO quantifiziert werden können. Damit das mittels HPLC erarbeitete Konzept auf die SPE bei hohen Temperaturen übertragen werden kann, ist zunächst die Entwicklung dieser Methode notwendig.

Eine SPE die bei hohen Temperaturen arbeitet ist kommerziell nicht verfügbar. Damit ein solches Modell entwickelt werden konnte, mussten zunächst mehrere Faktoren berücksichtigt werden. Dazu zählt vor allem, dass Additive in Gegenwart von Luft oxidiert werden, was durch hohe Temperaturen zusätzlich begünstigt wird. Je länger die Additive solchen Bedingungen ausgesetzt sind, desto mehr Moleküle werden oxidiert. Trotzdem sind für die vollständige Auflösung von Polyolefinproben hohe Temperaturen unumgänglich. Um diesen Widerspruch aufzulösen, muss die HT-SPE unter inerten Bedingungen durchgeführt werden. Konstruktiv waren zunächst zwei Ansätze denkbar. Als eine Möglichkeit wurde eine Konstruktion in einer Glovebox erwogen, sodass das gesamte System unter inerten Bedingungen hätte betrieben werden können. Die Alternative war die Konstruktion eines geschlossenen Systems, das vollständig mit inertem Gas geflutet ist und Lufteintritt verhindert. Aus praktischen Erwägungen (insbesondere bezüglich des Handlings der beheizten Komponenten in einer Glovebox) erschien die Konstruktion eines inerten, geschlossenen Systems als die geeignetere Variante.

In einem ersten Versuch wurde ein System konstruiert bei dem zwei Schritte separat ablaufen. Zunächst wurden die Kolben und die Kartusche mit Argon geflutet. Anschließend wurde entgastetes n-Decan in den Kolben mit der Kunststoffprobe geleitet. Dieser wurde bis zur vollständigen Auflösung unter Argonatmosphäre gehalten. Diese Konstruktion erwies sich jedoch als ineffektiv. Durch die separat ablaufenden Schritte entstanden Undichtigkeiten, sodass Proben insgesamt nicht mehr unter inerten Bedingungen prozessiert werden konnten. Daher wurde diese erste Konstruktion zu einem vollständig zusammenhängenden System weiterentwickelt, was für die gesamte Dauer einer Extraktion inerte Bedingungen garantiert (Abbildung 51).

In weiteren Iterationen wurden dann die Betriebsbedingungen und einzelne Aspekte der Konstruktion weiter optimiert. Hinter den Optimierungen stand das grundsätzliche Ziel mittels der HT-SPE eine Vielzahl von Additiven während einer Extraktion zu präkonzentrieren, damit im Anschluss quantitative Bestimmungen möglich sind. Um eine genügende Menge der Additive für weitere Untersuchungen extrahieren zu können, muss zunächst eine ausreichende Menge der Probe gelöst werden. Dabei ist die Löslichkeit der Polyolefine der limitierende Faktor. In mehreren Versuchen konnte ermittelt werden, dass eine Konzentration von etwa 1 g/L optimal ist. Dies ist die größtmögliche Konzentration, bei der eine Präzipitation von Polymer weder in der Kartusche noch in den Kapillaren erfolgt.

Als weitere Optimierung wurde der Durchmesser der verwendeten Kapillaren verändert. Doppel-Spitzen-Kanülen mit einem Durchmesser von 1,63 mm erwiesen sich recht schnell als ungeeignet, da in diesen das Polyolefin ausfällt und somit zu einer diskontinuierlichen Extraktion führte. Erst Kanülen ab einem Durchmesser von etwa 2,05 mm erwiesen sich als geeignet für die Extraktion. Final wurde eine Temperaturkontrolle in das System integriert, sodass diese auch weitgehend unbeaufsichtigt betrieben werden kann.

3.2.4. Quantitative Bestimmung der Extrakte nach der HT-SPE

Als Testsubstanzen wurden PP-Compounds mit unterschiedlichen Gehalten an AO1 und AO2 hergestellt (s. Kap. 5.7). Diese enthalten 0,3, 0,5 oder 0,7 Gew.-% der genannten AO. Die Compounds wurden bei 160 °C mittels der HT-SPE extrahiert. Die in den Extrakten enthaltenen AO wurden anschließend isoliert, um zu überprüfen, ob die phenolischen AO quantitativ mittels HT-SPE extrahiert werden können.

Zur Quantifizierung der AO wurde die ¹H-NMR-Spektroskopie eingesetzt. AO1 und AO2 zeigen in ¹H-NMR-Spektren charakteristische Signale die unter Verwendung eines internen Standards (in diesem Fall Dimethylsulfoxid) zur Quantifizierung geeignet sind. Für die Quantifizierung wurden unter den charakteristischen Signalen jeweils zwei ausgewählt, die mit keinen anderen Signalen überlagern und so den in Abbildung 35 markierten Kernen eindeutig zugeordnet werden können.

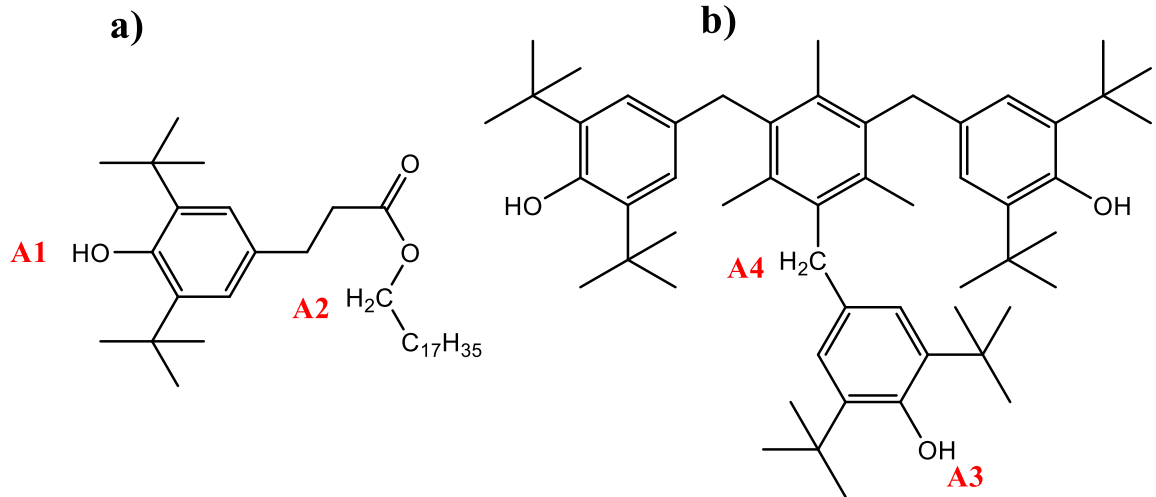


Abbildung 35 Position der Kerne von a) AO1 und b) AO2 deren Signale bei der Quantifizierung der Substanzen mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie herangezogen wurden

Die ausgewählten Signale von AO1 liegen bei 5,07 ppm (A1) und 4,09 ppm (A2). Für AO2 liegen die Werte bei 4,97 ppm (A3) und 4,04 ppm (A4) [144]. In Abbildung 36 und Abbildung 37 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die für die Additivextrakte der PP-Compounds mit unterschiedlichen AO-Gehalten erhalten wurden, zusammengefasst.

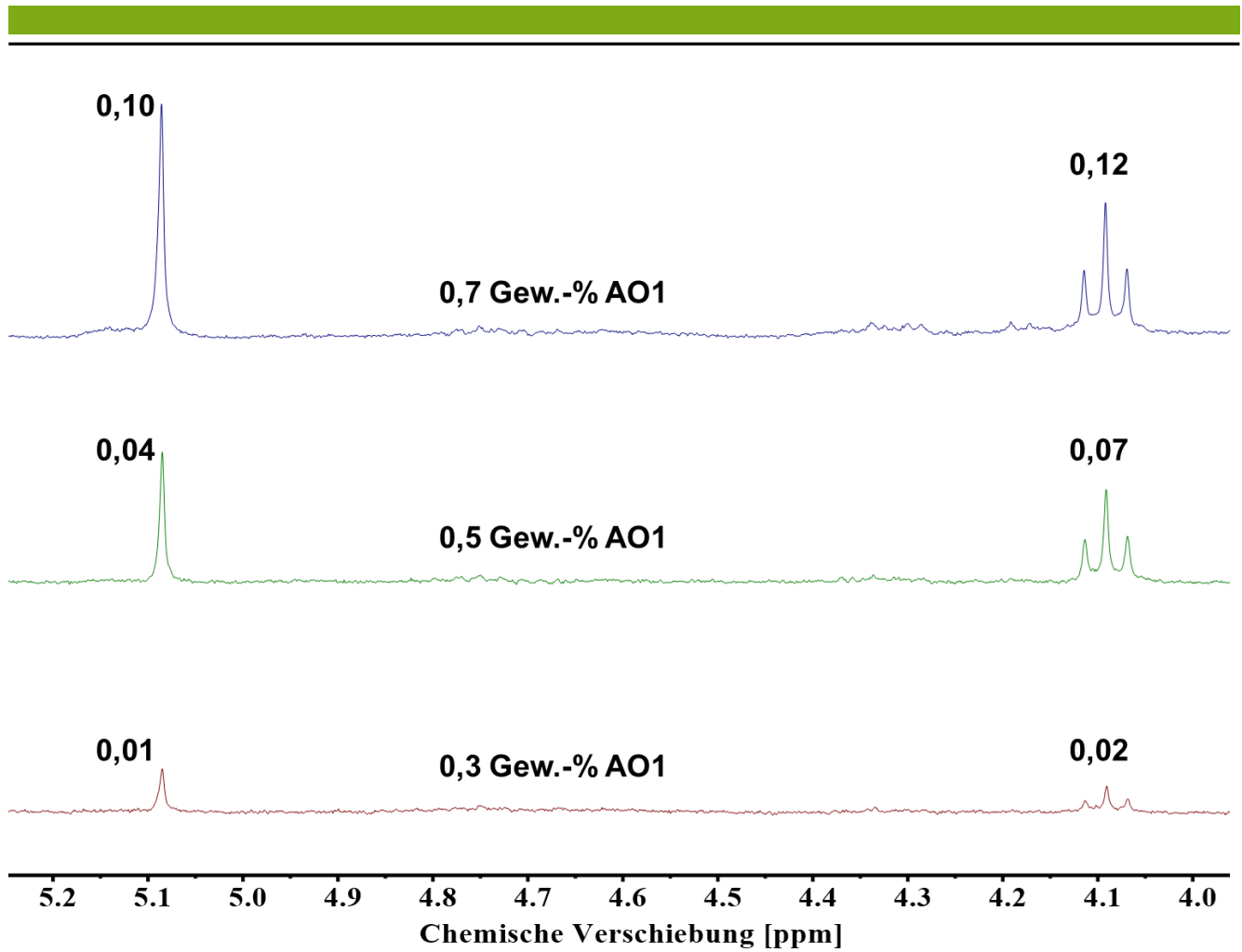


Abbildung 36 ^1H -NMR-Spektren der Extrakte aus PP-Compounds, die unterschiedliche Gewichtsanteile AO1 enthielten und auf das Signal von Dimethylsulfoxid normiert wurden.

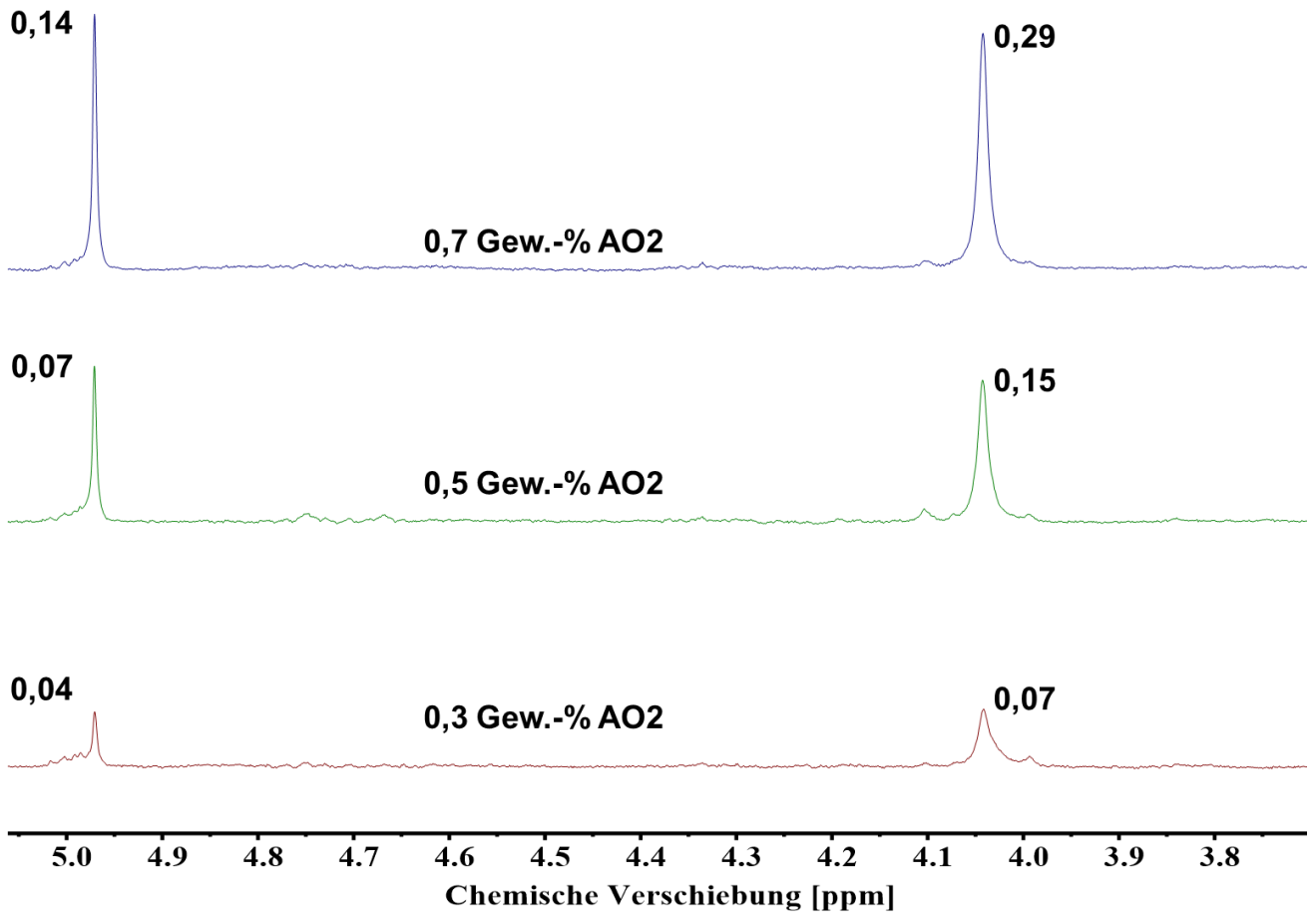


Abbildung 37 ¹H-NMR-Spektren der Extrakte aus PP-Compounds, die unterschiedliche Gewichtsanteile AO2 enthielten und auf das Signal von Dimethylsulfoxid normiert wurden.

Der Additivgehalt der Extrakte kann basierend auf den Integralen relativ zu dem des internen Standards quantifiziert werden. So lässt sich überprüfen, ob die Extraktion mittels HT-SPE quantitativ erfolgte. Es stellte sich heraus, dass lediglich 9,3 Gew.-% der Additive extrahiert werden, die sich im Compound befinden. Nichtsdestotrotz besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen dem extrahierten Additiv-Anteil und dem realen Anteil im PP-Compound (Abbildung 38). Dies hängt damit zusammen, dass sich der extrahierte Additivanteil (relativ zur vorhandenen Gesamtmenge) konstant verhält (Tabelle 8).

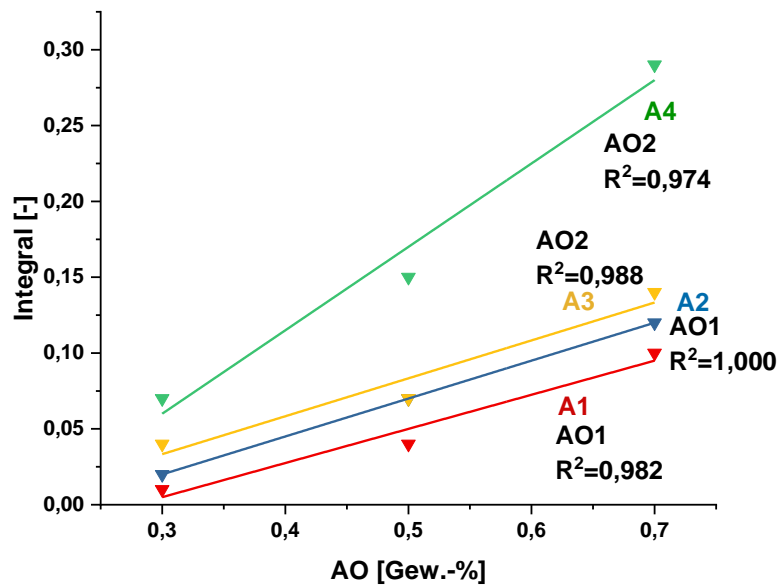


Abbildung 38 Korrelation zwischen den extrahierten Additivmengen und den ursprünglichen Massenanteilen im PP-Compound und die Zuordnung der Korrelationen zu den Kernen

Tabelle 8 Zuordnung der mittleren und relativen AO-Anteile zu den Compounds

Compound	AO [Gew.-%]	Mittlerer extrahierter AO-Anteil [Gew.-%]	Relativer extrahierter AO-Anteil [%]
1	0,3	0,028	9,3
2	0,5	0,046	9,2
3	0,7	0,065	9,3
4	0,3	0,029	9,7
5	0,5	0,046	9,2
6	0,7	0,065	9,3

Ein zusätzliches HT-SPE-Experiment, bei dem die Extraktionsprozedur mit reinem AO2 durchgeführt wurde, bestätigt, dass nur etwa 10 % des ursprünglich eingesetzten Additivs extrahiert werden können. Obwohl dauerhaft unter inerten Bedingungen gearbeitet wird, können am Silica Hydrolyse- und Abbauprozesse stattfinden, die zu hohen Substanzverlusten im Extraktionsprozess führen. Es ist bekannt, dass Silica Wassermoleküle sehr stark bindet. Üblicherweise kann das Wasser erst vollständig entfernt werden, indem das Silica längere Zeit erhöhten Temperaturen ausgesetzt wird. Die HT-SPE wird bei Temperaturen von bis zu 160 °C betrieben, was im Zusammenhang mit der Dauer der Extraktion zur

Freisetzung von Wassermolekülen führen kann, die den Abbauprozess der Additive beschleunigen und die Wiederfindung der Additive vermindern.

3.2.5. GC-MS-Analyse der Extrakte

Um die Extraktion der Additive mittels HT-SPE weiter zu verifizieren und etwaige Abbauprodukte nachzuweisen, wurden GC-MS-Untersuchungen durchgeführt. Die Gaschromatogramme der Extrakte sind in Abbildung 39 dargestellt.

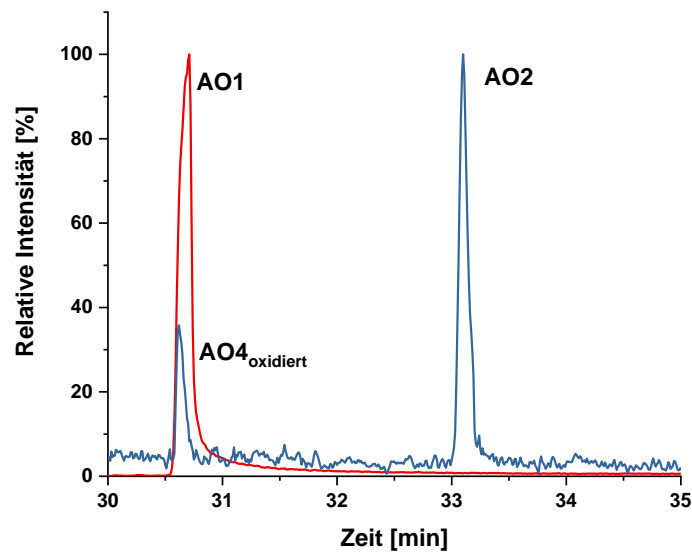


Abbildung 39 Überlagerung der Gaschromatogramme der Extrakte

Die mittels GC erhaltenen Chromatogramme der Extrakte wurden mit denen reiner Additive verglichen. Die Ergebnisse stimmen überein. In der GC eluieren die Additive unterschiedlich, AO1 eluiert nach 30,7 min und AO2 nach 33,1 min. Das Extrakt, das AO2 enthält, enthält noch eine weitere Komponente, die dem Oxidationsprodukt von AO4 zugeordnet werden kann und nach 30,6 min eluiert. In Abbildung 40 ist das Massenspektrum des Oxidationsprodukts von AO4 mit den charakteristischen Fragmenten dargestellt.

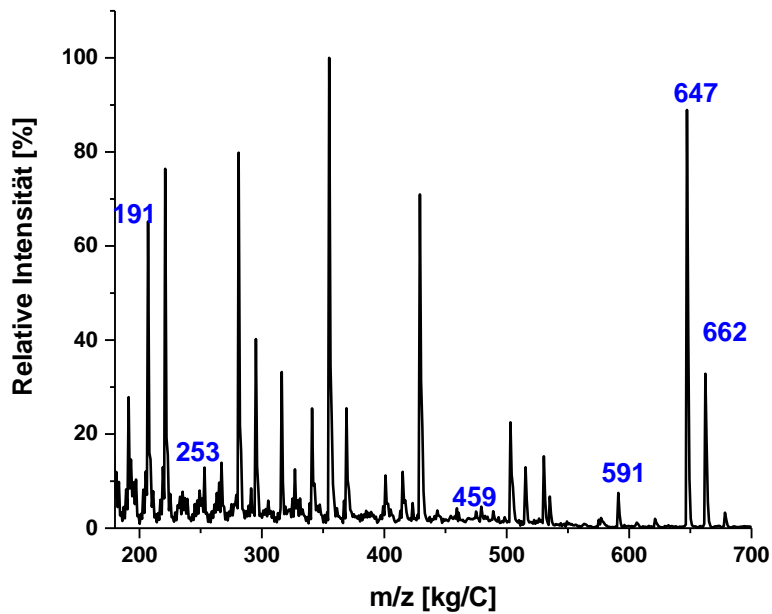


Abbildung 40 Massenspektrum des Oxidationsprodukts von AO4, das im AO2-Extrakt vorzufinden ist

Das Signal für das Masse-zu-Ladung-Verhältnis (m/z) 662 ist charakteristisch für das Oxidationsprodukt von AO4. Die Signale bei m/z 459 und m/z 191 können Fragmenten dieses Oxidationsprodukts zugeordnet werden. Bei näherer Betrachtung des Massenspektrums des AO1-Extrakts sind ebenfalls Signale bei m/z 662 und m/z 459 zu erkennen. Die m/z -Werte mit den dazugehörigen Fragmenten sind in Tabelle 13 im Anhang aufgelistet. Die Intensitäten dieser Signale sind jedoch sehr gering im Verhältnis zu denjenigen, die AO1 zugeordnet werden können und heben sich kaum vom Rauschen ab. Das Vorhandensein des Oxidationsprodukts von AO4 in den Extrakten kann durch die Grundstabilisierung des PP-Materials mit diesem AO erklärt werden.

Das Massenspektrum des AO1-Extrakts ist in Abbildung 41 dargestellt.

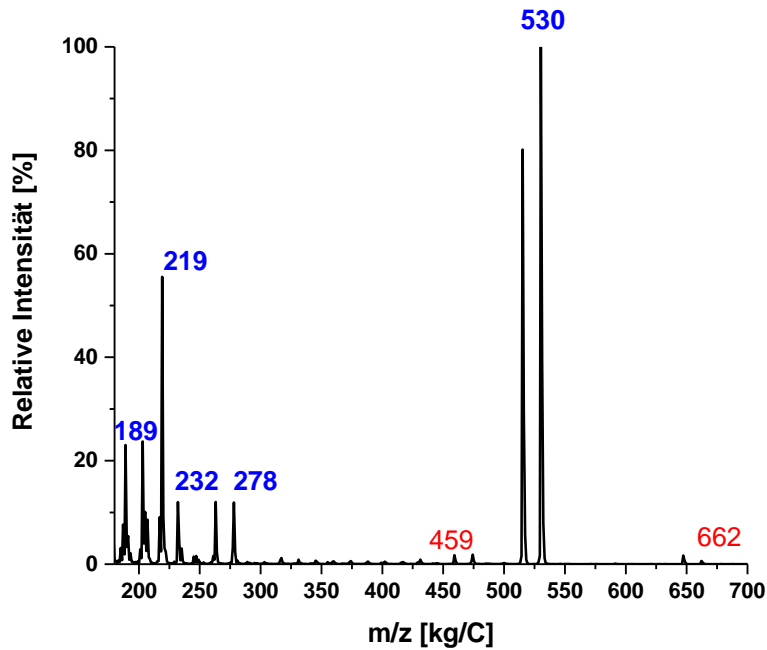


Abbildung 41 Massenspektrum des AO1-Extrakts mit hervorgehobenen Fragmenten. Die rot markierten Fragmente können dem Oxidationsprodukt von AO4 zugeordnet werden.

In Abbildung 42 ist das Massenspektrum des Extrakts von AO2 dargestellt.

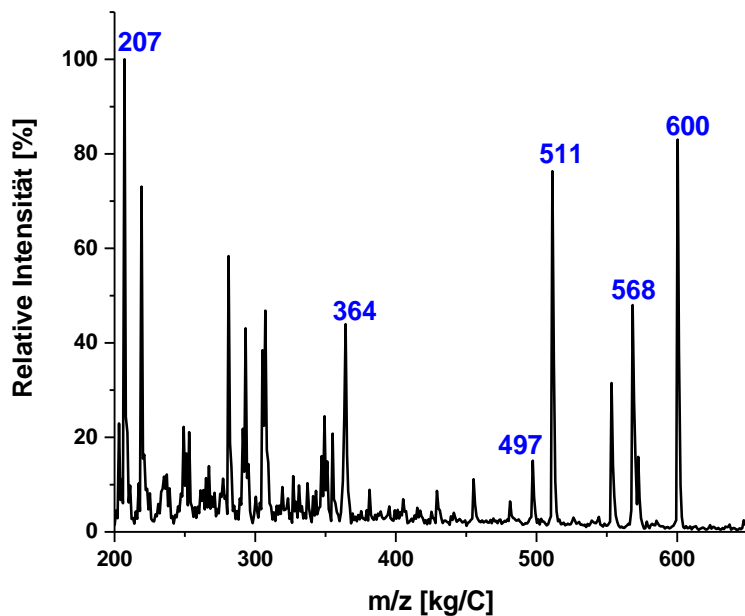


Abbildung 42 Massenspektrum des AO2-Extrakts mit den charakteristischen Fragmenten

Das Massenspektrum des AO2-Extrakts zeigt zwar kein Signal beim Molekulargewicht des intakten Moleküls jedoch können die erhaltenen m/z -Werte eindeutig Fragmenten von AO2 zugeordnet werden.

Dies wurde durch Untersuchung von reinem AO2 verifiziert. Intakte AO2-Moleküle konnten dabei ebenfalls nicht nachgewiesen werden. In [145] konnten ebenso lediglich Fragmente von AO2 detektiert werden. Die Strukturen aller Fragmente, die bei den GC-MS-Untersuchungen identifiziert werden konnten, sind im Anhang dargestellt.

Neben den zu erwartenden Additiven wurde mittels GC-MS in jedem Extrakt jeweils noch eine weitere Substanz identifiziert. Dabei handelt es sich um ein Hydrolyseprodukt von AO1 bzw. ein Abbauprodukt von AO2. Die Strukturen des Hydrolyse- und des Abbauprodukts sind in Abbildung 43 dargestellt.

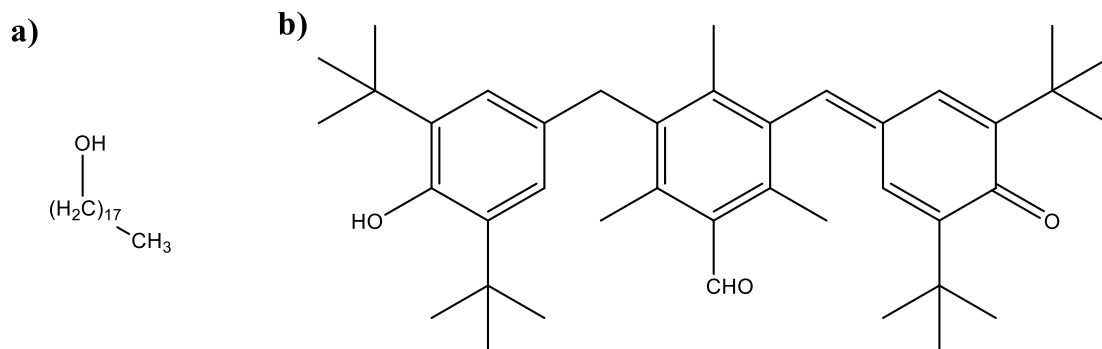


Abbildung 43 a) Hydrolyseprodukt von AO1. b) Abbauprodukt von AO2

Die GC-MS lässt zwar keine Quantifizierung der Hydrolyse- bzw. Abbauprodukte zu, liefert jedoch einen Beweis dafür, dass sich während der Extraktion trotz inerte Bedingungen weitere Nebenprodukte bilden. Es ist denkbar, dass einige der gebildeten Additivabbauprodukte an der stationären Phase adsorbiert bleiben oder sogar kovalent gebunden werden und somit nicht mehr desorbiert werden können. Dadurch wird die Wiederfindung reduziert und quantitative Bestimmungen sind mittels HT-SPE nur anhand einer Kalibration möglich, eine Absolutmethode ist diese nicht.

3.2.6. Fazit

HPLC-Adsorptions- und Desorptionsversuche ermöglichen es die Eignung von Systemen für weitere analytische Verfahren wie bspw. SPE effizient zu bewerten. Die Versuche haben gezeigt, dass Additive in n-Decan selbst bei Temperaturen von 140 °C - 160 °C auf Silica adsorbieren. Bei diesen Temperaturen eluieren PE und PP, die unpolar sind und somit nicht auf Silica adsorbieren. Die meisten Additive lassen sich gut durch Lösungsmittel moderater Polarität (mit elektrischen Dipolmomenten zwischen ca. $3,4 \cdot 10^{-30}$ Cm - $5,5 \cdot 10^{-30}$ Cm [146]) von Silica desorbieren, nicht jedoch oligomere HALS. Letztere adsorbieren sehr stark und können nur durch Protonierung effizient desorbiert werden.

Die mittels HPLC ermittelten Bedingungen zur Adsorption und Desorption der phenolischen AO AO1 und AO2 wurden anschließend auf die HT-SPE übertragen. Diese Additive wurden für die Untersuchungen ausgewählt, da für sie in der HPLC nahezu vollständige Wiederfindung erreicht wurde. Die Untersuchungen zeigten, dass es nicht möglich ist die untersuchten phenolischen AO vollständig quantitativ mittels HT-SPE zu extrahieren. Es besteht jedoch eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Stabilisatorgehalt des extrahierten Compounds und der extrahierten Menge Antioxidant. Mittels GC-MS wurden die Ergebnisse verifiziert. Darüber hinaus wurden in den Extrakten Hydrolyse- und Abbauprodukte der Stabilisatoren identifiziert. Es ist davon auszugehen, dass diese während des HT-SPE-Prozesses in der Silicakartusche durch die Reaktion mit Wasser bzw. Sauerstoff entstehen. Zwar wurde unter Schutzgas gearbeitet, aber das Silica war bereits vorher mit den genannten Stoffen beladen. Eine, zumindest in der Theorie mögliche, Lösung für dieses Problem könnte die Vorbehandlung des zuvor unter Vakuum ausgeheizten Silica in der Glovebox und die darin direkt im Anschluss durchgeführte Prozessierung der HT-SPE sein. Auf Grund der identifizierten Nachteile des HT-SPE-Ansatzes wurde ein alternativer Ansatz zur quantitativen Bestimmung von Additiven in Polyolefin-Compounds, die HT-GPC-UV, entwickelt, auf die im nächsten Kapitel näher eingegangen wird.

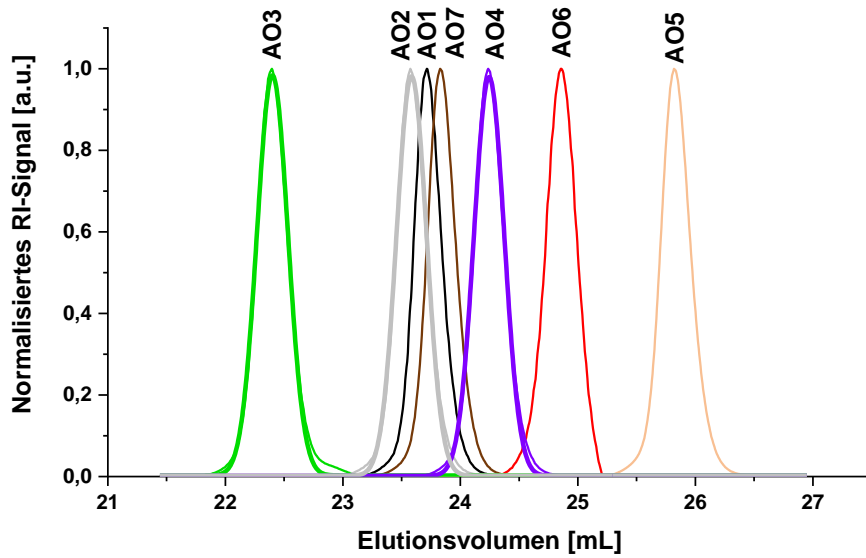
3.3. GPC-Trennung von Additiven

Einen weiteren analytischen Ansatz zur Trennung und Quantifizierung von Additiven bietet die GPC. Dabei soll neben der Trennung der Additive untereinander zugleich die Abtrennung der Additive von Polyolefinen ermöglicht werden. Bevor die Abtrennung der Additive von Polyolefinen bei hohen Temperaturen untersucht wird, soll zunächst die Trennung der Additive bei RT überprüft werden. Die Trennung und Quantifizierung der Additive soll dann bei hohen Temperaturen mittels UVD erfolgen.

3.3.1. RT-GPC-Trennung von Additiven

Für die Trennung von Additiven mittels GPC sind solche Säulen geeignet, die für die Trennung im niedermolekularen bzw. oligomeren Bereich ausgelegt sind. Polymere, im Rahmen dieser Arbeit sind vor allem Polyolefine von Interesse, besitzen in der Regel signifikant größere Molekulargewichte als Additive. Sie dringen daher nicht in die Poren solcher GPC-Säulen ein und eluieren ganz zu Beginn. Additive dagegen haben in der Regel Molekulargewichte bis maximal etwa 3000 g/mol, eluieren also deutlich später als Polymere, und können zusätzlich gut voneinander getrennt werden. Voraussetzung ist, dass es keine adsorptive Wechselwirkung mit der stationären Phase der GPC-Säule gibt. In Abbildung 44 ist die Trennung von AO und in Abbildung 45 die Trennung von UVA unter der Verwendung von GPC-Säulen dargestellt, die für den Trennbereich zwischen 100 g/mol - 4000 g/mol ausgelegt sind. Da konzentrationsensitive Detektoren eingesetzt werden können, ist eine quantitative Bestimmung möglich.

a)



b)

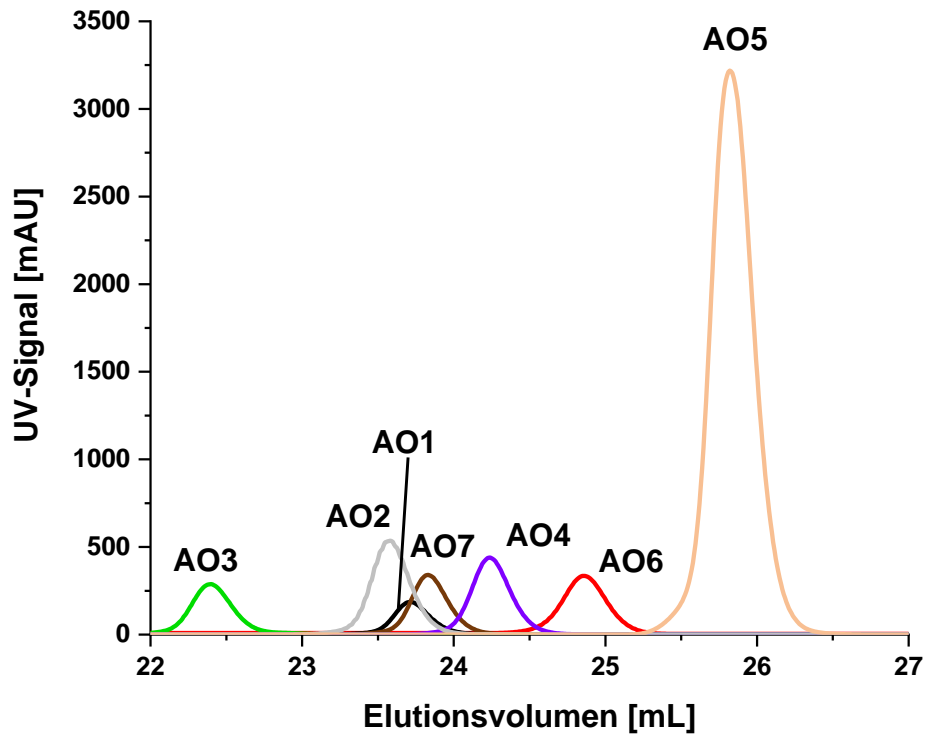
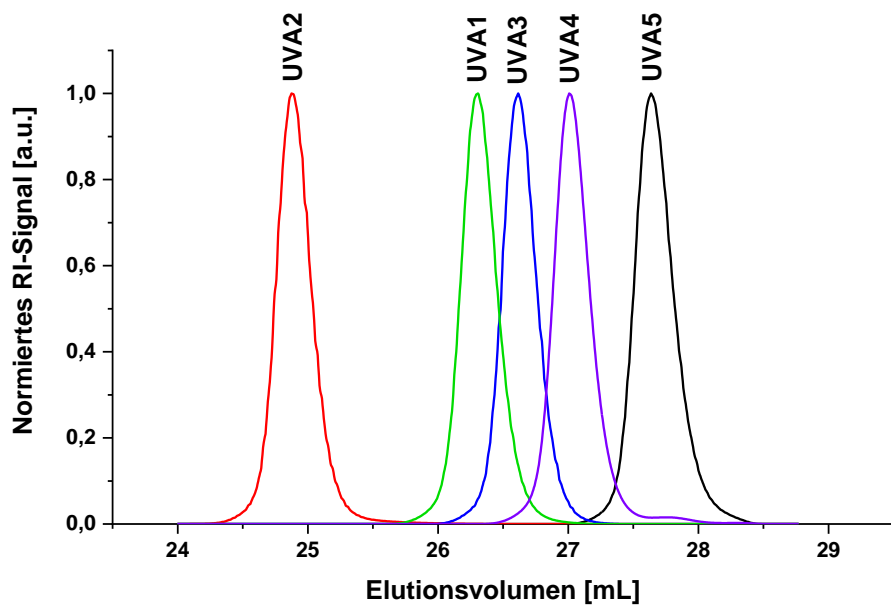


Abbildung 44 RT-GPC von AO: Als Eluent wurde THF eingesetzt. In a) wurde die Messung mittels RID registriert und das Signal auf den Wert 1,0 normalisiert. In b) wurde die Messung mittels UVD registriert.

In Abbildung 44 b) wird deutlich, dass die UV-Response von der Struktur der AO abhängig ist. Für AO5 ist die UV-Response am größten. Dies kann durch die Ph-S-Ph-Gruppe erklärt werden, die die beiden UV-aktiven phenolischen Ringe lediglich durch ein Schwefelatom voneinander trennt. Darüber hinaus ist AO5 im Gegensatz zu den restlichen AO das Molekül mit dem kleinsten Molekulargewicht, wodurch sich im gleichen Volumen mehr UV-aktive Moleküle befinden können. AO1 hat aufgrund der einen aromatischen Einheit die geringste UV-Response, wobei die C18-Alkylkette die Anzahl der AO1-Moleküle pro Volumeneinheit herabsetzt, indem diese sterisch entgegenwirkt. AO6 kann direkt mit AO1 verglichen werden, denn die beiden Moleküle unterscheiden sich lediglich in der Länge der Alkylkette voneinander. AO6 hat eine kürzere C8-Alkylkette im Molekül, wodurch mehr AO6-Moleküle pro Volumeneinheit vorliegen können, die sich in einer größeren UV-Response zeigt.

a)



b)

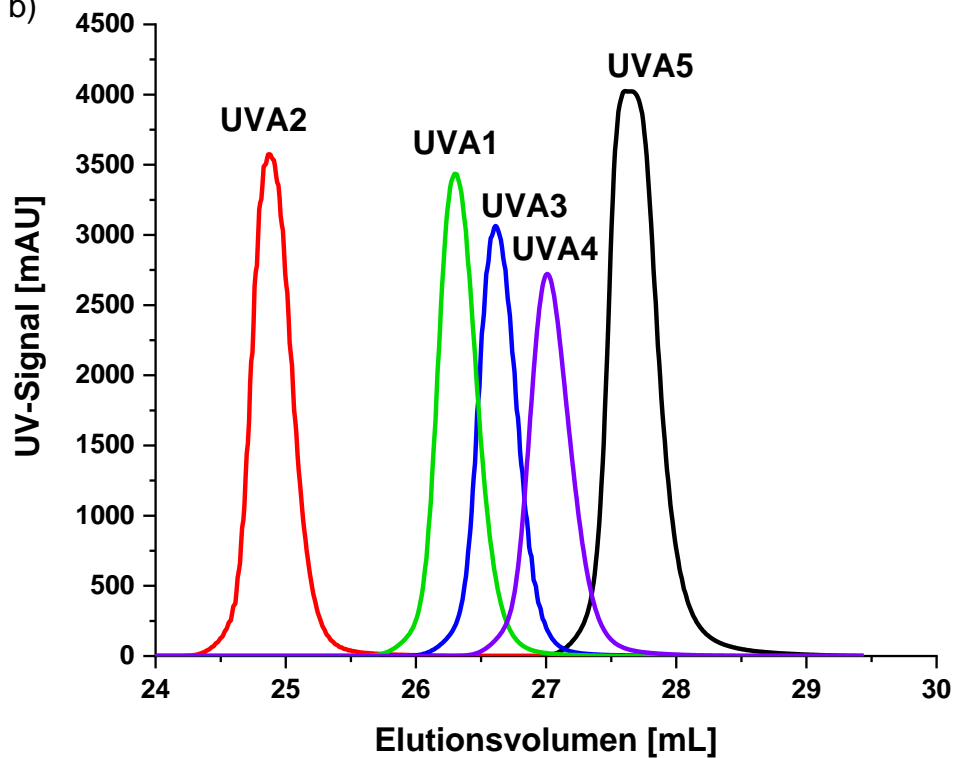


Abbildung 45 RT-GPC von UVA: Als Eluent wurde THF eingesetzt. In a) wurde die Messung mittels RID registriert und das Signal auf den Wert 1,0 normiert. In b) wurde die Messung mittels UVD registriert.

Abbildung 45 bestätigt, dass die Struktur der UVA ausschlaggebend für die UV-Response ist. Das Molekül mit dem kleinsten Molekulargewicht ist UVA5. Es zeigt sich, trotz des nur einen Aromaten die größte UV-Response, die durch die erhöhte UVA5-Molekülanzahl pro Volumeneinheit erklärt werden kann. Die sterische Hinderung, die sich durch die C3-Alkylketten in UVA3 und die C8-Alkylkette in UVA4 ergeben und somit weniger Moleküle pro Volumen zulassen, führen im Vergleich zu den restlichen UVA zu der geringsten UV-Response, wobei diese für UVA4 aufgrund der längeren Alkylkette entsprechend geringer ausfällt.

Abbildung 44 und Abbildung 45 zeigen deutlich, dass sowohl die untersuchten AO als auch die betrachteten UVA nicht auf der stationären Phase adsorbieren, da die Elutionsvolumina kleiner als das Gesamtvolumen der Säule sind. Der Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Elutionsvolumen der untersuchten Additive ist in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9 Zuordnung der Molekulargewichte zu den Elutionsvolumina von AO aus Abbildung 44 a) und UVA aus Abbildung 45 a)

Additiv	Elutionsvolumen [mL]	Molekulargewicht [g/mol]
AO3	22,4	1178
AO2	23,6	775
AO1	23,7	531
AO7	23,8	643
AO4	24,2	647
AO6	24,9	362
AO5	25,8	358
UVA2	24,9	659
UVA1	26,3	448
UVA3	26,6	351
UVA4	27,0	323
UVA5	27,6	315

Tabelle 9 zeigt, dass für alle UVA eine Trennung nach dem Molekulargewicht erreicht werden kann. Die Moleküle mit dem größten Molekulargewicht eluieren zuerst (UVA2) und die kleinsten Moleküle mit dem kleinsten Molekulargewicht entsprechend zum Schluss (UVA5). Die Elutionsreihenfolge entspricht UVA2>UVA1>UVA3>UVA4>UVA5. Die Gegenüberstellung der Elutionsvolumina von AO und den entsprechenden Molekulargewichten lässt ebenfalls solch eine Korrelation zu, allerdings gibt es hier zwei Ausnahmen. AO4 und AO7 eluieren später als erwartet. Für diese beiden AO lassen sich somit Wechselwirkungen mit der stationären Phase nicht ausschließen. Das Schwefelatom des AO7-Moleküls ist für dieses AO charakteristisch und kann die Wechselwirkung mit der stationären Phase verursachen. Im Gegensatz zu AO5, wo das Schwefelatom von beiden Seiten sterisch durch die Phenoleinheiten

abgeschirmt wird, ist es in AO7 für die stationäre Phase zugänglich und kann mit dieser wechselwirken. AO4 dagegen unterscheidet sich strukturell vor allem durch das zentrale Phosphoratom von den restlichen AO. Es liegt daher nahe, dass das Phosphoratom mit der stationären wechselwirken kann und dazu führt, dass das AO4-Molekül später eluiert als erwartet. Nichtsdestotrotz eluieren AO4 und AO7 im Trennbereich der GPC-Säule und werden von den restlichen AO getrennt, die im Gegensatz zu AO4 und AO7 in Abhängigkeit vom Molekulargewicht eluieren und für die sich die folgende Elutionsreihenfolge ergibt: AO3 > AO2 > AO1 > AO6 > AO5.

In der Regel wird in PE- bzw. PP-Materialien AO4 in Kombination mit AO wie AO2 oder AO3 eingearbeitet. Basierend auf ihrem Elutionsverhalten ist davon auszugehen, dass eine basislinienseparierte Trennung beider Additive möglich ist. Die Trennung von AO2, AO3 und AO4 ist durch einen Gauß-Fit in Abbildung 44 hervorgehoben, damit sowohl die basislinienseparierte Trennung von AO2 und AO3 sowie die von AO3 und AO4 verdeutlicht werden kann und in diesem Fall die Quantifizierbarkeit nicht nur über die Maxima der Intensität, sondern ebenfalls über die Integration der Fläche erfolgen kann. Um zu überprüfen, ob diese Trennungen jedoch auch bei Temperaturen durchgeführt werden können, bei welchen sich nicht nur die Additive, sondern ebenfalls die Polyolefine lösen können, wurden die Analysen bei Temperaturen zwischen 140 °C und 160 °C wiederholt.

3.3.2. HT-UV-Absorption von Additiven

Polyolefine enthalten keine Chromophore und werden deshalb nicht von einem UVD erfasst. Dagegen enthalten Additive UV-aktive Gruppen wie bspw. die phenolischen Ringe oder funktionelle Gruppen, die alle vom UVD erfasst werden können. Um zu überprüfen, ob die Additive mittels des UVD bei hohen Temperaturen quantifiziert werden können und um den linearen Bereich für den UVD festzulegen, wurde zunächst die Abhängigkeit zwischen Absorbanz und Konzentration für ausgewählte Additive betrachtet. UVA und AO werden separat betrachtet. In Abbildung 46 ist die Absorbanz als Funktion der Konzentration für UVA zusammengefasst.

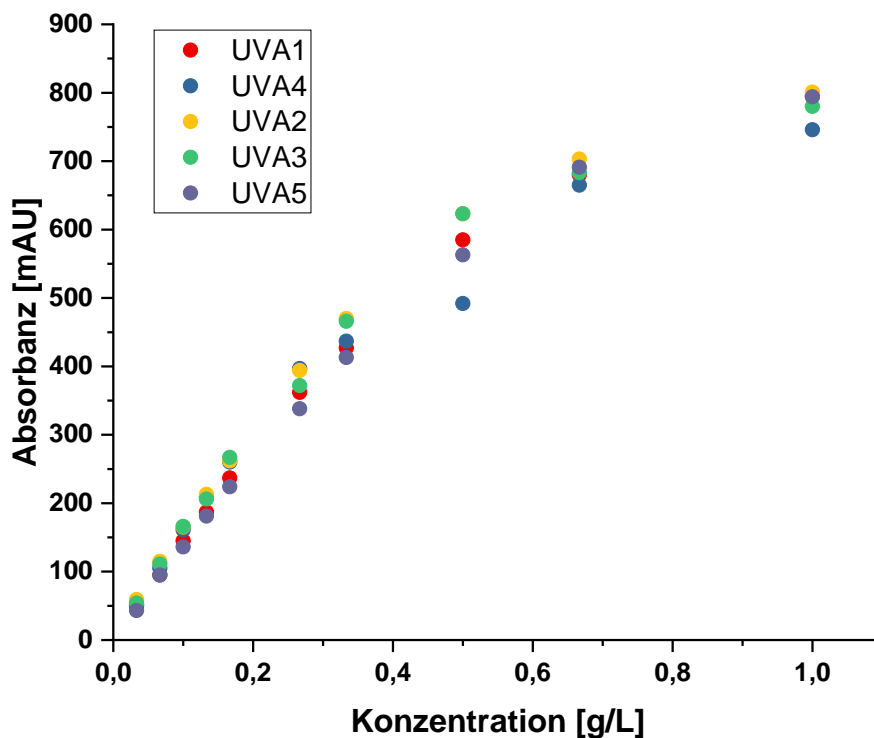


Abbildung 46 Absorbanz bei der Wellenlänge 254 nm in Abhängigkeit der Konzentration der UVA: Der Eluent ist Decalin und die Säulenofentemperatur beträgt 140,0 °C.

Abbildung 46 zeigt, dass die UVA sich über einen großen Konzentrationsbereich bis hin zu sehr kleinen Werten vergleichbar verhalten und sich aufgrund der erwarteten sehr hohen UV-Aktivität gut für die HT-UV-Detektion eignen. Obwohl das Verhalten auf den ersten Blick vergleichbar zu sein scheint, lassen sich bei höheren Konzentrationen Unterschiede feststellen. Für die Konzentrationen 0,67 g/L und 1,00 g/L nimmt die Absorbanz innerhalb der folgenden Reihen ab: UVA2 > UVA5 > UVA3 > UVA4. Bei der Konzentration 0,67 g/L kann die Abhängigkeit der Absorption anhand der Struktur der UVA erklärt werden. UVA2 besitzt zwei Aromaten, die über eine CH₂-Gruppe miteinander verknüpft sind. UVA5 besitzt keine langen Alkylketten am Aromaten, wodurch die UVA5-Molekülanzahl pro Volumeneinheit verglichen mit UVA3 und UVA4 größer ist und die im Gegensatz zu UVA3 und UVA4 größeren Werte für die Absorbanz erklärt. UVA4 absorbiert gegenüber UVA3 schwächer, da die C8-Alkylkette des UVA4 sterisch dazu führt, dass die UVA4-Molekülanzahl pro Volumeneinheit herabgesetzt wird. Die Streuung bei der Konzentration von 0,5 g/L werden auf Messungenauigkeiten zurückgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass UVA-Konzentrationen bis zu 0,03 g/L bestimmt werden können. Dies entspricht dem realen Anwendungsfall, d.h. den Gewichtsanteilen bezogen auf PE oder PP in Kunststoffcompounds, 0,1 Gew.-%.

In Abbildung 47 ist die Korrelation zwischen der Absorbanz und der Konzentration für AO zusammengefasst.

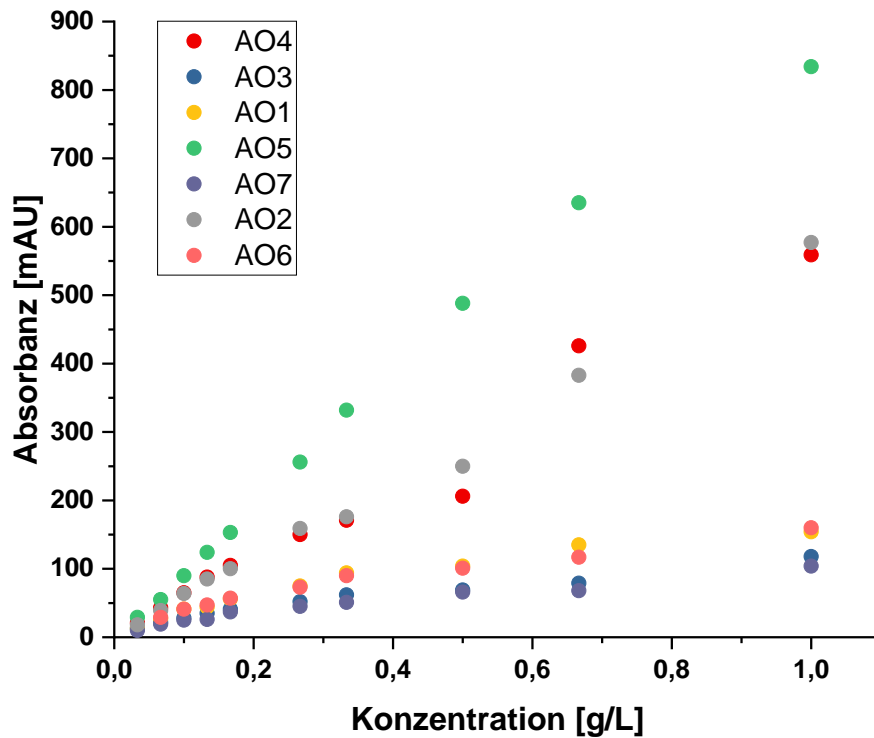


Abbildung 47 Absorbanz in Abhängigkeit der Konzentration der AO: Der Eluent ist Decalin und die Säulenofentemperatur beträgt 140,0 °C.

Ebenso wie die UVA können auch die AO mit Hilfe der HT-UV-Detektion quantitativ bestimmt werden. AO zeichnen sich durch einen linearen Absorptionsbereich bis zu ca. 0,33 g/L aus und unterscheiden sich in ihrer Absorption voneinander. AO5 besitzt aufgrund der Ph-S-Ph-Struktur im Gegensatz zu den restlichen AO eine deutlich höhere UV-Aktivität. Die in AO2 enthaltenen dicht angeordneten vier Aromaten zeigen eine ebenfalls hohe UV-Aktivität, die unter der UV-Aktivität von AO5 liegt. AO4, das drei Aromaten besitzt, folgt mit der UV-Aktivität auf AO2. AO6 ist UV-aktiver als AO1, obwohl beide jeweils einen Aromaten besitzen. Dies hängt damit zusammen, dass AO1 durch die C18-Alkylkette eine geringere Molekülanzahl pro Volumeneinheit zulässt als AO6 mit einer C8-Alkylkette.

Die Konzentration der AO kann ebenfalls wie die der UVA bis hin zu ungefähr 0,03 g/L bestimmt werden. Auf diese Weise können die meist in nur sehr geringen Mengen in Kunststoffcompounds vorhandenen AO und UVA bis hin zu Zehntel Gewichtsprozent nachgewiesen werden.

3.3.3. HT-GPC-UV-Trennung von Additiven

Im nächsten Schritt wird das Trennungsverhalten der Additive bei Temperaturen, wie sie für das Lösen von Polyolefinen erforderlich sind untersucht. In Abbildung 48 ist das Detektorsignal als Funktion von Wellenlänge und Elutionsvolumen für die betrachteten UVA und AO dargestellt.

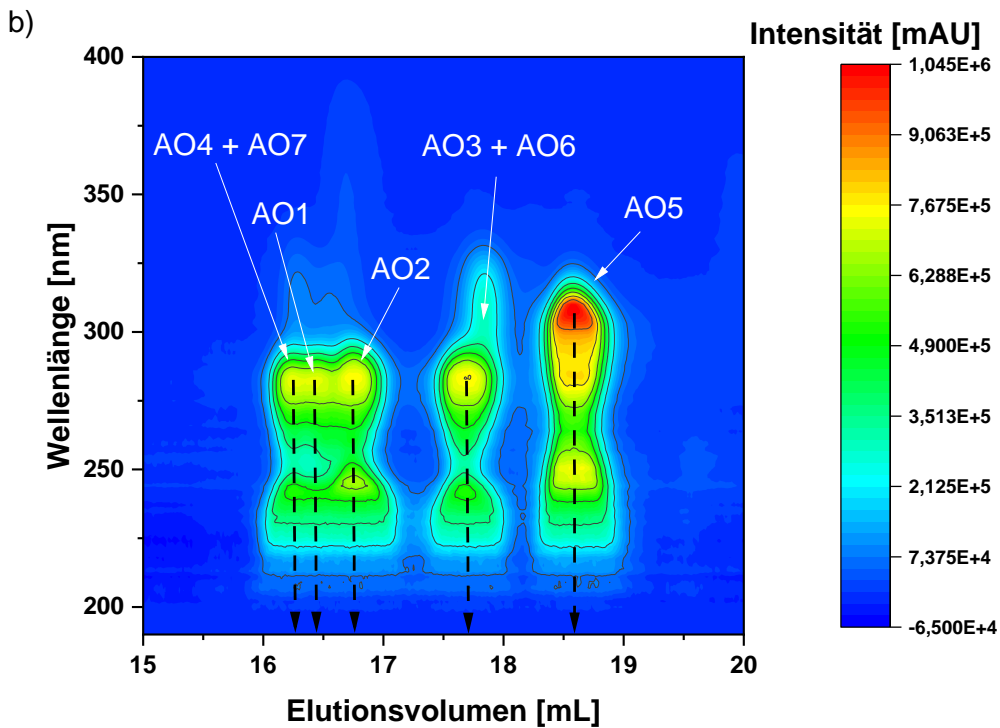
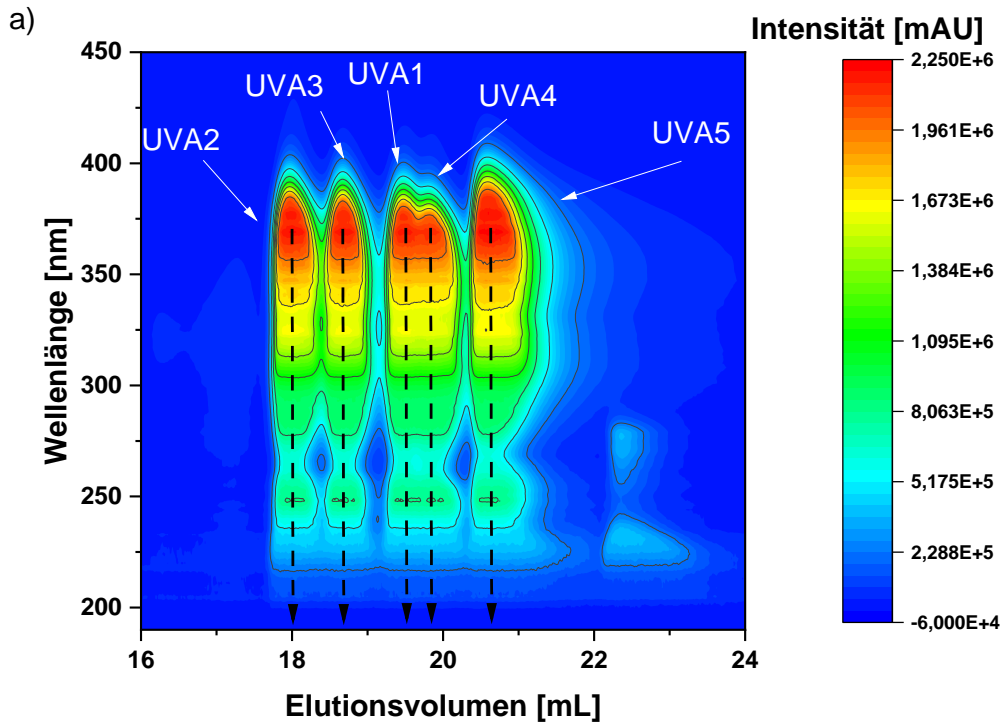


Abbildung 48 Farbcodiertes Konturbild der HAT-GPC-UV-Trennung von a) UVA und b) AO. Die Konzentration der Additivilösungen in Decalin betrug 1 g/L bei einem Fluss von 1 ml/min und einer Säulenofentemperatur von 140,0 °C.

Die farbcodierten Konturbilder zeigen, dass die Trennung der Additive auch unter HT-Bedingungen möglich ist. UVA2, UVA3 und UVA5 können dabei vollständig voneinander getrennt werden. Bei den UVA kann zwischen UVA1 und UVA4 keine vollständige Trennung erzielt werden. Die Signale überlappen teilweise. Bei den AO können AO1, AO2 und AO5 ebenfalls vollständig voneinander getrennt werden, jedoch zeigen AO4 und AO7 keine Trennung, ebenso wie AO3 und AO6, die sich jeweils durch denselben Elutionsbereich auszeichnen. Vergleicht man die Elutionsreihenfolge der Additive bei HT-Bedingungen mit der Elutionsreihenfolge unter RT-Bedingungen ergeben sich Unterschiede. Das kann unterschiedliche Gründe haben. Zunächst einmal werden bei RT unterschiedliche meist niedrig siedende Lösungsmittel eingesetzt, in diesem speziellen Fall war es THF. Bei der HT-GPC wird hingegen Decalin eingesetzt, ein hochsiedendes und im Vergleich zu THF viskoseres Lösungsmittel. Neben der Wahl des Lösungsmittels hat ebenfalls die Säulenofentemperatur einen Einfluss auf die Elution der Additive. Da die HT-UVD zu jedem Zeitpunkt der Messung die Absorption der eluierenden Fraktionen über den gesamten Wellenlängenbereich bestimmt, kann der UV-Absorptionsunterschied aufgrund der unterschiedlichen Absorptionswellenlängenbereiche von UVA und AO ermittelt werden, vorausgesetzt die Konzentration der AO ist größer als die der UVA. UVA absorbieren über den gesamten Wellenlängenbereich zwischen ca. 275 nm und 400 nm (wobei ihre Absorption zwischen 325 nm und 400 nm am intensivsten ausfällt). Demgegenüber absorbieren die untersuchten AO im Wellenlängenbereich zwischen 250 nm und 325 nm UV-Licht. Insbesondere der Bereich zwischen 250 nm und 275 nm ist für die Betrachtung von AO und UVA relevant, wenn diese nebeneinander in der Probe vorliegen. Ist die Konzentration des AO größer als die des UVA, können AO und UVA im Wellenlängenbereich zwischen 250 nm und 275 nm auseinandergelassen werden, selbst wenn diese mittels GPC nicht separiert werden können, denn über den Bereich der UV-Absorptionen bleibt eine Unterscheidung möglich. Bei gleicher Konzentration ist eine Unterscheidung allerdings nicht möglich, denn die UV-Absorption der UVA ist dann im gesamten Wellenlängenbereich zwischen ca. 275 nm und 400 nm größer als die der AO.

3.3.4. Additivbestimmungen in Polypropylen-Compounds

Polyolefine, die aufgrund ihrer hohen Molekulargewichte vor den AO eluieren, werden im Gegensatz zu den AO nicht vom UVD erfasst. Die AO der PP-Compounds mit 0,3, 0,5 und 0,7 Gew.-% an AO2 sowie AO1 wurden mittels HT-GPC-UV untersucht, um Rückschlüsse auf die Quantifizierbarkeit von Additiven in einer Polyolefinmatrix ziehen zu können. Ein linearer Fit zeigt, dass die Intensität der Additivpeaks am Maximum deutlich mit der Konzentration der Additive in den Compounds korreliert (Abbildung 49).

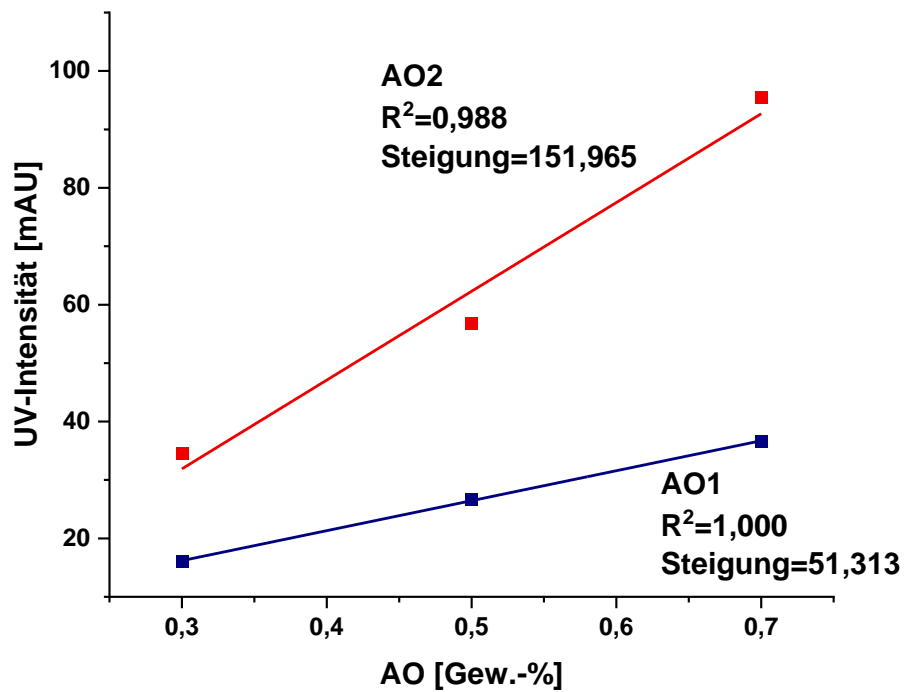


Abbildung 49 Korrelation zwischen den Additivmassenanteilen im PP-Compound und den Maxima der UV-Intensität

Damit die Ergebnisse aus Abbildung 48 verifiziert werden können, werden die Steigungen, die mit Hilfe der AO-Konzentrationen aus den PP-Compounds bestimmt wurden, mit denen der AO-Bestimmungen aus Kap.3.3.2 korreliert. In Abbildung 50 sind die linearen Bereiche für AO1 und AO2 aus Abbildung 47 dargestellt.

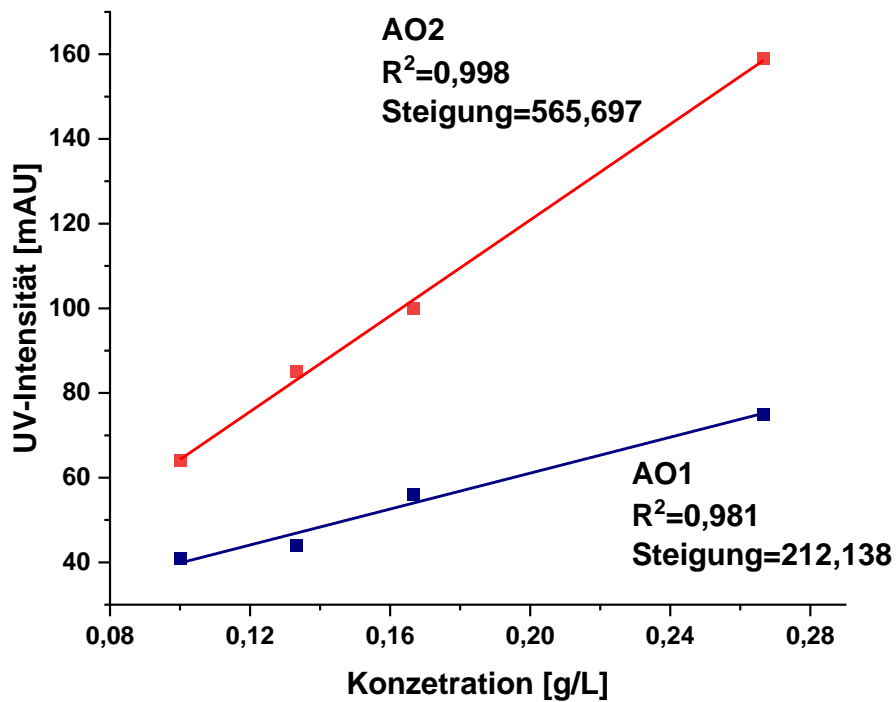


Abbildung 50 Korrelation zwischen den AO-Konzentrationen und den Maxima der UV Intensität

Sowohl Abbildung 49 als auch Abbildung 50 zeigen für AO2 eine höhere Steigung. Die Steigungsverhältnisse ergeben für AO1 den Wert $0,242 \pm 0,051$ und für AO2 den Wert $0,269 \pm 0,051$. Die Werte belegen, dass die AO-Gehalte in den PP-Compounds quantitativ nachgewiesen werden können.

3.3.5. Fazit

Additive können bei Verwendung von für den niedermolekularen Molmassenbereich optimierten Säulen über die HT-GPC gut voneinander getrennt werden und eluieren separat von PE oder PP, die aufgrund der hohen Molekulargewichte früher eluieren. Selbst für UV-aktive Polymere kann die HT-GPC-UV eingesetzt werden, da Polymere aufgrund der größeren hydrodynamischen Radien nicht mehr in die Poren der Säule eindringen können und daher im Totvolumen, also zum frühestmöglichen Zeitpunkt und damit deutlich vor Additiven eluieren. Würden UV-aktive Polymere zusammen mit den Additiven eluieren, würden die Absorptionswellenlängenbereiche der UV-aktiven Polymere mit den der Additive überlagern und eine Unterscheidung zwischen den beiden verhindern. Allerdings haben Polymere in der Regel sehr hohe Molekulargewichte, wodurch sie vor den Additiven eluieren und die Überlagerung der Absorptionswellenlängenbereiche auf diese Weise verhindert werden kann. Darüber hinaus registriert der HT-UVD zu jedem Zeitpunkt der Messung die Absorption im gesamten Wellenlängenbereich von 190 nm - 700 nm, wodurch selbst coeluierende Peaks unterschieden werden können, wenn sie Licht bei unterschiedlichen Wellenlängen absorbieren. Coeluierende UVA und AO können allerdings nur dann unterschieden werden, wenn die Konzentration des AO größer ist als die des UVA. Die Ergebnisse für AO zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und Absorption über einen Konzentrationsbereich bis hin zu 0,33 g/L. Des Weiteren lassen AO und UVA darauf schließen, dass eine Quantifizierung bis hin zu Konzentrationen von ca. 0,01 g/L möglich ist. Der UVD ermöglicht ebenfalls bei hohen Temperaturen die quantitative Bestimmung von bis Zehntel Gewichtsprozent in Kunststoffcompounds. PP-Compounds wurden mittels HT-GPC-UV hinsichtlich Quantifizierbarkeit der enthaltenen Additive untersucht. Es konnte ein klarer Zusammenhang zwischen den eingearbeiteten Additivmengen und der HT-UV-Absorption hergestellt und über den Vergleich mit der AO-Konzentration über die Steigungsverhältnisse eine lineare Abhängigkeit bestätigt werden.

4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die wirtschaftliche Bedeutung von Additiven ergibt sich aus ihrem Einsatz zur Optimierung der Langzeiteigenschaften von Polymeren. Der Trend zunehmend oligomere Additive in Polyolefinen einzusetzen nimmt kontinuierlich zu, dahinter verbirgt sich allerdings zugleich auch eine erschwerte Extraktion und Quantifizierung der Additive. In Polyolefinen werden primär Stabilisatoren eingesetzt, die der Klasse der AO und UVA zugeordnet werden können. Diese Additivklassen wurden neben den oligomeren HALS im Rahmen dieser Arbeit deshalb ganz besonders intensiv analysiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unterschiedliche Methoden erprobt, um Additive quantitativ aus Polyolefin-Compounds zu extrahieren. Dabei wird an die Idee der konventionellen SPE angeknüpft. Die SPE-Methodik hat sich in der Vergangenheit als sehr effektiv herauskristallisiert, da sie es erlaubt den Extraktionsprozess mit Hilfe einer stationären Phase selektiv zu steuern und so eine Vielzahl von Analyten zu trennen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, die das Betreiben der SPE bei hohen Temperaturen ermöglicht und somit die Extraktion von Additiven aus Polyolefinen, da sich Polyolefine wie PE und PP erst bei hohen Temperaturen lösen. Die Herausforderung bei der HT-SPE-Konstruktion lag in der Entwicklung eines geschlossenen Systems mit fließend ineinander übergehenden Schritten, wodurch die Arbeit unter inerten Bedingungen garantiert werden konnte. HPLC-Adsorptionsuntersuchungen von Additiven zeigten, dass sich poröser Grafit nicht als stationäre Phase für die Adsorption und damit Extraktion von Additiven aus Polyolefinen in der HT-SPE eignet. Eine selektive Desorption von Polymer oder Additiven war nicht möglich. In LAC-Untersuchungen zeigte sich jedoch, dass Silica geeignet ist eine Vielzahl von Additiven in einem Schritt aus einer Polyolefin-n-Decanlösung bei hohen Temperaturen zu adsorbieren, um sie in einem weiteren Schritt mittels Chloroform zu desorbieren und damit zu isolieren. Bei der Übertragung der Ergebnisse auf die HT-SPE zeigte sich jedoch, dass die Additive nicht vollständig extrahiert werden können. Trotzdem konnte ein direkter Zusammenhang zwischen eingesetzter und extrahierter Additivmenge hergestellt werden, so dass eine Kalibration zur Quantifizierung erstellt werden konnte.

Die HT-SPE arbeitete unter inerten Bedingungen, aber es hat sich herausgestellt, dass Silica-basierte stationäre Phasen Additive nicht vollständig extrahieren können. Dies hängt damit zusammen, dass Silica-Phasen Wasser- oder Sauerstoffmoleküle stark binden und diese Moleküle erst beim Betreiben der SPE bei hohen Temperaturen freigesetzt werden. Dadurch verändert sich das Adsorptionsverhalten von Additiven und es werden Abbauprozesse initiiert. Ein möglicher Lösungsansatz, um den Einfluss von Fremdstoffen, hier vor allem Wasser und Sauerstoff, zu verhindern, könnte über eine Prozessierung im geschlossenen und inerten System (Glovebox) sowie dem vorherigen Ausheizen des Silicas unter Vakuum erzielt werden.

Neben der HT-SPE wurde die HT-GPC-UV auf ihre Eignung zur Quantifizierung von Additiven in Polyolefinen untersucht. Dafür wurden zunächst GPC-Untersuchungen an Additiven bei RT durchgeführt, durch die bereits gezeigt werden konnte, dass Additive mit genügend hoher Auflösung separiert werden können. Die Trennbedingungen wurden für hohe Temperaturen angepasst. Im Zuge dessen wurde Decalin als geeigneter Eluent identifiziert. Der Einsatz eines UVD bei hohen Temperaturen ermöglichte die Quantifizierung der untersuchten Additive. Polyolefine sind UV-inaktiv und eluieren meist im Totvolumen (ganz zu Beginn). Daher stören sie die Quantifizierung der Additive nicht. Bei den Untersuchungen konnten die eingesetzten Additive ohne Einschränkungen mittels UVD quantifiziert werden. Die Untersuchung von PP-Compounds mit eingearbeiteten AO führte zu vergleichbaren Ergebnissen, auch hier war eine Quantifizierung möglich.

Das Potenzial der HT-GPC-UV von Additiven ist bisher nicht ausgeschöpft. Im Gegensatz zur HT-SPE ist es mit der HT-GPC-UV möglich den vollständigen Additivanteil zu bestimmen und die Additive dabei nicht abzubauen. Das hat zum einen den Vorteil, dass für die Quantifizierung von Additiven mittels HT-GPC-UV keine Kalibrierung über eine weitere analytische Methode wie die NMR nötig ist. UVA zeigen in einem breiten Wellenlängenbereich besonders hohe Absorbanz und lassen sich dadurch besonders gut von anderen Stabilisatoren unterscheiden. Da die Additivkonzentrationen bei der Untersuchung von Polyolefin-Compounds durch die Löslichkeit der Polyolefine begrenzt sind, ist es wichtig den Prozess apparativ in Zukunft so zu optimieren und zu automatisieren, dass ausreichende Lösungskonzentrationen für eine direkte Analyse der Additive ohne weitere Aufarbeitung und Präkonzentration erreicht werden können. Mittels HT-GPC-UV ist es künftig darüber hinaus denkbar neben Additiven auch deren Abbauprodukte zu detektieren und quantifizieren. Polyolefinfertigteile enthalten in der Regel ein AO, wie AO2 oder AO3, und einen Prozessstabilisator, meist AO4, sowie das entsprechende Oxidationsprodukt. Die HT-GPC-UV zeigt, dass diese Additive effizient voneinander getrennt werden konnten und gleichzeitige quantitative Bestimmung dieser Stabilisatoren in Polyolefin-Compounds möglich sind.

Neben der Extraktion von Additiven ist heutzutage vor allem auch die selektive Trennung von vor allen Dingen strukturell ähnlichen Additiven von absolut fundamentaler Bedeutung. Gerade in den letzten Jahrzehnten ist die Vielfalt an Additiven enorm angestiegen und wird stets optimiert, damit Produkte wirtschaftlich bleiben und den systematisch ansteigenden Anforderungen der Kunden gerecht werden. Deshalb ist es wichtig Trennphasen auf ihre Eignung für die Separation von Additiven zu untersuchen, wobei poröser Grafit im Zusammenhang mit Additivtrennungen im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde. Charakteristisch für porösen Grafit ist zunächst die erhöhte Robustheit verglichen zu anderen stationären Phasen. Zudem ermöglicht dieser jedoch auch verschiedene Wechselwirkungsmuster und damit die selektive Trennung von AO und UVA. Diese Trennungen wurden mittels eines Lösungsmittelgradienten von MTBE zu CHCl_3 erreicht.

Obwohl bereits unterschiedliche Wechselwirkungsmuster von sowohl polaren als auch unpolaren Analyten im Zusammenhang mit porösem Grafit bekannt sind, werden Wechselwirkungen mit porösem Grafit bis heute nicht mit anderen analytischen Methoden in Verbindung gesetzt und damit sind Vorhersagen bezüglich Adsorptionsreihenfolgen sowie Adsorptionsverhalten oft nur bedingt oder gar nicht abzuschätzen. Möchte man in Zukunft Simulationen zu Adsorptionssystemen mit porösem Grafit erstellen, sind Bezüge zu alternativen Analysemethoden unentbehrlich.

Die Ramanspektroskopie erwies sich dabei als äußerst hilfreiche Methode, die durch die Verschiebung einer Bande von Grafit verdeutlicht, wie einzelne Additive mit porösem Grafit wechselwirken und somit auch Hinweise auf die Anlagerung von Additiven an porösem Grafit liefert. Darüber hinaus konnte anhand von Argonphysisorptionsmessungen eine Systematik erkannt werden, die es nicht nur ermöglicht einen Zusammenhang zwischen den Gradienten-LAC-Messungen herzustellen, sondern Aufschluss zur Adsorption von Additiven an den Partikeloberflächen gibt. Das Porenfüllen konnte ausgeschlossen werden. Dadurch wurde eine bisher unbekannt Korrelation hergestellt, die mit den Ergebnissen der Gradientenadsorptionsuntersuchungen übereinstimmt. Damit die Untersuchung von weiteren Additiven in Zukunft erleichtert wird und noch effizienter Prognosen zu möglichen Separationen getroffen werden können, können Raman- oder Argonphysisorptionsmessungen bereits erste Hinweise zur Adsorptionsreihenfolge an porösem Grafit liefern.

Insgesamt konnte im Rahmen dieser Arbeit das Ziel erreicht werden, AO und UVA aus Polyolefinen zu extrahieren und diese quantitativ nachzuweisen. Dabei hat sich herausgestellt, dass die HT-SPE zwar die selektive Extraktion dieser Additive erlaubt, jedoch konnte in diesem Rahmen keine geeignete Phase bestimmt werden, die eine vollständige Extraktion der Additive ermöglicht. Die Resultate der HT-GPC-UV zeigen dagegen, dass eine quantitative Bestimmung der AO und UVA mit dieser Methode möglich ist. Des Weiteren konnte das Ziel erreicht werden, strukturähnliche AO und UVA mittels porösem Grafit selektiv voneinander zu trennen und diese Trennungen systematisch über die Korrelation mit der Ramanspektroskopie und den Argonphysisorptionsmessungen aufzuklären.

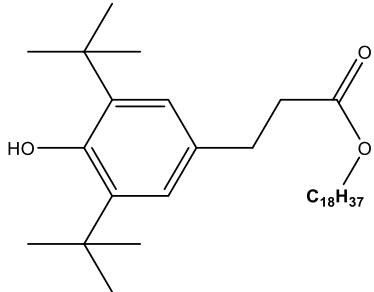
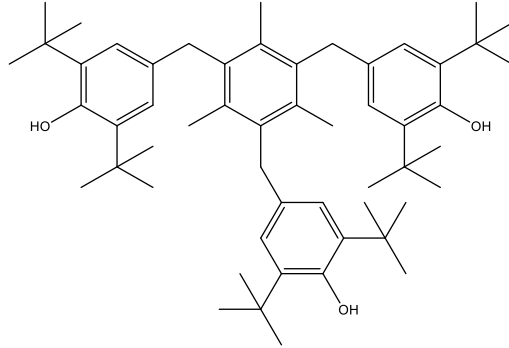
Die Trennung und Quantifizierung von Additiven ist in den unterschiedlichsten Bereichen wie der Prozess- bzw. Produktentwicklung, der Fehlerbehandlung oder dem Recycling immer wieder ein aktuelles Thema und im Rahmen der Optimierung von Kunststoffen nicht mehr wegzudenken. Aus diesem Grund ist es von größter Bedeutung diesen Bereich weiter zu entwickeln, nach alternativen Charakterisierungsmethoden zu forschen und Verfahren zu optimieren. Auf diese Weise wird der Bereich der Additivanalytik vereinfacht und greifbarer gemacht, sodass längerfristig wirtschaftlich automatisierte Konzepte entstehen, die in die bisherigen Prozesse integriert werden können.

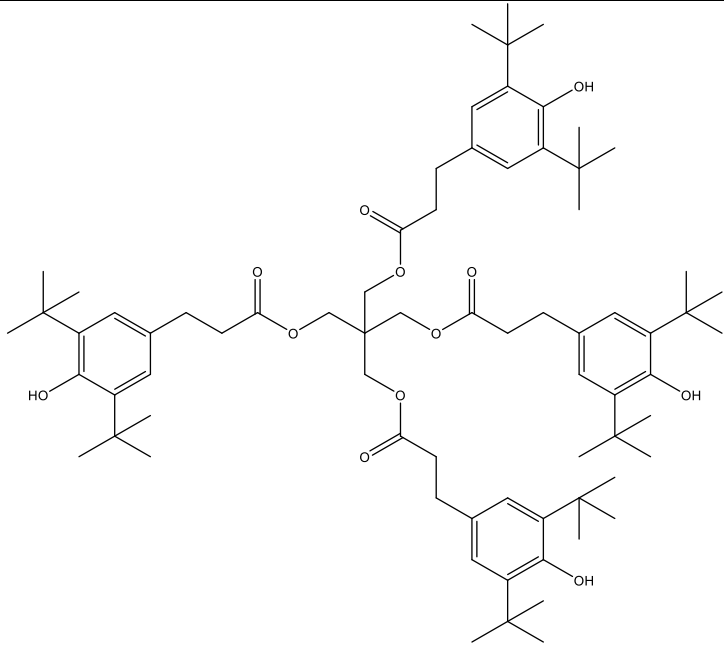
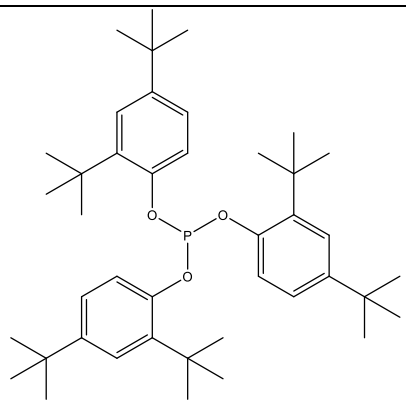
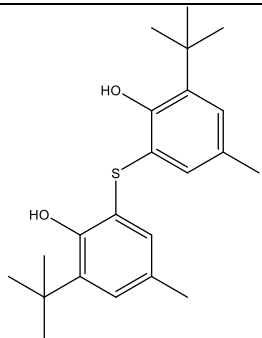
5. Experimentalteil

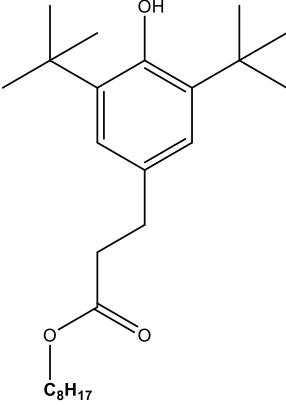
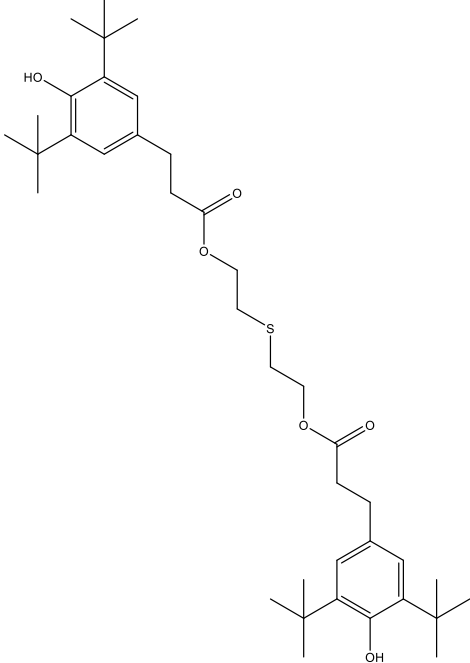
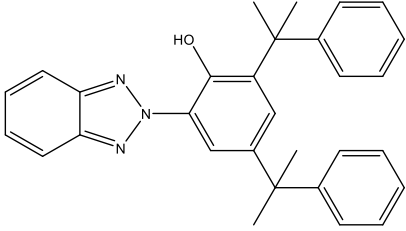
5.1. Additive

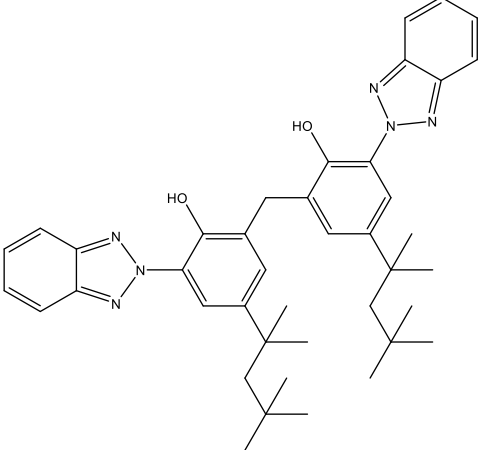
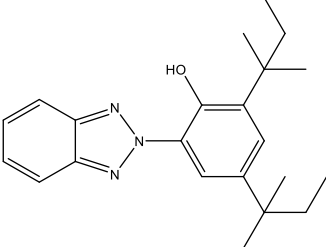
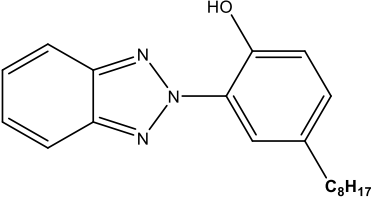
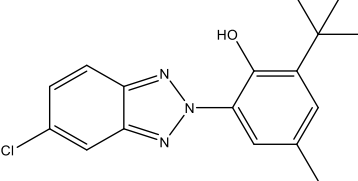
Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Additive sind in Tabelle 10 aufgelistet.

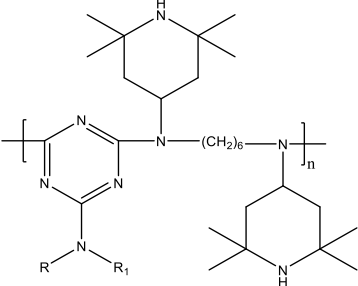
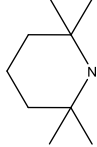
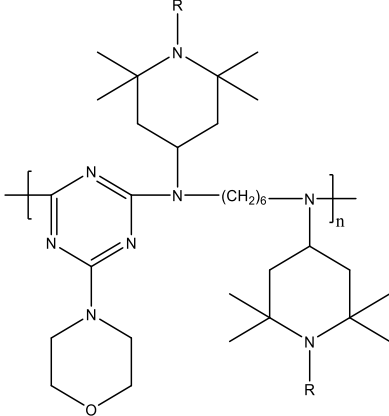
Tabelle 10 Zusammenfassung der untersuchten AO, UVA und HALS mit ihrer chemischen Bezeichnung und Struktur

Additivklasse	Struktur und IUPAC Bezeichnung
AO1	 <p data-bbox="462 884 1157 918">Octadecyl-3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate</p>
AO2	 <p data-bbox="486 1332 1125 1400">4-[[3,5-bis[(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)methyl]-2,4,6-trimethylphenyl]methyl]-2,6-ditert-butylphenol</p>

<p>AO3</p>	 <p>[3-[3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoyloxy]-2,2-bis[3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoyloxymethyl]propyl]-3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoat</p>
<p>AO4</p>	 <p>Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphit</p>
<p>AO5</p>	 <p>2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylphenyl)sulfanyl-4-methylphenol</p>

<p>AO6</p>	 <p>Octyl-3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoat</p>
<p>AO7</p>	 <p>Thiodiethylene bis[3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propanoat]</p>
<p>UVA1</p>	 <p>2-(benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(2-phenylpropan-2-yl)phenol</p>

<p>UVA2</p>	 <p>2-(benzotriazol-2-yl)-6-[[3-(benzotriazol-2-yl)-2-hydroxy-5-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenyl]methyl]-4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenol</p>
<p>UVA3</p>	 <p>2-(benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(2-methylbutan-2-yl)phenol</p>
<p>UVA4</p>	 <p>2-(benzotriazol-2-yl)-4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenol</p>
<p>UVA5</p>	 <p>2-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)-4-methylphenol</p>

<p>1: HALS1 2: HALS2</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">  <div style="text-align: right;"> <p>1 R = C₄H₉ 2 R = C₈H₁₇</p> <p>1 R₁ =  2 R₁ = H</p> </div> </div> <p>1: Poly-[[6-[N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)]-n-butylamino]-1,3,5-triazine-2,4-diyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)imino]-1,6-hexanediyl[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)imino]]-α-[N,N,N',N'-tetrabutyl-N''-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-N''-[6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinylamino)-hexyl]-[1,3,5-triazine-2,4,6-triamine]-ω-N,N,N',N'-tetrabutyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine]</p> <p>2: Poly[[6-[(1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino]-1,3,5-triazine-2,4-diyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)imino]-1,6-hexanediyl[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)imino]]]</p>
<p>1: HALS3 2: HALS4</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">  <div style="text-align: right;"> <p>1 R = CH₃ 2 R = H</p> </div> </div> <p>1: N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-1,6-hexanediamine polymers with morpholine-2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine reaction products, methylated</p> <p>2: Poly[N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-1,6-hexanediamine-co-2,4-dichloro-6-morpholino-1,3,5-triazine]</p>

5.2. Gradientenmessung

Ein Agilent 1100 HPLC System (Agilent, Waldbronn, Germany), bestehend aus Vakuumdegaser, quaternärer Gradientenpumpe, automatisiertem Probengeber, Säulenofen und UV-VWD wurde für die Analysen genutzt. Die Absorptionswellenlänge des Detektors wurde auf 254 nm eingestellt. Für die Trennung der Additive wurde eine HypercarbTM-Säule (100 × 4,6 mm Länge × Innendurchmesser, Partikeldurchmesser 5 µm, Porengröße 250 Å von Thermo Fisher Scientific Dreieich, Deutschland) verwendet. Der Eluent setzte sich aus MTBE und CHCl₃ zusammen. Bei der Messung betrug der Fluss

1 mL/min, das Injektionsvolumen 100,0 μ L und die Temperatur 30,00 °C. Die Konzentration der Additivlösungen in MTBE betrug 1 g/L. Die Additive wurden mittels eines linearen Lösungsmittelgradienten (Tabelle 11) untersucht.

Tabelle 11 Lösungsmittelgradient für die Trennung der Additive. MTBE wurde als Adsorli und CHCl_3 als Desorli eingesetzt.

t [min]	V(MTBE) [%]	V(CHCl_3) [%]
0	100	0
5	100	0
15	0	100
30	0	100
31	100	0
45	100	0

5.3. Probenpräparation für die Ramanspektroskopie und Argonphysisorptionsmessungen

Es wurden Lösungen der Additive mit MTBE und CHCl_3 erzeugt. Die Konzentration der Lösungen betrug 1 g/L. Jede Messung wurde in Doppelbestimmung ausgeführt. 500 mg HypercarbTM wurden für 4 h in 500 mL der Lösung suspendiert. Danach wurde das HypercarbTM durch Filtration isoliert und über Nacht bei Normalbedingungen getrocknet. Das bei diesem Versuch eingesetzte HypercarbTM-Material ist vergleichbar mit dem, das in den bei HPLC-Untersuchungen eingesetzten Säulen enthalten ist.

5.4. Ramanspektroskopie

Für die Ramanuntersuchungen wurde ein konfokales Ramanmikroskop (WITec Alpha 500) eingesetzt. Ein Nd:YAG-Laser mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm wurde verwendet. Als Objektiv wurde ein EC Epiplan-Neofluar der Firma Zeiss mit einer numerischen Apertur 50 x 0,8 eingesetzt. Reines HypercarbTM-Material und reine Additive wurden für die Messungen mit 5 mW angeregt. Es wurden 10 Akkumulationen bei einer Integrationszeit von 1 s durchgeführt. Das mit Additiv beladene HypercarbTM wurde homogen auf einem Glasträger verteilt und ebenfalls mit 5 mW angeregt. In diesem Fall wurden 20 Akkumulationen bei einer Integrationszeit von 5 s durchgeführt um ein höheres Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Jede Messung wurde in Summe 5 x wiederholt. Auf Basis dieser Daten konnten anschließend Mittelwerte und Standardabweichungen bestimmt werden. Alle Spektren wurden um kosmische Strahlungen bereinigt und normalisiert. Die Spektren wurden mittels eines Savitzky-Golay-Filters unter Verwendung von Origin Software geglättet und bearbeitet.

5.5. Argonphysisorptionsmessung

Argonphysisorptionsisothermen wurden mittels eines Flex-Analysators der Firma Micrometrics bei einer Temperatur von 87,3 K gemessen. Für diesen Zweck wurden alle Proben zuvor bei 323 K für 12 h unter Vakuum entgast. Anschließend wurde die Umgebung wieder mit Stickstoff gefüllt, um die Masse der trockenen Proben zu bestimmen. Bevor die Messungen gestartet wurden, wurden die Proben ein zweites Mal bei 323 K für 18 h entgast und dabei ein Vakuum von weniger als 10^{-8} bar erreicht. Nachdem 1 h Evakuierung wurde nach jeder Messung das freie Zwischenvolumen bestimmt. Die Äquilibrationszeiten betragen für relative Drücke unter 0,01 90 s, in allen anderen Fällen betragen sie 45 s. Die BET SSA wurde über die BET-Multipunktmethode bestimmt. Die APD wurde über die normalisierte Kapazität der BET-Monoschicht bestimmt.

5.6. HPLC-Voruntersuchungen für die Übertragung auf SPE

Ein Agilent 1100 HPLC System (Agilent, Waldbronn, Deutschland), bestehend aus Vakuumentgaser, quaternärer Gradientenpumpe, automatisiertem Probengeber, Säulenofen und UV-VWD wurde für die Analysen genutzt. Die Absorptionswellenlänge des Detektors wurde auf 254 nm eingestellt. HPLC-Untersuchungen bei 140 °C - 160 °C wurden in einem Säulenofen der Firma Waters durchgeführt. Die Wiederfindungen wurden sowohl für eine Ascentis™ Silica-Säule (150 × 4,6 mm Länge × Innendurchmesser, Partikeldurchmesser 5 μm, Porengröße 100 Å) als auch eine Inertsil WP 300-Säule (150 × 4,6 mm Länge × Innendurchmesser, Partikeldurchmesser 5 μm, Porengröße 100 Å) ermittelt. Für die Adsorptionsuntersuchungen der oligomeren HALS wurde eine PerfectSil™ Silica Säule (300 × 4,6 mm Länge × Innendurchmesser, Partikeldurchmesser 5 μm, Porengröße 100 Å) der Firma MZ Analysentechnik (Mainz, Deutschland) eingesetzt. Um die Adsorption der Additive bei 140 °C - 160 °C zu untersuchen, wurden LAC-Untersuchungen in n-Decan als Eluent durchgeführt. Damit ein Lösungsmittel bestimmt werden konnte, das möglichst eine hohe Anzahl an Additiven von Silica desorbiert, wurden unterschiedliche Eluenten erprobt. Für die Elution der oligomeren HALS wurden dabei zusätzlich binäre und acide Systeme als Eluent eingesetzt. Bei den Untersuchungen betrug der Fluss 1 mL/min, das Injektionsvolumen 100,0 μL und die Temperatur des Säulenofens 30,0 °C. Die Konzentration der Additivlösung betrug 1 g/L. Die Additive wurden unter isokratischen Bedingungen analysiert.

5.7. Extrusion von Modell-Compounds

Mittels Extrusion wurden PP-Compounds (PP-Homopolymer, Moplen HP500N) mit unterschiedlichen AO-Anteilen (0,3, 0,5 und 0,7 Gew.-%) hergestellt. Die Additiv-Polymermischungen wurden mit einem

Labor-Doppelschnecken-Extruder Process 11 der Firma Thermo Fisher Scientific bei einer Temperatur von 190 °C compoundiert. Die Compounds wurden mit einer Schneckendrehzahl von 200 min⁻¹ ausgetragen und der heiße Polymerstrang dann im Wasserbad gekühlt und nachfolgend granuliert. Die Granulierung zu ca. 1 mm³ großen Granulatkörnern erfolgte durch einen Granulator des Typs VariCut des Herstellers Thermo Scientific.

5.8. HT-SPE

Die Entwicklung einer HT-SPE war notwendig, da sich Polyolefine erst bei hohen Temperaturen (PE ≥ 120 °C, PP ≥ 140 °C) lösen. Erst dann ist es möglich die in einem Kunststofferteil enthaltenen Additive vollständig aus dem Compound in Lösung zu überführen. Zur Durchführung von SPE-Untersuchungen sind weiterhin Kartuschen, welche die stationäre Phase enthalten notwendig. Hier wurden Supelclean LC-Si SPE-Kartuschen (Füllgewicht 1 g, Partikeldurchmesser 45 µm, Porengröße 60 Å), die sich durch ein Glasgehäuse und eine PTFE-Fritte auszeichnen, von Merck KGA erworben. Der Aufbau der HT-SPE ist in Abbildung 51 dargestellt.

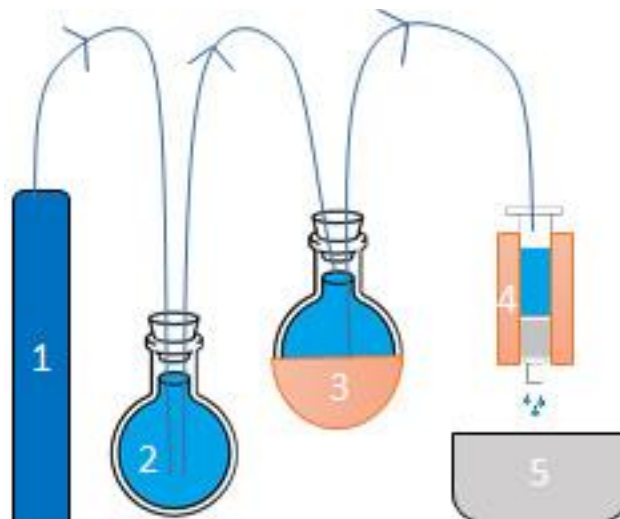


Abbildung 51 Aufbau der HT-SPE setzt sich zusammen aus: 1 Argonquelle, 2 Lösungsmittelbehälter, 3 Probenbehälter, 4 Kartusche, 5 Abfall

Zunächst wurde das reine Lösungsmittel (2) mit Argon (1) geflutet und auf diese Weise entgast. Wenn sichergestellt wurde, dass Behälter (2) vollständig mit Argon geflutet worden ist, wurde im nächsten Schritt auch der Probenbehälter (3) vollständig mit Argon geflutet. In Behälter (3) befand sich die Kunststoffprobe (etwa 500 mg, damit die finale Konzentration ca. 1 g/L beträgt) aus der mittels HT-SPE das Additiv extrahiert werden sollte. Die beiden Behälter wurden direkt miteinander verbunden, und dadurch automatisch auch direkt mit der Argonquelle, was inerte Bedingungen garantierte. Wurde Behälter (3) mit Argon geflutet, konnte im nächsten Schritt die mit Behälter (3) verbundene SPE-Kartusche mit Argon gespült werden, sodass sich kein Sauerstoff mehr in der Kartusche befand. Erreicht wurde dies, indem sich die Kapillarenden in den Behältern (2) und (3) in der Argonatmosphäre

oberhalb des Lösungsmittels befanden. Durch das Eintauchen der Kapillare in das Lösungsmittel wurde durch den Überdruck aus (2) in (3) überführt. Im Anschluss startete der Löseprozess. Ein geringer Teil des entgasten Lösungsmittels wurde bereits ebenfalls in die SPE-Kartusche geleitet, sodass diese bereits vor dem eigentlichen Extraktionsprozess konditioniert werden konnte. Für Proben mit PE als Matrix genügen 140 °C, bei PP-Homopolymerproben waren 160 °C nötig. Die Proben wurden für 2 h gelöst, damit sichergestellt werden konnte, dass die gesamte Probe gelöst war. Dabei wurde mittels Rührfisch in (3) die Vermischung sichergestellt. Die letzten 0,5 h wurde ebenfalls die Kartusche beheizt, damit kein Polyolefin in der SPE-Kartusche ausfallen konnte. Während der Extraktion wurden sowohl Probenbehälter als auch SPE-Kartusche weiter beheizt. Sowohl der Löseschritt als auch der Extraktionsschritt fanden unter Argonstrom statt. Während das Lösungsmittel und das Polymer durch die Kartusche liefen, wurde das Additiv adsorbiert. Wurde die gesamte Lösung überführt, konnte die Kartusche unter ständigem Argonstrom abgekühlt werden.

5.9. SPE und Aufarbeitung

Damit die adsorbierten Additive aus der SPE-Kartusche extrahiert werden konnten, wurden Letztere in eine SPE Vac Elut SPS 24 Manifold der Firma Agilent überführt. Die Desorption der Additive erfolgte mittels CHCl_3 . Das Lösungsmittel wurde anschließend unter einem Stickstoffstrom verdunstet. Der Rückstand wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ und GC-MS weiter analysiert.

5.10. NMR

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bei 298 K auf einem NanoBay 300 Spektrometer (300 MHz) von Bruker aufgenommen. Als deuteriertes Lösungsmittel wurden 0,7 mL CDCl_3 verwendet, chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben. Als interner Standard wurden 1,00 mg Dimethylsulfoxid hinzugegeben. Die Auswertung erfolgte mit der Software MestReNova V 12.0.4-22023 (256 Scans, 5 s Delay).

5.11. GC-MS

GC-MS-Spektren wurden mit Hilfe eines GCMS-QP2010 Plus der Firma Shimadzu aufgenommen. Das Gerät ist mit einer Ultra Alloy 5 Säule (30 m \times 0,25 mm Länge \times Innendurchmesser) der Firma Frontier Lab ausgestattet. Als Inertgas wurde Helium mit einem Fluss von 0,94 mL/min eingesetzt. Die Desorption fand bei 240 °C statt und die Ergebnisse wurden mit der Software GCMSsolution ausgewertet.

5.12. RT-GPC von Additiven

Ein Agilent 1100 HPLC System (Agilent, Waldbronn, Deutschland), bestehend aus Vakuumentgaser, quaternärer Gradientenpumpe, automatisiertem Probengeber, Säulenofen und RID wurde für die Analysen genutzt. Für die Trennung der Additive wurden drei hintereinander geschaltete OligoPore-Säulen ($300 \times 7,5$ mm Länge \times Innendurchmesser, Partikeldurchmesser $3 \mu\text{m}$, Porengröße 50 \AA von Agilent, Waldbronn, Deutschland) verwendet. Der Eluent war THF. Bei den Untersuchungen betrug der Fluss 1 mL/min , das Injektionsvolumen $100,0 \mu\text{L}$ und die Temperatur $30,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Konzentration der Additivlösung in THF betrug 1 g/L .

5.13. HT-GPC-UV von Additiven

Ein Polymer Char HT-LC-System (Polymer Char, Valencia Spanien), bestehend aus Vakuumentgaser, binärer Gradientenpumpe, automatisiertem Probengeber, Säulenofen und DAD sowie ELSD wurde für die Analysen genutzt. Für die Trennung der Additive wurden zwei hintereinander geschaltete PSS POLEFIN-Säulen (300×8 mm Länge \times Innendurchmesser, Partikeldurchmesser $3 \mu\text{m}$, Porengröße 100 \AA von PSS Mainz, Deutschland) eingesetzt. Der Eluent war Decalin. Bei den Messungen betrug der Fluss 1 mL/min , das Injektionsvolumen $100,0 \mu\text{L}$ und die Temperatur $140,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Konzentration der Additivlösungen in Decalin betrug 1 g/L . Für die Bestimmungen bei unterschiedlichen Konzentrationen wurde zunächst eine Stammlösung mit einer Konzentration von 2 g/L hergestellt und die entnommenen Volumina auf 6 mL aufgefüllt. Die entnommenen Volumina, die Konzentrationen der injizierten Lösung und die injizierten Additivmengen sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12 Angaben zur Erstellung der unterschiedlichen Konzentrationen

V [mL]	c [g/L]	m [μg]
0,1	0,03	3,3
0,2	0,07	6,7
0,3	0,10	10,0
0,4	0,13	13,3
0,5	0,17	16,7
0,8	0,27	26,7
1,0	0,33	33,3
1,5	0,50	50,0
2,0	0,67	66,7
3,0	1,00	100,0

Für die Polyolefin-Compounds wurden Lösung mit einer Konzentration von 30 g/L hergestellt. Zu diesem Zweck wurden die Proben zunächst bei 160 °C für 2 h gelöst und nach Abkühlen auf RT mittels Spritzenvorsatzfilter (25 mm, 0,45 µm) filtriert.

6. References

- [1] G. Natta, Une Nouvelle Classe de Polymères d' α -Oléfines ayant une Régularité de Structure Exceptionnelle, *J. Polym. Sci.* (1955) 143–154.
- [2] T. Sasaki, T. Ebara, H. Johoji, New Materials from New Catalysts, *Polym. Adv. Technol.* (1993) 406–414.
- [3] M.P. McDaniel, Review of Phillips Chromium Catalyst for Ethylene Polymerization, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2010.
- [4] M.C. Lahimer, N. Ayed, J. Horriche, S. Belgaied, Characterization of plastic packaging additives: Food contact, stability and toxicity, *Arab. J. Chem.* (2017) 1938–1954.
- [5] M.S. Dopico-García, J.M. López-Vilariño, M.V. González-Rodríguez, Antioxidant Content of and Migration from Commercial Polyethylene, Polypropylene, and Polyvinyl Chloride Packages, *J. Agric. Food Chem.* (2007) 3225–3231.
- [6] B. Marcató, S. Guerra, M. Vianello, S. Scalia, Migration of antioxidant additives from various polyolefinic plastics into oleaginous vehicles, *Int. J. Pharm.* (2003) 217–225.
- [7] H.J. Vandenburga, A.A. Clifford, K.D. Bartle, J. Carroll, I. Newton, L.M. Garden, J.R. Dean, C.T. Costley, Analytical Extraction of Additives From Polymers, *Analyst* (1997) 101R–115R.
- [8] J. F. Schabron and L. E. Fenska, Determination of BHT, Irganox 1076, and Irganox 1010 antioxidant additives in polyethylene by high performance liquid chromatography, *American Chemical Society* (1980) 1411–1415.
- [9] S. Ügdüler, K.M. van Geem, M. Roosen, E.I.P. Delbeke, S. de Meester, Challenges and opportunities of solvent-based additive extraction methods for plastic recycling, *Waste management* (2020) 148–182.
- [10] M.A. Haney, W.A. Dark, A Reversed-Phase High Pressure Liquid Chromatographic Method for Analysis of Additives in Polyolefins, *J. Chromatogr. Sci.* (1980) 655–659.
- [11] D. Dilettato, P.J. Arpino, K. Nguyen, A. Bruchet, Investigation of Low Mass Oligomers and Polymer Additives from Plastics. Part II: Application to Polyolefin Soxhlet Extracts, *J. High Resolut. Chromatogr.* (1991) 335–342.
- [12] A.B. Morgan, J.D. Harris, Effects of organoclay Soxhlet extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocomposites, *Polymer* (2003) 2313–2320.
- [13] A. Ritter, E. Michel, M. Schmid, S. Affolter, Interlaboratory test on polymers: determination of antioxidants in polyolefins, *Polym. Testing* (2005) 498–506.
- [14] J.C.J. Bart, M. Schmid, S. Affolter, A Critical Note on Quantitative Inpolymer Additive Analysis, *Anal. Sci.* (2001) i729–i732.
- [15] M. Arias, I. Penichet, F. Ysambertt, R. Bauza, M. Zougagh, Á. Ríos, Fast supercritical fluid extraction of low- and high-density polyethylene additives: Comparison with conventional reflux and automatic Soxhlet extraction, *J. Supercrit. Fluids* (2009) 22–28.
- [16] M.W. Raynor, K.D. Bartle, I.L. Davies, A. Williams, A.A. Clifford, J.M. Chalmers, B.W. Cook, Polymer Additive Characterization by Capillary Supercritical Fluid Chromatography/Fourier Transform Infrared Microspectrometry, *Anal. Chem.* (1988) 427–433.
- [17] M. Ashraf-Khorassani, J.M. Levy, Quantitative Analysis of Polymer Additives in Low Density Polyethylene Using Supercritical Fluid Extraction/Supercritical Fluid Chromatography, *J. High Resolut. Chromatogr.* (1990) 742–747.
- [18] X. Lou, H.-G. Janssen, C.A. Cramers, Investigation of Parameters Affecting the Supercritical Fluid Extraction of Polymer Additives from Polyethylene, *J. Microcolumn Sep.* (1995) 303–317.
- [19] M. Thilén, R. Shishoo, Optimization of Experimental Parameters for the Quantification of Polymer Additives Using SFE/HPLC, *J. Appl. Polym. Sci.* (2000) 938–946.
- [20] T. Bücherl, A. Gruner, N. Palibroda, Rapid Analysis of Polymer Homologues and Additives with SFE/SFC-MS Coupling, *Packag. Technol. Sci.* (1994) 139–154.
- [21] J. Hernández-Fernández, E. Rodríguez, Determination of phenolic antioxidants additives in industrial wastewater from polypropylene production using solid phase extraction with high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* (2019) 1–8.

- [22] J. Carrero, V. Oliva, B. Navascués, F. Borrull, M. Galià, Determination of antioxidants in polyolefins by pressurized liquid extraction prior to high performance liquid chromatography, *Polym. Testing* (2015) 21–25.
- [23] L. Sternbauer, I. Hintersteiner, W. Buchberger, A. Standler, E. Marosits, Evaluation of a microwave assisted extraction prior to high performance liquid chromatography for the determination of additives in polyolefins, *Polym. Testing* (2013) 901–906.
- [24] E. Reingruber, W. Buchberger, Analysis of polyolefin stabilizers and their degradation products, *J. Sep. Sci.* (2010) 3463–3475.
- [25] M. Dopico-García, R. Noguerol-Cal, M. Castro-López, M. Cela-Pérez, E. Piñón-Giz, J. López-Vilariño, M. González-Rodríguez, Determination of polyolefin additives by reversed-phase liquid chromatography, *Cent. Eur. J. Chem.* (2012) 585–610.
- [26] C. Block, L. Wynants, M. Kelchtermans, R. de Boer, F. Compennolle, Identification of polymer additives by liquid chromatography–mass spectrometry, *Polym. Degrad. Stabil.* (2006) 3163–3173.
- [27] E. Reingruber, M. Himmelsbach, C. Sauer, W. Buchberger, Identification of degradation products of antioxidants in polyolefins by liquid chromatography combined with atmospheric pressure photoionisation mass spectrometry, *Polym. Degrad. Stabil.* (2010) 740–745.
- [28] M. Himmelsbach, W. Buchberger, E. Reingruber, Determination of polymer additives by liquid chromatography coupled with mass spectrometry. A comparison of atmospheric pressure photoionization (APPI), atmospheric pressure chemical ionization (APCI), and electrospray ionization (ESI), *Polym. Degrad. Stabil.* (2009) 1213–1219.
- [29] W. Buchberger, M. Stiftinger, Analysis of Polymer Additives and Impurities by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry and Capillary Electrophoresis/Mass Spectrometry, *Adv. Polym. Sci.* (2012) 39–68.
- [30] M.C. Gennaro, V. Gianotti, F. Alberi, S. Angelino, M. Scagliotti, Chromatographic determination of UV absorbers in car paints, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* (1999) 2689–2700.
- [31] S.L. Jordan, L.T. Taylor, HPLC Separation with Solvent Elimination FTIR Detection of Polymer Additives, *J. Chromatogr. Sci.* (1997) 7–13.
- [32] H. El Mansouri, N. Yagoubi, D. Ferrier, Extraction of polypropylene additives and their analysis by HPLC, *Chromatographia* (1998) 491–496.
- [33] P.G. Demertzis, R. Franz, Development of an HPLC method for measurements of the stability of Irganox-type polymer antioxidants in fatty food simulants, *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A* (1998) 193–198.
- [34] P.J. Arpino, D. Dilettato, K. Nguyen, A. Bruchet, Investigation of Antioxidants and UV Stabilizers from Plastics. Part I: Comparison of HPLC and SFC; Preliminary SFC/MS Study, *J. High Resolut. Chromatogr.* (1990) 5–12.
- [35] S.-S. Choi, J.-H. Jang, Analysis of UV absorbers and stabilizers in polypropylene by liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry, *Polym. Testing* (2011) 673–677.
- [36] B. Marcato, C. Fantazzini, F. Sevini, Determination of polymeric hindered amine light stabilizers in polyolefins by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.* (1991) 415–422.
- [37] I. Hintersteiner, M. Reisinger, M. Himmelsbach, W. Buchberger, Separation and characterization of oligomeric hindered amine light stabilizers using high-performance liquid chromatography with UV and quadrupole time-of-flight mass spectrometric detection, *J. Sep. Sci.* (2016) 1056–1066.
- [38] M. Reisinger, S. Beissmann, W. Buchberger, Quantitation of hindered amine light stabilizers in plastic materials by high performance liquid chromatography and mass spectrometric detection using electrospray ionization and atmospheric pressure photoionization, *Anal. Chim. Acta* (2013) 181–187.
- [39] R. Trones T. Andersen T. Greibrokk D.R. Hegna, Hindered amine stabilizers investigated by the use of packed capillary temperature-programmed liquid chromatography I. Poly((6-((1,1,3,3-tetramethylbutyl)-amino)-1,3,5-triazine-2,4-diyl)(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)-1,6-hexanediyl ((2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)), *J. Chromatogr. A* (2000) 65–71.
- [40] L. Coulier, E.R. Kaal, M. Tienstra, T. Hankemeier, Identification and quantification of (polymeric) hindered-amine light stabilizers in polymers using pyrolysis-gas chromatography-mass

- spectrometry and liquid chromatography-ultraviolet absorbance detection-evaporative light scattering detection, *J. Chromatogr. A* (2005) 227–238.
- [41] S. Beißmann, K. Grabmayer, G. Wallner, D. Nitsche, W. Buchberger, Analytical evaluation of the performance of stabilization systems for polyolefinic materials. Part II: Interactions between hindered amine light stabilizers and thiosynergists, *Polym. Degrad. Stabil.* (2014) 509–517.
- [42] R. Noguerol-Cal, J.M. López-Vilariño, G. Fernández-Martínez, M.V. González-Rodríguez, L.F. Barral-Losada, Liquid chromatographic methods to analyze hindered amines light stabilizers (HALS) levels to improve safety in polyolefins, *J. Sep. Sci.* (2010) 2698–2706.
- [43] F. Sevinci, B. Marcato, Chromatographic determination of some hindered amine light stabilizers in polyolefins, *J. Chromatogr.* (1983) 507–512.
- [44] T. Andersen, I.L. Skuland, A. Holm, R. Trones, T. Greibrokk, Temperature-programmed packed capillary liquid chromatography coupled to evaporative light-scattering detection and electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry for characterization of high-molecular-mass hindered amine light stabilizers, *J. Chromatogr. A* (2004) 49–56.
- [45] C.W. Klampfl, M. Himmelsbach, Advances in the determination of hindered amine light stabilizers - A review, *Analytica chimica acta* (2016) 10–22.
- [46] A. Gratia, D. Merlet, V. Ducruet, C. Lyathaud, A comprehensive NMR methodology to assess the composition of biobased and biodegradable polymers in contact with food, *Anal. Chim. Acta* (2015) 477–485.
- [47] C. Moreta, M.-T. Tena, Determination of plastic additives in packaging by liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* (2015) 77–87.
- [48] S. Beißmann, M. Stiftinger, K. Grabmayer, G. Wallner, D. Nitsche, W. Buchberger, Monitoring the degradation of stabilization systems in polypropylene during accelerated aging tests by liquid chromatography combined with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013) 1655–1661.
- [49] C. Schwarzinger, S. Gabriel, S. Beißmann, W. Buchberger, Wolfgang, Quantitative analysis of polymer additives with MALDI-TOF MS using an internal standard approach, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* (2012) 1120–1125.
- [50] R.D. Maier, M. Schiller, *Handbuch Kunststoff-Additive*, 4., vollständig neu bearbeitete Auflage, Hanser, München, 2016.
- [51] M. Tolinski, *Additives for Polyolefins*, Elsevier, Amsterdam, 2015.
- [52] R. Navarro, L. Audouin, J. Verdu, Reactions of antioxidants with molecular oxygen. Part II. Isooctyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate in silicone matrix, *Polym. Degrad. Stabil.* (2011) 965–973.
- [53] A.J. Chirinos Padrón, Performance and mechanisms of hindered amine light stabilizers in polymer photostabilization, *J. Macromol. Sci. Polymer Rev* (1990) 107–154.
- [54] J. Pospíšil, Mechanistic Action of Phenolic Antioxidants in Polymers - A Review, *Polym. Degrad. Stabil.* (1988) 181–202.
- [55] W.D. Habicher, I. Bauer, J. Pospíšil, Organic Phosphites as Polymer Stabilizers, *Macromol. Symp.* (2005) 147–164.
- [56] T. Kurumada, H. Ohsawa, T. Yamazaki, Synergism of Hindered Amine Light Stabilizers and UV-Absorbers, *Polym. Degrad. Stabil.* (1987) 263–272.
- [57] J.C. Crawford, 2(2-Hydroxyphenyl)2H-benzotriazole ultraviolet stabilizers, *Prog. Polym. Sci.* (1999) 7–43.
- [58] M.R.L. Paine, P.J. Barker, S.J. Blanksby, Desorption electrospray ionisation mass spectrometry reveals in situ modification of a hindered amine light stabiliser resulting from direct N-OR bond cleavage, *Analyst* (2011) 904–912.
- [59] G. Geuskens, G. Nedelkos, The Oxidation of Hindered Amine Light Stabilizers to Nitroxy Radicals in Solution and in Polymers, *Polym. Degrad. Stabil.* (1987) 365–378.
- [60] G. Gryn'ova, K.U. Ingold, M.L. Coote, New Insights into the Mechanism of Amine/Nitroxide Cycling during the Hindered Amine Light Stabilizer Inhibited Oxidative Degradation of Polymers, *J. Am. Chem. Soc.* (2012) 12979–12988.

- [61] P.P. Klemchuk, M.E. Gande, Stabilization Mechanisms of Hindered Amines, *Polym. Degrad. Stabil.* (1988) 241–274.
- [62] E.T. Denisov, The Role and Reactions of Nitroxyl Radicals in Hindered Piperidine Light Stabilisation, *Polym. Degrad. Stabil.* (1991) 325–332.
- [63] L. López-Vilanova, E. Espí, I. Martínez, J.L.G. Fierro, T. Corrales, F. Catalina, Photostabilization study of ethylene-butyl acrylate copolymers functionalized in the molten state with hindered amine light stabilizers (HALS), *Polym. Degrad. Stabil.* (2013) 2146–2152.
- [64] C.M. Schaller, Synergy in the sunlight, *Eur. Coat. J.* (2010) 1–11.
- [65] K.-U. Schöning, 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidine-N-oxyls and N-alkoxyamines (part II) Industrial applications, *Chim. Oggi – Chem. Today* (2010) 12–18.
- [66] J. Malík, A. Hrivík, E. Tomová, Diffusion of hindered amine light stabilizers in low density polyethylene and isotactic polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.* (1992) 61–66.
- [67] F. Gugumus, Current trends in mode of action of hindered amine light stabilizers, *Polym. Degrad. Stabil.* (1993) 167–215.
- [68] D.D. Do, Adsorption analysis: Equilibria and kinetics, ICP, London, 1998.
- [69] A. Dąbrowski, Adsorption from theory to practice, *Adv. Colloid Interface Sci.* (2001) 135–224.
- [70] T. Fornstedt, Characterization of adsorption processes in analytical liquid-solid chromatography, *J. Chromatogr. A* (2010) 792–812.
- [71] M. Suzuki, Adsorption Engineering, Tokyo, 1990.
- [72] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *J. Am. Chem. Soc.* (1940) 1723–1732.
- [73] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* (1938) 309–319.
- [74] K.K. Unger, *Handbuch der HPLC. Teil 1: Leitfaden für Anfänger und Praktiker*, GIT Verlag, Darmstadt, 1989.
- [75] G. Aced, H.J. Möckel, *Liquidchromatographie*, VCH, Weinheim, 1991.
- [76] Agilent Technologies, Steuermodul der Agilent 1100 Serie, Agilent Technologies, Waldbronn, 2000.
- [77] H. Pasch, B. Trathnigg, *Multidimensional HPLC of polymers*, Springer, Berlin, 2013.
- [78] M. Swartz, HPLC detectors: A brief review, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* (2010) 1130–1150.
- [79] J.H. Arndt, T. Macko, R. Brüll, Application of the evaporative light scattering detector to analytical problems in polymer science, *J. Chromatogr. A* (2013) 1–14.
- [80] E. Uliyanchenko, S. van der Wal, P.J. Schoenmakers, Challenges in polymer analysis by liquid chromatography, *Polym. Chem.* (2012) 2313–2335.
- [81] A.F. Cordeiro, P.L. de P. Filho, H.P. Da Silva, A. Candido Junior, E. Casanova, J.S. Spancerski, Performance evaluation in the reconstruction of 2D images of computed tomography using massively parallel programming CUDA (2021) 1–6.
- [82] Agilent Technologies, Diodenarray-Detektoren der Serie 1200 Infinity, Agilent Technologies, Waldbronn, 2012.
- [83] G.P. Rozing, Diode Array Detection, *Methods Enzymol.* (1996) 201–232.
- [84] S.K. Parida, S. Dash, S. Patel, B.K. Mishra, Adsorption of organic molecules on silica surface, *Adv. Colloid Interface Sci.* (2006) 77–110.
- [85] G. Vigil, Z. Xu, S. Steinberg, J. Israelachvili, Interactions of Silica Surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* (1994) 367–385.
- [86] A.D. Kulkarni, G.T. Donald, S. Srinivasan Goverapet, A.C.T. van Duin, N. Paul, T.E. Schwartzentruber, Oxygen Interactions with Silica Surfaces: Coupled Cluster and Density Functional Investigation and the Development of a New ReaxFF Potential, *J. Phys. Chem. C* (2013) 258–269.
- [87] M.-H. Du, A. Kolchin, H.-P. Cheng, Water–silica surface interactions: A combined quantum-classical molecular dynamic study of energetics and reaction pathways, *J. Chem. Phys.* (2003) 6418–6422.

- [88] M.-H. Du, L.-L. Wang, A. Kolchin, H.-P. Cheng, Water-silica interaction in clusters, *Eur. Phys. J. D* (2003) 323–326.
- [89] G.J. Young, Interaction of water vapor with silica surfaces, *J. Colloid Sci.* (1958) 67–85.
- [90] C. West, C. Elfakir, M. Lafosse, Porous graphitic carbon: A versatile stationary phase for liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* (2010) 3201–3216.
- [91] M.T. Gilbert, J.H. Knox, B. Kaur, Porous Glassy Carbon, A New Columns Packing Material for Gas Chromatography and High-Performance Liquid Chromatography, *Chromatographia* (1982) 138–146.
- [92] M. Pabst, F. Altmann, Influence of Electrosorption, Solvent, Temperature, and Ion Polarity on the Performance of LC-ESI-MS Using Graphitic Carbon for Acidic Oligosaccharides, *Anal. Chem.* (2008) 7534–7542.
- [93] E.T. Chin, D.I. Papac, The Use of a Porous Graphitic Carbon Column for Desalting Hydrophilic Peptides prior to Matrix-Assisted Laser Desorption/ Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Anal. Biochem.* (1999) 179–185.
- [94] K. Petritis, P. Chaimbault, C. Elfakir, M. Dreux, Parameter optimization for the analysis of underivatized protein amino acids by liquid chromatography and ionspray tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* (2000) 253–263.
- [95] C.I. De Matteis, D.A. Simpson, S.W. Doughty, M.R. Euerby, P.N. Shaw, D.A. Barrett, Chromatographic retention behaviour of n-alkylbenzenes and pentylbenzene structural isomers on porous graphitic carbon and octadecyl-bonded silica studied using molecular modelling and QSRR, *J. Chromatogr. A* (2010) 6987–6993.
- [96] L. Pereira, Porous Graphitic Carbon as a Stationary Phase in HPLC: Theory and Applications, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* (2008) 1687–1731.
- [97] Y. Polyakova, K.H. Row, HPLC of Some Polar Compounds on a Porous Graphitized Carbon Hypercarb™ Column, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* (2005) 3157–3168.
- [98] C.I. De Matteis, D.A. Simpson, M.R. Euerby, P.N. Shaw, D.A. Barrett, Chromatographic retention behaviour of monosubstituted benzene derivatives on porous graphitic carbon and octadecyl-bonded silica studied using molecular modelling and quantitative structure–retention relationships, *J. Chromatogr. A* (2012) 95–106.
- [99] D. Held, P. Kilz, Characterization of Polymers by Liquid Chromatography, *Macromol. Symp.* (2006) 145–165.
- [100] P.F.W. Simon, Gelpermeationschromatographie (GPC) in der Polymeranalytik: Eine kurze Einführung, *Analytik News* (2013) 1–5.
- [101] J.J. Kirkland, C.H. Dilks, Jr. and J.J. DeStefano, Normal-phase high-performance liquid chromatography with highly purified porous silica microspheres (1993) 19–30.
- [102] J.G. Dorsey, W.T. Cooper, B.A. Siles, J.P. Foley, H.G. Barth, Liquid Chromatography: Theory and Methodology, *Anal. Chem.* (1998) 591R-644R.
- [103] P. Jandera, Stationary and mobile phases in hydrophilic interaction chromatography: a review, *Anal. Chim. Acta* (2011) 1–25.
- [104] B.A. Olsen, Hydrophilic interaction chromatography using amino and silica columns for the determination of polar pharmaceuticals and impurities, *J. Chromatogr. A* (2001) 113–122.
- [105] A.E. Karatapanis, Y.C. Fiamegos, C.D. Stalikas, A revisit to the retention mechanism of hydrophilic interaction liquid chromatography using model organic compounds, *J. Chromatogr. A* (2011) 2871–2879.
- [106] M.R. Gama, R.G. da Costa Silva, C.H. Collins, C.B.G. Bottoli, Hydrophilic interaction chromatography, *Trends in Anal. Chem.* (2012) 48–60.
- [107] P. Hemström, K. Irgum, Hydrophilic interaction chromatography, *J. Sep. Sci.* (2006) 1784–1821.
- [108] A.J. Alpert, Electrostatic repulsion hydrophilic interaction chromatography for isocratic separation of charged solutes and selective isolation of phosphopeptides, *Anal. Chem.* (2008) 62–76.
- [109] T. Chang, H.C. Lee, W. Lee, S. Park, C. Ko, Polymer characterization by temperature gradient interaction chromatography, *Macromol. Chem. Phys.* (1999) 2188–2204.

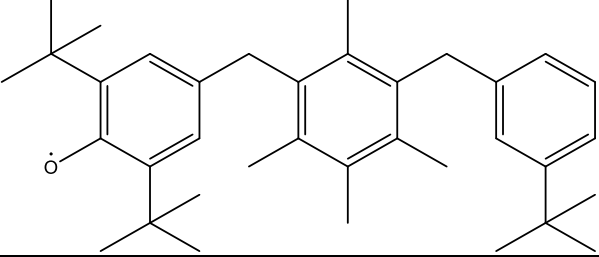
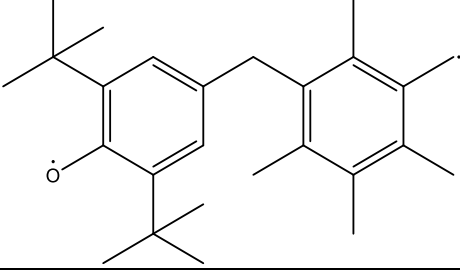
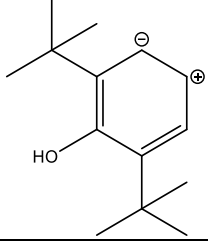
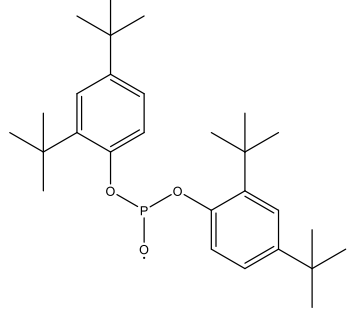
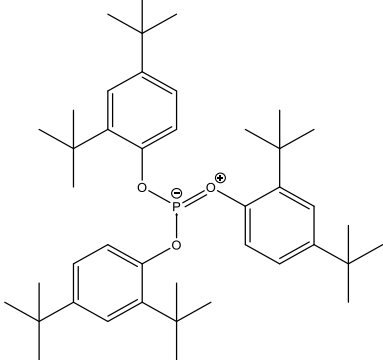
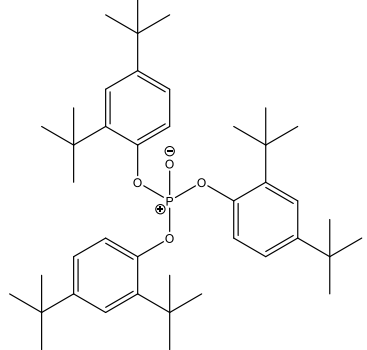
- [110] L.R. Snyder, J.W. Dolan, J.R. Gant, Gradient elution in high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.* (1979) 3–30.
- [111] L.R. Snyder, Linear elution adsorption chromatography VII. Gradient elution theory, *J. Chromatogr.* (1964) 415–434.
- [112] S. Phillips, S.V. Olesik, Fundamental studies of liquid chromatography at the critical condition using enhanced-fluidity liquids, *Anal. Chem.* (2002) 799–808.
- [113] M.-C. Hennion, Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* (1999) 3–54.
- [114] A. Andrade-Eiroa, M. Canle, V. Leroy-Cancellieri, V. Cerdà, Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review. part ii, *Trends Anal. Chem.* (2016) 655–667.
- [115] A. Żwir-Ferenc, M. Biziuk, Solid Phase Extraction Technique – Trends, Opportunities and Applications, *Polish J. of Environ. Stud.* (2006) 677–690.
- [116] B. Buszewski, M. Szultka, Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review, *Crit. Rev. Anal. Chem.* (2012) 198–213.
- [117] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013.
- [118] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna 2, Fizykochemia molekularna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007.
- [119] P. Borowski, *Wybrane zagadnienia spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo UMCS, Lublin, 2005.
- [120] J.M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbh, Braunschweig/Wiesbaden, 1995.
- [121] K. Gaudin, P. Chaminade, A. Baillet, Eluotropic strength in non-aqueous liquid chromatography with porous graphitic carbon, *Journal of Chromatography A* (2002) 61–68.
- [122] T.B. Rauchfuss, *Phosphorus: An Outline of Its Chemistry, Biochemistry and Technology*, *J. Am. Chem. Soc.* (1996) 7871–7872.
- [123] X. Zheng, W. Chen, G. Wang, Y. Yu, S. Qin, J. Fang, F. Wang, X.-A. Zhang, The Raman redshift of graphene impacted by gold nanoparticles, *AIP Advances* (2015) 1-6.
- [124] A. Wawkuszewski, H.J. Cantow, S.N. Magonov, Scanning Tunneling Microscopy of Alkane Adsorbates at the Liquid/Graphite Interface, *Langmuir* (1993) 2778–2781.
- [125] T. Yang, S. Berber, J.-F. Liu, G.P. Miller, D. Tománek, Self-assembly of long chain alkanes and their derivatives on graphite, *J. Chem. Phys.* (2008) 124709-1-8.
- [126] G.M. Florio, J.E. Klare, M.O. Pasamba, T.L. Werblowsky, M. Hyers, B.J. Berne, M.S. Hybertsen, C. Nuckolls, G.W. Flynn, Frustrated Ostwald Ripening in Self-Assembled Monolayers of Cruciform π -Systems, *Langmuir* (2006) 10003–10008.
- [127] D.M. Cyr, B. Venkataraman, G.W. Flynn, STM Investigations of Organic Molecules Physisorbed at the Liquid–Solid Interface, *Chem. Mater.* (1996) 1600–1615.
- [128] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car, Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets, *Nano Lett.* (2008) 36–41.
- [129] Y. Wang, D.C. Alsmeyer, R.L. McCreery, Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra, *Chem. Mater.* (1990) 557–563.
- [130] S. Reich, C. Thomsen, Raman spectroscopy of graphite, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* (2004) 2271–2288.
- [131] S.B. Hansen, R.W. Berg, E.H. Stenby, Determination of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) in Gasoline by Raman Spectroscopy, *Asian Chem. Lett.* (2000) 65–74.
- [132] H.W. Kroto, J.J.C. Teixeira-Dias, Theory of the effect of intermolecular interactions on the Raman spectra of liquid CHCl_3 and CFCl_3 , *Mol. Phys.* (1970) 773–782.
- [133] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* (2007) 47–57.
- [134] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* (2015) 1051–1069.

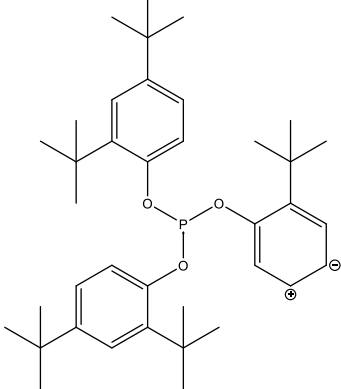
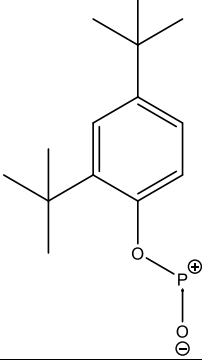
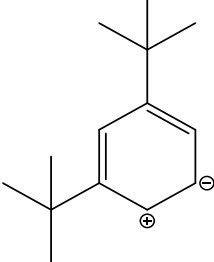
-
- [135] M. Jaroniec, K.P. Gadkaree, J. Choma, Relation between adsorption potential distribution and pore volume distribution for microporous carbons, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* (1996) 203–210.
- [136] M. Kruk, Z. Li, M. Jaroniec, W.R. Betz, Nitrogen Adsorption Study of Surface Properties of Graphitized Carbon Blacks, *Langmuir* (1999) 1435–1441.
- [137] D. Mekap, T. Macko, R. Brüll, R. Cong, A.W. deGroot, A. Parrott, W. Yau, One-Step Method for Separation and Identification of n -Alkanes/Oligomers in HDPE Using High-Temperature High-Performance Liquid Chromatography, *Macromolecules* (2013) 6257–6262.
- [138] T. Macko, R. Brüll, R.G. Alamo, Y. Thomann, V. Grumel, Separation of propene/1-alkene and ethylene/1-alkene copolymers by high-temperature adsorption liquid chromatography, *Polymer* (2009) 5443–5448.
- [139] R. Chitta, T. Macko, R. Brüll, M. Miller, R. Cong, W. deGroot, Carbonaceous sorbents for high-temperature interactive liquid chromatography of polyolefins, *J. Sep. Sci.* (2013) 2063–2071.
- [140] T. Macko, R. Brüll, Y. Zhu, Y. Wang, A review on the development of liquid chromatography systems for polyolefins, *J. Sep. Sci.* (2010) 3446–3454.
- [141] T. Macko, J.-H. Arndt, R. Brüll, Elution Behavior of Polypropylene with Different Tacticity - An Overview, *Macromol. Symp.* (2015) 77–86.
- [142] J.D.B. Featherstone, B.E. Rodgers, Effect of Acetic, Lactic and other Organic Acids on the Formation of Artificial Carious Lesions, *Caries. Res.* (1981) 377–385.
- [143] Y. Alexeev, T.L. Windus, Zhan, Z. Chang-Guo, D.A. Dixon, Accurate Heats of Formation and Acidities for H₃PO₄, H₂SO₄, and H₂CO₃ From Ab Initio Electronic Structure Calculations, *Int. J. Quantum Chem.* (2005) 775–784.
- [144] C.-T. Chen, J.-H. Kuo, C.-H. Ku, S.-S. Weng, C.-Y. Liu, Nucleophilic acyl substitutions of esters with protic nucleophiles mediated by amphoteric, oxotitanium, and vanadyl species, *J. Org. Chem.* (2005) 1328–1339.
- [145] JEOL, Analysis of additives in plastic by thermal desorption (TD) GC-TOFMS, JEOL (2009) 1–2.
- [146] R.D. Nelson, D.R. Lide, A.A. Maryott, Selected values of electric dipole moments for molecules in the gas phase, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1967.

Anhang

Tabelle 13 Zuordnung der Additivfragmente zum m/z -Verhältnis der GC-MS-Signale und den Ausgangssubstanzen (Kap. 3.2.5)

Ausgangssubstanz	m/z	Struktur der Additivfragmente
AO1	530	
	277	
	233	
	219	
	190	
AO2	569	

	498	
	365	
	206	
AO4	458	
	747	
	663	

	591	
	252	
	190	

Erklärungen

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

(Name und Unterschrift)