

# Hochtemperatur-HPLC-FTIR von Copolymeren aus Ethylen und polaren Comonomeren

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur  
Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte  
Dissertation

vorgelegt von

**Andreas Albrecht (M.Sc.)**  
aus Ochsenhausen

Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Pasch
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Busch
Tag der Einreichung:	1. Dezember 2008
Tag der mündlichen Prüfung:	12. Januar 2009

Darmstadt 2009

**D 17**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Pasch für die Bereitstellung dieses sehr interessanten Themas, sowie für zahlreiche hilfreiche Diskussionen und Fragestellungen. Darüber hinaus möchte ich mich insbesondere für den nötigen Freiraum in der Bearbeitung dieses Themas bedanken.

Mein weiterer Dank gilt ebenfalls Herrn Dr. T. Macko für seine vielen Diskussionen, zahlreichen hilfreichen Ideen, und seine Einführung in die Welt der Museen, Herrn C. Brinkmann für die Einführung in das Mysterium der Hochtemperatur-SEC sowie in die Welt der guten Küche, Herrn Dr. R. Brüll für seine Hilfsbereitschaft und seine wertvollen Tipps, Herrn Dr. L.-C. Heinz für die Einführung in die Hochtemperatur Wechselwirkungschromatographie, Frau Ch. Hock für sämtliche FTIR-Messungen sowie Herrn P. Sinha und Herrn Dr. F. Malz für die NMR-Messungen.

Bei dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" (AiF, Forschungsvorhaben: Nr. 03043/05) sowie dem Dutch Polymer Institute (DPI, Projekt. Nr. 642-643) möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung bedanken. Bei Herrn Dr. F.-O. Mähling und Herrn Dr. Th. Pfeiffer (BASF AG) möchte ich mich für die Bereitstellung von Proben und den interessanten Diskussionen bedanken.

Für das angenehme Arbeitsklima möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Abteilung Analytik bedanken. Vielen Dank Christel, Christoph, Jaques, Pritish, Daniela, Sawa, Tino, Wolfgang, Marco und Sandra für Euren Einsatz und Euer Engagement.

Zu letzt möchte ich mich bei meiner Familie, meiner Frau Hanny sowie bei meinen beiden Kindern für die moralische Unterstützung während meines Studiums und der Dissertation bedanken.

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Harald Pasch am Deutschen Kunststoff-Institut in der Zeit vom Februar 2006 bis zum November 2008 durchgeführt.

*Für meine Frau Hanny, meine Töchter Céline-Marie & Emilie Surya*

*„Gutes tun, fröhlich sein und die Spatzen pfeifen lassen.“  
Johannes DonBosco*

1	Einleitung .....	1
1.1	Copolymere des Ethylens mit polaren Comonomeren .....	1
1.2	Aufgabenstellung .....	3
2	Methoden zur Charakterisierung von Copolymeren aus Ethylen und polaren Comonomeren.....	7
2.1	Fraktionierungsmethoden auf Kristallisationsbasis .....	8
2.1.1	TREF .....	10
2.1.2	Crystallization Analysis Fractionation (CRYSTAF).....	15
2.2	Flüssigchromatographische Verfahren.....	17
2.2.1	HT-Größenausschlußchromatographie .....	18
2.2.2	HT-Adsorptionschromatographie .....	22
3	Screening geeigneter stationärer und mobiler Phasen .....	25
3.1	Untersuchungen zur Löslichkeit der Homopolymere Polyethylen und Polyvinylacetat .....	25
3.2	Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von EVA-Copolymeren an verschiedenen stationären Phasen .....	28
3.2.1	Einsatz von Zeolithen als stationäre Phasen.....	28
3.2.2	Einsatz von unmodifizierten Kieselgelen als stationäre Phasen.....	30
3.3	Fazit .....	33
4	Wechselwirkungschromatographie von EVA- Copolymeren bei 140 °C .....	34
4.1	Bestimmung kritischer Bedingungen für Polyvinylacetat bei 140 °C .	35
4.2	Trennung von EVA-Copolymeren mittels Gradienten HPLC.....	37
4.3	Optimierung der HPLC-Methode.....	39
4.4	Einfluss der Molmasse .....	42
4.5	Reproduzierbarkeit.....	45
4.6	Einflussfaktoren auf das Signal des ELSD .....	45
4.7	Fazit .....	47
5	Wechselwirkungschromatographie von Ethylen-Acrylat-Copolymeren bei 140 °C.....	48
5.1	Wechselwirkungschromatographie von Ethylen-Methylacrylat (EMA)- und Ethylen-Butylacrylat (EBA)-Copolymeren.....	49
5.2	Einflussfaktoren auf das Signal des ELSD .....	55

5.3	Wechselwirkungschromatographie von Ethylen-Ethylacrylat (EEA)- und Ethylen-2-Ethylhexylacrylat (EEHA)-Copolymeren .....	57
5.4	Vergleich des Adsorptionsverhaltens der untersuchten Copolymeren .....	58
5.5	Fazit .....	60
6	HPLC-FTIR Kopplung .....	61
6.1	EVA-Copolymeren .....	62
6.2	EMA-Copolymeren .....	69
6.3	EBA-Copolymeren .....	75
6.4	Reproduzierbarkeit .....	77
6.5	Fazit .....	80
7	Vergleich der Wechselwirkungschromatographie mit CRYSTAF und TREF .....	81
7.1	EVA-Copolymeren .....	81
7.2	EMA-Copolymeren .....	97
7.3	Fazit .....	99
8	Zusammenfassung und Ausblick .....	101
9	Experimenteller Teil .....	106
9.1	Lösungsmittel und Chemikalien .....	106
9.2	Analytische Methoden .....	107
9.2.1	HT-HPLC .....	107
9.2.2	HT-SEC .....	108
9.2.3	CRYSTAF .....	108
9.2.4	TREF .....	108
9.2.5	NMR .....	108
9.2.6	FTIR .....	110
10	Verwendete Abkürzungen und Symbole .....	111
11	Literatur .....	114

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. auf Tagungen in Form von Vorträgen oder als Poster präsentiert:

Veröffentlichungen:

1. A. Albrecht, R. Brüll, T. Macko, H. Pasch:  
“Separation of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers by High-Temperature Gradient Liquid Chromatography”  
*Macromolecules*, **2007**, 40, 5545-5551.
2. A. Albrecht, R. Brüll, T. Macko, H. Pasch:  
„Möglichkeiten der Hochtemperatur-HPLC: Bestimmung der Zusammensetzungsverteilung von Comonomeren aus Ethylen und polaren Comonomeren“  
*GIT Laborfachzeitschrift*, **2008**, 52, 208-213.
3. A. Albrecht, R. Brüll, T. Macko, P. Sinha, H. Pasch:  
“Analysing the Chemical Composition Distribution of Ethylene-Acrylate Copolymers: Comparison of HT-HPLC, CRYSTAF and TREF“  
*Macromol. Chem. Phys.*, **2008**, 209, 1909-1919.

Vorträge:

1. “High Temperature Gradient Chromatographic Separation of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers”  
13<sup>th</sup> International Symposium on Separation Sciences, 27-29.06.2007, Štrbské Pleso.
2. “Separation and Characterization of Ethylene-Vinylacetate Copolymers (EVA) and Copolymers of Ethylene and Acrylic Acid Esters by High Temperature HPLC”  
3<sup>rd</sup> Young European Scientists Workshop, 8-13.07.2007, Krakau.

3. "Separation and Characterisation of Ethylene-Vinylacetate Copolymers"  
The 236<sup>th</sup> ACS National Meeting, 17-21.08.2008, Philadelphia.

Poster:

1. A. Albrecht, H. Pasch, R. Brüll, T. Macko:  
"Separation of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers with High Temperature Gradient Liquid Chromatography"  
3<sup>rd</sup> International Symposium on the Separation and Characterization of Natural and Synthetic Macromolecules, 31.01-2.02.2007, Amsterdam.
2. A. Albrecht, H. Pasch, T. Macko, R. Brüll:  
"Separation and Characterization of Ethylene-Vinylacetate Copolymers (EVA) and Copolymers of Ethylene and Acrylic Acid Esters by High Temperature HPLC"  
3<sup>rd</sup> Young European Scientists Workshop, 8-13.07.2007, Krakau.
3. A. Albrecht, R. Brüll, H. Pasch:  
"The Characterisation of the Chemical Composition Distribution of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers: Comparison of HT-HPLC, CRYSTAF and TREF"  
2<sup>nd</sup> International Conference on Polyolefin Characterization, 15.-17.09.2008, Valencia.

4. A. Albrecht, R. Brüll, T. Macko, P. Sinha, H. Pasch:  
“Separation of Ethylene-Butyl Acrylate and Ethylene-Methyl Acrylate Copolymers with High-Temperature Gradient Liquid Chromatography”  
Microstructural Control in Free Radical Polymerization, 5.-8.10.2008, Clausthal.
  
5. A. Albrecht, T. Macko, H. Pasch, R. Brüll:  
“Comparison of HT-HPLC, CRYSTAF and TREF for the Separation of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers according to the Chemical Composition Distribution”  
Microstructural Control in Free Radical Polymerization, 5.-8.10.2008, Clausthal.

# 1 Einleitung

Die Herstellung von Polyolefinen mit unterschiedlichen Mikrostrukturen und Zusammensetzungen gehört sowohl im akademischen als auch im industriellen Bereich zu einem der am schnellsten wachsenden Teilbereiche innerhalb der Makromolekularen Chemie. Die Entwicklung neuer Katalysatoren und die Weiterentwicklung der Polymerisationsprozesse führt zur Möglichkeit, Polyolefine für den jeweiligen Anwendungsbereich maßzuschneidern („tailor made polymers“). Zur detaillierten Kontrolle des Herstellungsprozesses sowie zur Erarbeitung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ist die Entwicklung einer hochleistungsfähigen Analytik notwendig. Dabei ist es unabdingbar, die chemische Heterogenität dieser Materialien zu bestimmen. Diese ist ein fundamentaler Parameter jedes Copolymeren und umfasst die Verteilung von Comonomeren bzw. mikrostrukturellen Parametern entlang und senkrecht zur Molmassenverteilung.

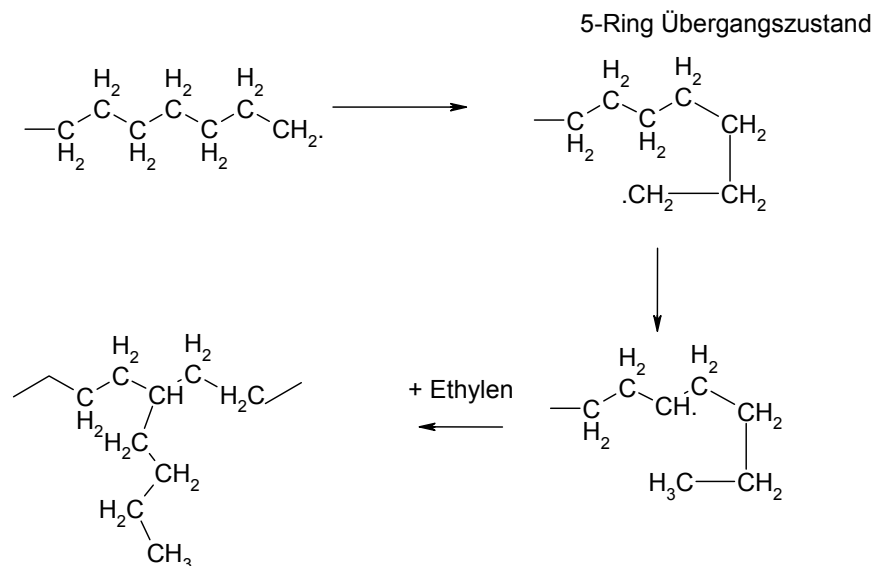
## 1.1 Copolymere des Ethylens mit polaren Comonomeren

Statistische Copolymere aus Ethylen (E) und polaren Comonomeren sind technisch außerordentlich bedeutende Massenkunststoffe. So betrug z.B. 2003 die weltweite Produktion von Ethylen-Vinylacetat (EVA)-Copolymeren 2,6 Mio. Tonnen mit jährlichen Steigerungsraten von 5-6 %.<sup>1</sup> Als polare Comonomere werden bevorzugt Vinylacetat (VA) und Ester der Acrylsäure wie Methylacrylat (MA), Butylacrylat (BA), und 2-Ethylhexylacrylat (EHA) eingesetzt. Die Eigenschaften der Materialien hängen vom Gehalt und der Art des Comonomeren ab und reichen von teilkristallin bis hin zu vollständig amorph. Gegenüber anderen Polyolefinen wie etwa dem Low Density Polyethylene (LDPE) oder dem Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) zeichnen sich diese Materialien z.B. durch eine hohe Transparenz<sup>2</sup>, eine bessere Gasbarrierewirkung und Bedruckbarkeit<sup>3</sup> und einen besseren Flammenschutz<sup>4</sup> aus. Sie werden daher unter anderem im Verpackungsbereich eingesetzt. Je nach Anteil an VA können bei EVA-Copolymeren prinzipiell vier Anwendungsbereiche unterschieden werden:

- Produkte für den Verpackungsbereich<sup>5</sup> oder Produkte, die eine höhere Transparenz benötigen (VA-Anteil von 1-6 Gew.-%),
- Produkte für Draht- und Kabelummantelung, für Schäume, für Schuhsohlen<sup>6,7</sup> oder für Reinigungsbürsten<sup>8</sup> (VA-Anteil von 6-18 Gew.-%),
- Produkte für Schmelzklebstoffe<sup>9</sup> (VA-Anteil von 18-40 Gew.-%),
- Produkte für Hartgummi, für Beschichtungsmaterialien von Walzen, für transluzente Gummis oder für Zusätze in EVA-Schäumen (VA-Anteil über 40 Gew.-%).

Darüber hinaus finden sich noch weitere Anwendungen im Bereich von Fließverbesserern für Dieselkraftstoffe, sogenannte MDFI (Middle distillate flow improver). Hier kommen vor allem EVA-Wachse mit einer Molmasse zwischen 2000 und 6000 g/mol und einem VA-Gehalt zwischen 3 und 6 mol.-% zum Einsatz.<sup>10</sup> Dabei wird die Ausfällung von Paraffinkristallen aus Dieselkraftstoffen bei niedrigen Temperaturen verhindert.<sup>11</sup> Des Weiteren kann mit Hilfe dieser Materialien eine langsame Freisetzung von Pheromonen, Duftstoffen, Insektiziden<sup>12</sup> aber auch von pharmazeutischen Wirkstoffen erreicht werden.<sup>13,14,15</sup>

Die Darstellung der kommerziell verfügbaren Copolymeren aus Ethylen und polaren Comonomeren erfolgt industriell analog dem Hochdruckverfahren für LDPE (low density polyethylene, Polyethylen niedriger Dichte). Die freie radikalische Polymerisation wird in diesem Prozess bei drastischen Reaktionsbedingungen wie hoher Druck (1500-3000 atm.) und hohe Temperaturen (140-300°C) durchgeführt. Dies hat einen hohen Verzweigungsgrad bei diesen Materialien zur Folge. Es werden hierbei sowohl Langkettenverzweigungen (long chain branching, LCB) als auch Kurzkettenverzweigungen (short chain branching, SCB) gebildet. LCB werden durch einen intermolekularen Polymerkettentransfer hervorgerufen. Die Bildung von SCB wird vor allem durch die intramolekulare Übertragungsreaktion des radikalischen Kettenendes erklärt. Dieser sogenannte „backbiting“-Mechanismus nach Roedel<sup>16</sup> überträgt das radikalische Kettenende durch Wasserstoffübertragung mittels eines Fünfring-Übergangszustandes.



**Abb. 1.1: Schematische Darstellung der Bildung einer Isobutyl-Kurzkettenverzweigung<sup>16</sup>**

Durch eine kontinuierliche Weiterentwicklung im Bereich der Katalysatoren bieten sich Möglichkeiten, definierte Molekülstrukturen wie Blockcopolymerer oder unverzweigte Copolymerer herzustellen. Dies kann im Falle der Blockcopolymerer durch eine Kobalt-katalysierte Radikalreaktion<sup>17</sup> und im Falle der unverzweigten Copolymerer durch ringöffnende Polymerisation (ROP)<sup>18</sup> erreicht werden.

## 1.2 Aufgabenstellung

Technische Polymerer sind in der Regel nicht einheitlich aufgebaut, sondern weisen Verteilungen z.B. die Verteilung nach der Molmasse auf. Copolymerer weisen darüber hinaus Verteilungen nach der chemischen Zusammensetzung auf. Aber auch Molekülstrukturen wie Blöcke, Kämmen, Sterne und Verzweigungen können unterschiedlich verteilt vorliegen. Für ein tiefgreifendes Verständnis von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ist es äußerst wichtig, diese Verteilungen zu bestimmen. Die Bestimmung der chemischen Heterogenität ist essentiell zur Entwicklung von Struktur-Prozessbeziehungen aber auch für ein besseres Verständnis des Einflusses der Reaktionsparameter oder des Katalysators auf die hergestellte Polymerstruktur.

Bei den teilkristallinen Polyolefinen wird die chemische Heterogenität mittels

Fraktionierungstechniken wie der Temperature Rising Elution Fractionation (TREF) oder der Crystallization Analysis Fractionation (CRYSTAF) bestimmt.<sup>19,20,21,22,23</sup> Beide Techniken beruhen auf der Kristallisation von Makromolekülen aus einer heißen Lösung und werden zur Fraktionierung von Copolymeren und Blends semikristalliner Polyolefine verwendet. Dementsprechend sind diese Methoden nicht zur Trennung von amorphen Proben geeignet. Ein weiterer Nachteil dieser Methoden ist die lange Analysendauer. Diese variiert zwischen 8 und 48 Stunden.

Eine interessante Alternative für die Trennung von Polymeren nach der chemischen Zusammensetzung ist die Wechselwirkungschromatographie. Diese hat sich für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Polymeren, die sich bei Raumtemperatur lösen, aber auch für die Trennung von Polymerblends als leistungsstarke und schnelle Analysemethode etabliert.<sup>24,25,26</sup> Die Trennung basiert hierbei auf Wechselwirkungen des Polymermoleküls mit der stationären Phase. Durch geeignetes Einstellen der chromatographischen Bedingungen kann eine Trennung der Makromoleküle nach Endgruppen, Blockstrukturen oder der chemischen Zusammensetzung erfolgen. Im Gegensatz zu den Kristallisationstechniken kann eine Analyse mittels Chromatographie in Zeiten zwischen 3 und 20 min durchgeführt werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, flüssigchromatographische Methoden zu entwickeln, welche Copolymere aus Ethylen und polaren Comonomeren nach der Comonomerzusammensetzung trennen. Diese Copolymere sind je nach Zusammensetzung amorph oder teilkristallin. EVA-Copolymere mit einem hohen VA-Gehalt, welche vollständig amorph sind, können mit der Wechselwirkungschromatographie bei Raumtemperatur untersucht werden. Diese Materialien adsorbieren an Silikagel aus Trichlorethylen<sup>27,28</sup> und Cyclohexan<sup>29</sup>. Teilkristalline Materialien, wie Polyolefine und deren Copolymere, sind hingegen in keinem bekannten Lösungsmittel bei Raumtemperatur löslich und brauchen zum vollständigen Auflösen Temperaturen zwischen 130 und 160 °C. Daher ist es notwendig, eine chromatographische Methode zu entwickeln, welche bei Temperaturen über 130 °C durchgeführt wird. Die zu entwickelnden chromatographischen

Methoden sollen daher die Comonomerzusammensetzung dieser Copolymeren unabhängig vom Comonomeranteil bzw. deren Kristallinität bestimmen. Durch die Entwicklung eines Hochtemperatur (HT)-Wechselwirkungschromatographen wurde es möglich, Gradientenchromatographie bei Temperaturen über 100 °C durchzuführen.<sup>30</sup> In ersten Arbeiten zur HT-Wechselwirkungschromatographie durch Heinz et al. und Macko et al. konnten damit Blends bestehend aus den Homopolymeren Polyethylen (PE) und Polystyrol (PS),<sup>31</sup> PE und Polymethylmethacrylat (PMMA)<sup>32</sup> bzw. PE und Polypropylen (PP)<sup>33,34</sup> getrennt werden. Darüber hinaus war es auch möglich, die entsprechenden Copolymeren mit den entwickelten Methoden zu trennen. Zur Trennung der Blends aus PE und PS bzw. PMMA wurde die Flüssigchromatographie am kritischen Punkt (LC-CC) bei 140 °C eingesetzt. Aber auch die Gradientenchromatographie konnte zur Trennung von Copolymeren aus Ethylen und Styrol sowie Blends aus PE und PP sowie deren Copolymeren erfolgreich verwendet werden. Der Trennmechanismus beruht im Falle der Trennung von PE und PP auf der Ausfällung der Polymere auf der Säule und dem anschließendem Wiederauflösen (Fällungschromatographie), bzw. im Falle der Trennung von Ethylen-Styrol-Copolymeren auf der Wechselwirkung der Makromoleküle mit der stationären Phase. Eine chromatographische Methode zur Trennung von Copolymeren aus Ethylen und dem polaren Comonomeren Vinylacetat bzw. den Estern der Acrylsäure, wurde zu Beginn dieser Arbeit in der Literatur noch nicht beschrieben.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit wird die Flüssigchromatographie mit chemoselektiven Detektoren, d.h. mit der Kernresonanz (NMR *Nuclear Magnetic Resonance*)- oder der Infrarot (IR)-Spektroskopie, gekoppelt. Für die Wechselwirkungschromatographie besteht hier die besondere Herausforderung darin, eine geeignete Methode zu entwickeln, welche es ermöglicht, bei der Änderung des Lösungsmittels durch den Gradienten geeignete Bedingungen für die Spektroskopie zu finden. Um dies zu erreichen, wurde eine Methode entwickelt, mit der die Kopplung der HT-Wechselwirkungschromatographie mit der Fourier Transformations IR (FTIR)-Spektroskopie durchgeführt werden kann. Dadurch ist es möglich, die

chemische Zusammensetzung der einzelnen chromatographischen Fraktionen zu bestimmen. Zu Beginn dieser Arbeit gab es keine Methoden der Kopplung der Gradientenchromatographie mit spektroskopischen Methoden bei Temperaturen über 100 °C.

Im letzten Teil dieser Arbeit werden die zur Trennung von EVA-, EMA- und EBA-Copolymeren entwickelten flüssigchromatographischen Methoden mit den in der Polyolefinanalytik etablierten Fraktionierungsmethoden wie CRYSTAF und TREF validiert. In diesem Zusammenhang sollten die Ergebnisse der HT-HPLC mit den Ergebnissen der CRYSTAF und TREF verglichen werden.

## 2 Methoden zur Charakterisierung von Copolymeren aus Ethylen und polaren Comonomeren

Copolymere aus Ethylen und polaren Comonomeren können, je nach chemischer Zusammensetzung, amorph bzw. teilkristallin sein. Für teilkristalline Polyolefine sind jedoch bei Raumtemperatur keine geeigneten Lösemittel bekannt. Somit sind zum Lösen dieser Polymere erhöhte Temperaturen, in der Regel über 130 °C, nötig.<sup>35</sup> Beim Abkühlen der Lösung kommt es ab einer bestimmten Temperatur, der Trübungstemperatur (cloud point), zu einem plötzlichen Abfall der Transparenz der Lösung.<sup>36</sup> Diese Trübung wird durch ausfallende Moleküle hervorgerufen. Die gemessene Trübungstemperatur ist dabei vom verwendeten Lösungsmittel, der chemischen Zusammensetzung des Copolymeren, der Molmasse und der Mikrostruktur des Polymeren abhängig.<sup>37,38</sup> Dies hat für die Auswahl von chromatographischen Systemen zur Folge, dass die Elution bei Temperaturen über dem Trübungspunkt erfolgen muss.

Die Bestimmung der mittleren chemischen Zusammensetzung einer Polymerprobe wird in der industriellen Routinepraxis über spektroskopische Methoden (FTIR, NMR) durchgeführt. Auf Grund der einfachen Durchführbarkeit und den geringen Betriebskosten ist hier insbesondere die IR-Spektroskopie die Methode der Wahl.<sup>39,40</sup> Bei EVA-Copolymeren kann durch die Bildung des Flächenverhältnisses der VA-spezifischen Carbonyl- zur CH<sub>2</sub>-Absorptionsbande eine relative Comonomerzusammensetzung bestimmt werden. Die dabei erhaltenen Flächenverhältnisse werden mit der absoluten Copolymerzusammensetzung, ermittelt aus der Elementaranalyse<sup>39</sup> bzw. der NMR-Spektroskopie<sup>40</sup>, korreliert. Daraus kann dann eine Kalibrationskurve erstellt werden. Anhand der Bandenlage der Carbonylabsorptionsschwingung lassen sich erste Hinweise auf mögliche Triaden schließen.<sup>41</sup> Zusätzlich zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung können mit Hilfe der NMR-Spektroskopie Informationen über die Mikrostruktur, insbesondere den Blockcharakter<sup>42,43</sup>, Kurz- (SCB)<sup>44</sup> und Langkettenverzweigungen (LCB)<sup>45</sup> erhalten werden.

Jedoch ist zu beachten, dass spektroskopische Methoden lediglich Mittelwerte der chemischen Zusammensetzung liefern. Aussagen zu Verteilungen sind damit nicht möglich. Um Verteilungen zu bestimmen, muss

die Polymerprobe getrennt werden. Hierzu werden vor allem Methoden eingesetzt, welche das Polymere in verdünnter Lösung trennen. Dabei wird zwischen zwei Fraktionierungstechniken unterschieden:

- chromatographischen Fraktionierungsmethoden, z.B. Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC, SEC)
- Fraktionierungsmethoden auf Kristallisationsbasis

## 2.1 Fraktionierungsmethoden auf Kristallisationsbasis

Zur Trennung von teilkristallinen Materialien, wie Polyolefinen werden häufig Fraktionierungstechniken wie TREF, CRYSTAF, Critical Isobaric Temperature Rising Elution Fractionation (CITREF) und die sogenannte „Holtrup-Fraktionierung“ verwendet. Dabei erfolgt die Trennung je nach der Methode entweder durch einen Temperaturgradienten oder einen Lösungsmittelgradienten. Die sog. "Holtrup-Fraktionierung" (basierend auf der Ausfällung von Polyolefinen in einem Nichtlösungsmittel und anschließendem kontrollierten Auflösen der Polymere in einem guten Lösungsmittel) trennt Polyolefine unter Anwendung von Lösungsmittel- und Temperatur-Gradienten.<sup>46,47,48</sup> Als Säulenpackungen kommen vor allem Materialien wie Sand- oder Glaskugeln zum Einsatz. Diese Methode besitzt neben der langen Analysenzeit von mehreren Tagen den Nachteil, dass die Trennung von mehreren Parametern wie der Molmasse<sup>46</sup>, der chemischen Zusammensetzung, der Architektur aber auch der Taktizität<sup>48</sup> abhängt. Dies macht eine Interpretation der Resultate schwierig. Trotzdem wird die "Holtrup Fraktionierung“ bis heute für die präparative Fraktionierung bei besonders interessanten Proben durchgeführt.

Bei den anderen drei Methoden werden Polyolefine durch den Einsatz von Temperaturgradienten nach der Kristallinität getrennt. Dabei wird der Zusammenhang zwischen der Kristallinität und der Temperatur ausgenutzt. Bei TREF und CRYSTAF wird die zu untersuchende Probe in einem guten Lösemittel wie z.B. Xylol, Decalin, 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB), ortho-Dichlorbenzol (ODCB) gelöst und dann durch langsames Abkühlen auskristallisiert. CITREF ist eine Variante der TREF, bei der anstatt einer Flüssigkeit eine überkritische Flüssigkeit (supercritical fluid, SCF) als

Lösungsmittel eingesetzt wird. Typische Bedingungen dafür sind Temperaturen bis zu 200 °C und Drücke zwischen 200 und 700 bar. Mit Hilfe von SCF wie z.B überkritischem Propan konnten EVA-, EMA- und EBA-Copolymere nach der Molmasse getrennt werden.<sup>49,50</sup> Übersichtsartikel über den Einsatz von SCF bei der Fraktionierung von Polymeren wurden von McHugh<sup>51,52</sup> erstellt. Durch langsames Abkühlen von überkritischem Propylen konnte eine Fraktionierung von EVA-Copolymeren nach dem Verzweigungsgrad erreicht werden.<sup>53</sup> Dieser beinhaltet neben den VA-Einheiten auch Alkylverzweigungen.

Bei all diesen Techniken basiert das Fraktionierungsprinzip auf den statistischen thermodynamischen Betrachtungen von Flory und Huggins<sup>54,55</sup>, bei denen der Schmelzpunkt eines Polymeren als eine Funktion von Verdünnern (*diluent*) dargestellt wird. Die Erniedrigung der Schmelztemperatur durch den Einbau von Verdünnern kann folgendermaßen berechnet werden,

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_u}{V_l} (v_l - \chi_l v_l^2) \quad (\text{Gl. 2.1})$$

mit:

$T_m^0$  = Schmelztemperatur des reinen Polymeren (bzw. des Homopolymeren)

$T_m$  = Schmelztemperatur des Gemisches aus Polymer und Verdünnern (bzw. des Copolymeren)

$v_l$  = Volumenfraktion des Verdünners (bzw. des Comonomeren)

$\chi_l$  = thermodynamischer Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter

$\Delta H_u$  = Schmelzwärme der Wiederholungseinheit des Polymeren

$V_u$  = molares Volumen der Wiederholungseinheit des Polymeren

$V_l$  = molares Volumen des Verdünners.

Bei einer kleinen Konzentration haben nicht kristallisierbare Einheiten, Comonomereinheiten, Polymerendgruppen und andere Verdünnern einen ähnlichen Einfluss auf die Verringerung des Schmelzpunktes, in so weit sie nicht in das Kristallgitter eingebaut werden. Für ein statistisch verteiltes Copolymer ergibt sich folgende klassische Flory-Gleichung.<sup>56</sup>

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \ln(p) \quad (\text{Gl. 2.2})$$

mit:

$p$  = molare Fraktion der kristallisierenden Einheit.

Durch Ersetzen kann die Gleichung 2.2 folgendermaßen vereinfacht werden:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \approx \frac{R}{\Delta H_u} N_2 \quad (\text{Gl. 2.3})$$

mit:

$N_2$  = Molfraktion des Comonomers [ $\ln(1-N_2) \sim -N_2$  ( falls  $N_2 \ll 1$  )]

Unter der Annahme, dass  $\Delta H_u$  über der Kristallisationstemperatur konstant ist, kann die Gleichung 2.3 zu Gleichung 2.4 umgeformt werden:

$$T_m \approx T_m^0 - \frac{R(T_m^0)^2}{\Delta H_u} N_2 \quad (\text{Gl. 2.4})$$

mit:

$T_m T_m^0 \approx (T_m^0)^2$  für kleine Molfraktionen.

Dadurch kann ein linearer Zusammenhang zwischen der Kristallisationstemperatur  $T_m$  und der Molfraktion an eingebautem Comonomer hergestellt werden.<sup>22</sup> Dieser Zusammenhang wird bei der Bestimmung der chemischen Zusammensetzungsverteilung (chemical composition distribution, CCD) mittels TREF und CRYSTAF verwendet. Wenn jedoch die Kristallisationstemperatur von mehreren Parametern, wie z.B. dem Comonomergehalt und zusätzlichen Alkylverzweigungen, abhängt, ist die Kristallisationstemperatur (vgl. Gleichung 2.2) und somit das Kristallisationsverhalten der Kette von der längsten kristallisierenden Einheit (z.B. Ethylensequenz) abhängig.

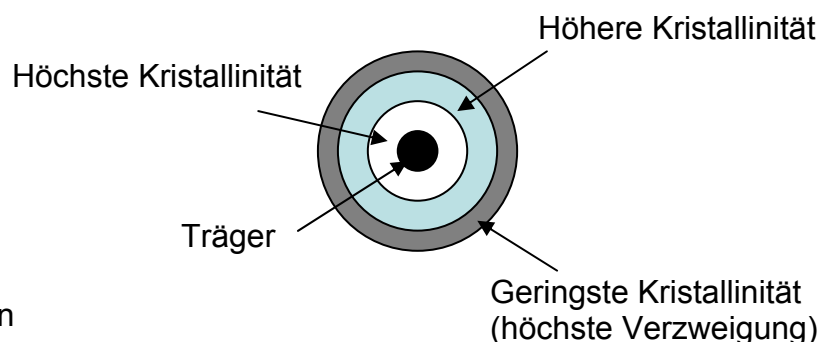
### 2.1.1 TREF

Die Temperature Rising Elution Fractionation (TREF) wurde Anfang der 70er Jahre von Wild in die Polyolefinanalytik eingeführt.<sup>57</sup> Das Prinzip dieser

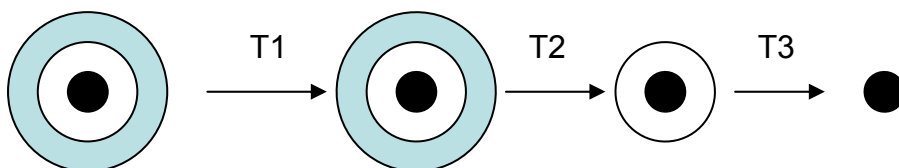
Methode, Polymere von einer gepackten Säule bei unterschiedlichen Temperaturen zu eluieren, um eine Trennung nach der Kristallinität zu erreichen, wurde schon von Desreux und Spiegels<sup>58</sup> und Shirayama et al.<sup>59</sup> beschrieben.

Das TREF-Experiment gliedert sich prinzipiell in die zwei Phasen, Kristallisation und Elution. Bei der Kristallisation wird die Polymerprobe bei hohen Temperaturen in einem guten Lösungsmittel (wie. z.B. Xylol, Decalin, TCB, ODCB oder Tetrachlorethylen) gelöst. Die heiße Polymerlösung wird in eine Säule überführt, welche mit nicht porösem Material wie Sand, Glas- oder Metallkugeln gefüllt ist. Dem Auflösen der Probe folgt die kontrollierte Kristallisation der Probe. Hier werden in der Regel sehr kleine Kristallisationsraten von 0,1 °C/min angewendet, um den Einfluss der Molmasse auf das Kristallisationsverhalten zu unterdrücken.<sup>60</sup> Bei der Kristallisation bilden sich abgetrennte Kristallisationsbereiche mit unterschiedlichen Zusammensetzungen um einen Träger.<sup>19,23</sup> Die zu erwartende Struktur kann als Zwiebelnstruktur bezeichnet werden (Abb. 2.1). Bei hohen Temperaturen kristallisieren als erstes die hochkristallinen Fraktionen mit dem geringsten Verzweigungsgrad aus. Anschließend kristallisieren die Fraktionen entsprechend ihrer Kristallinität aus.

### 1. Schritt: Kristallisation



### 2. Schritt: Elution



**Abb. 2.1: Prinzipielle Darstellung des vorgeschlagenen Mechanismus der TREF-Fraktionierung**

Im zweiten Schritt erfolgt die Elution. Dazu wird Lösungsmittel in die Säule gepumpt, auf der das Polymer ausgefällt wurde, während die Temperatur dabei erhöht wird. Dies kann entweder kontinuierlich (analytisch) oder stufenweise (präparativ) geschehen. Dabei wird bei der analytischen TREF die Konzentration mit einem IR-Detektor detektiert. Bei der präparativen TREF werden die Fraktionen gesammelt und können anschließend einer Folgeanalytik wie der Größenausschlusschromatographie (SEC, *size exclusion chromatography*), NMR-, FTIR-Spektroskopie oder Differential Scanning Calorimetry (DSC) unterzogen werden.

Durch den Einbau von Comonomeren in die Polymerkette wird die Kristallinität verringert (vgl. Gl. 2.4). Dies führt zu einer Verringerung der Elutionstemperatur in der TREF.<sup>61</sup> Diesen Zusammenhang nutzten Wild und Kelusky, um die CCD von EVA-Copolymeren mit einem VA-Gehalt zwischen 9-42 % mit der TREF zu untersuchen.<sup>62,63</sup> EVA-Copolymere mit einem höheren VA-Gehalt sind vollständig amorph. Für derartige Proben können keine weiteren Informationen mit der TREF gewonnen werden. Eine Bestimmung der CCD dieser Copolymere ist somit mit der TREF nicht möglich. Für Ethylen-1-Olefin-Copolymere konnte eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Comonomerengehalt und der Elutionstemperatur des Peaks beobachtet werden.<sup>19,64</sup> Dies kann zu einer Erstellung einer Kalibration der SCB über die Elutionstemperatur genutzt werden. Savitski et al. konnten dabei eine Abhängigkeit der Kalibrationskurve von der Länge der Kurzkettenverzweigung bei Ethylen-1-Olefin-Copolymeren feststellen.<sup>65</sup> Es verringert sich dabei die Kristallisationstemperatur bei gleichem Comonomerengehalt bei einer Verlängerung der Seitenkette. Weitere Einflüsse wie die Molmasse oder Cokristallisationseffekte machen sich bei geringen Molmassen bemerkbar. So hat die Molmasse für PE erst ab 15 kg/mol keinen Einfluss mehr auf das Kristallisationsverhalten in Lösung.<sup>21,62</sup> Ebenfalls haben Cokristallisationseffekte in der Regel keinen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten in der TREF-Analyse. Jedoch konnte durch Tomba et al. gezeigt werden, dass Cokristallisationseffekte bei kleinen Molmassen unter 2 kg/mol eine Rolle spielen können.<sup>66</sup>

Um den hohen Zeit- und Arbeitsbedarf der TREF zu verringern, wurden mehrere Ansätze in der Literatur beschrieben, bestimmte Abläufe in der

TREF zu automatisieren bzw. den Zeitaufwand dieser Methode zu verringern. Dazu wurden sowohl für die analytische als auch für die präparative TREF unterschiedliche Systeme entwickelt. Aufbauend auf einem modifizierten Waters 150CV HT-SEC wurde von Boborodea eine automatisierte analytische TREF entwickelt.<sup>67</sup> Dabei wird die Probe auf eine mit Aluminiumoxid gepackte Säule aufgebracht und anschließend wird der Fluss durch die Säule gestoppt. Die Säule wird mit 0,5 °C/min langsam auf 35 °C abgekühlt und nach Beendigung des Abkühlvorgangs wird die Pumpe wieder angeschaltet. Durch die gleichzeitige langsame Temperaturerhöhung wird das Polymer dann eluiert. Mit dieser Methode können 5 TREF-Analysen nacheinander vermessen werden. Die Analysenzeit beträgt für eine einzelne Probe 6h. Ein etwas anderer Ansatz wird in dem kommerziellen CRYSTAF-TREF-Gerät der Firma PolymerChar (Valencia, Spanien) verwendet. In diesem analytischen TREF sind 5 Stahlbehälter mit einem Volumen von jeweils 40 ml in dem programmierbaren Ofen eines Gaschromatographen untergebracht. Die Polymerlösung wird in eine gepackte Säule überführt und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Unter langsamer Temperaturerhöhung wird das Polymer mit dem Lösungsmittel eluiert. Dabei können, wie bei der analytischen TREF von Boborodea, 5 Proben nacheinander gemessen werden. Das Kristallisationsverhalten von verschiedenen Reaktorblends aus PP und Ethylen-Butylen(EB)- bzw. Ethylen-Propylen(EP)-Copolymeren kann damit untersucht werden.<sup>68</sup>

Deutlich schnellere analytische TREF wurden zum einen von der Fa. Symyx (Santa Clara, USA)<sup>69</sup> und zum anderen von PolymerChar entwickelt.<sup>70</sup> Bei der TREF von Symyx wird die Probe in eine Säule injiziert, durch die kaltes TCB gepumpt wird. Dies führt zu einem Ausfällen der Probe auf der Säule. Durch das Zuschalten einer zweiten Pumpe, welche heißes TCB fördert, wird die Säulentemperatur stetig erhöht, so dass sich ein Temperaturgradient einstellt und die Probe eluiert. Mit dieser TREF kann die Analysenzeit auf 15 Minuten reduziert werden. Bei der von PolymerChar entwickelten Crystallization Elution Fractionation (CEF) basiert die Zeitersparnis in der Analyse auf der dynamischen Kristallisation. Bei dieser wird die Polymerprobe in unterschiedliche Kristallisationsfraktionen auf der Säule aufgetrennt. Dazu wird während des Kristallisationsschritts ein geringer

Säulendurchfluss eingestellt, so dass Polymerfraktionen mit unterschiedlicher Kristallinität an unterschiedlichen Orten auf der Säule ausfallen. Dazu muss die Flussrate der Kristallisationsrate, dem Temperaturbereich der Kristallisation und dem Säulenvolumen angepasst werden, sodass alle Fraktionen auf der Säule auskristallisieren. Dem Kristallisationsschritt folgt bei der CEF wie bei der TREF ein Elutionsschritt, bei der die Probe bei gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur eluiert wird. Mit dieser Methode lässt sich die Analysezeit auf 30 Minuten reduzieren und es können 10 Proben nacheinander automatisch vermessen werden. Erste Messungen mit dieser Methode zeigten vergleichbare Ergebnisse wie mit der analytischen TREF. Jedoch ist eine Temperaturverschiebung der Elutionstemperatur im Vergleich zur TREF sowie eine etwas geringere Trennleistung zu beobachten.<sup>70</sup>

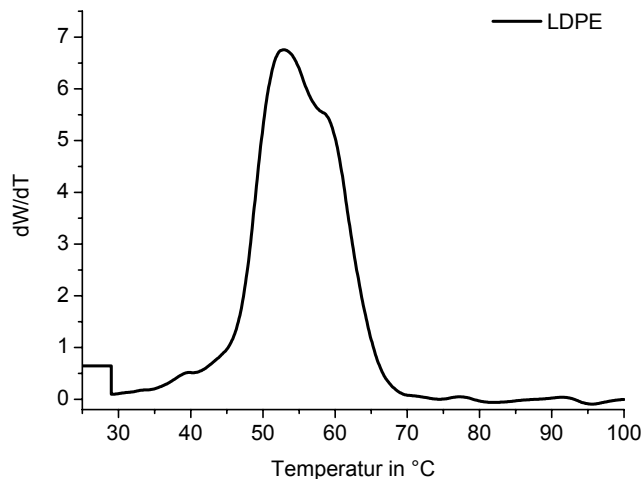
Für die präoperative TREF wurde bei der kommerziell erhältlichen PREP mc<sup>2</sup> von PolymerChar ein ähnlicher Ansatz gewählt wie bei der analytischen TREF der gleichen Firma. Jedoch werden bei der PREP mc<sup>2</sup> zwei Stahlbehälter mit jeweils 400 ml eingesetzt. Der Kristallisationsschritt findet in der Lösung ohne das ansonsten verwendete Füllmaterial statt. Bei der Elution werden die Fraktionen mit einem Stickstoffstrom aus dem Behälter geblasen. Durch eine Filterplatte wird die Gelphase im Behälter zurückgehalten. Es können bis zu 16 Fraktionen mittels eines Autosamplers gesammelt werden. Dabei können entweder 2 Proben in jeweils 8 Fraktionen oder 1 Probe in 16 unterschiedliche Fraktionen binnen 24h vollautomatisch aufgetrennt werden. Zhu et al. fraktionierten damit Reaktorblends von EB-Copolymeren und PP und untersuchten die Fraktionen anschließend mit <sup>13</sup>C-NMR.<sup>68</sup>

Um weitere Informationen über die Mikrostruktur von Polyolefinen, wie Verzweigungsgrad und Molmasse zu erzielen, können gekoppelte Techniken auf der Basis der TREF eingesetzt werden. Von diesen Techniken besitzt vor allem die TREF-SEC ein hohes Interesse. Bei dieser Technik wird die Molmassenverteilung der TREF-Fraktionen bestimmt. Dies ermöglicht eine Auftragung der Molmassenverteilung entlang der Kristallisationstemperatur bzw. der Copolymerzusammensetzung bei kleinen Comonomeranteilen (vgl. Gl. 2.4). Eine erste automatische Kopplung der SEC an die TREF wurde von Nakano und Goto entwickelt.<sup>71</sup> Dabei wird die TREF in einer separaten

Kristallisationseinheit durchgeführt und die Fraktionen kontinuierlich in eine SEC überführt. Um Diffusionseffekte, die während des Kühlprozesses außerhalb der Säule entstehen, zu vermeiden, wurde eine Kühlrate von 100 °/h gewählt. Dies beeinflusst seinerseits jedoch die Qualität der TREF-Trennung. Die Fa. PolymerChar kombinierte ein bestehendes TREF mit einem isothermen Ofen, in dem die SEC-Säulen und die unterschiedlichen Detektoren untergebracht sind.<sup>72</sup> Ähnlich wie bei dem analytischen TREF von PolymerChar kristallisiert die Probe in der TREF-Säule aus. Anschließend wird die Probe in einem diskontinuierlichen Prozess im stop-flow-Modus stufenweise eluiert und in die SEC-Säulen überführt. Während der SEC wird der Fluss in der TREF-Säule gestoppt und die Temperatur bis zur nächsten Elutionstemperatur erhöht.

### **2.1.2 Crystallization Analysis Fractionation (CRYSTAF)**

Ähnlich wie bei der TREF basiert die Trennung bei der CRYSTAF auf dem Kristallisationsverhalten von Polymerketten unterschiedlicher Mikrostruktur aus einer Lösung (vgl. 2.1). Im Gegensatz zur TREF mit einem Kristallisations- und einem Elutionsschritt, wird bei der CRYSTAF zur Charakterisierung der Proben nur der Kristallisationsschritt verwendet.<sup>73,74</sup> Dazu wird die Polymerprobe in einem guten Lösungsmittel wie TCB, ODCB oder Tetrachlorethan gelöst und durch langsames Abkühlen der Lösung werden Teile der Probe auskristallisiert. Dabei wird die Probe in unterschiedliche Kristallisationsbereiche fraktioniert. Als erstes fallen die hochkristallinen Bereiche (geringster Verzweigungsgrad) aus. Nach diesen Fraktionen kristallisieren Fraktionen mit einem etwas höheren Verzweigungsgrad. Amorphe Fraktionen (hoher Verzweigungsgrad), welche bei Raumtemperatur gelöst bleiben, können mit dieser Methode nicht weiter fraktioniert werden. Während des Kristallisationsprozesses wird mittels eines IR-Detektors die Konzentration der Lösung gemessen. Aus der ersten Ableitung der Konzentrationskurve der Polymerlösung über die Temperatur wird die CRYSTAF-Kurve erhalten (vgl. Abb. 2.2).



**Abb. 2.2: CRYSTAF-Kurve eines LDPE (Hochdruckverfahren)**

Mittels CRYSTAF können Mikrostruktureffekte in Polyolefinen untersucht werden. So kann für das in Abb. 2.2 untersuchte LDPE ein Kristallisationspeak mit einer Schulter zwischen 70 und 40 °C gemessen werden. Dies lässt auf eine breite Verteilung der Verzweigungen im Polymeren schließen. Als zusätzliche Information kann der amorphe Anteil der Probe bestimmt werden. Dabei handelt es sich um den Anteil der Polymerprobe, welcher bei 30 °C noch nicht auskristallisiert ist (siehe Abb. 2.2).

Kurzkettenverzweigungsverteilungen in LLDPE<sup>23,75,76</sup> aber auch stereochemisch unterschiedliche Blends<sup>77</sup> aus isotaktischem, syndiotaktischem und ataktischem PP wurden mittels der CRYSTAF untersucht. Aber auch erste Untersuchungen zur Charakterisierung von Ethylen-Copolymeren mit dem polaren Comonomeren Methylmethacrylat (MMA) wurden von unserer Gruppe durchgeführt.<sup>32</sup> Experimentelle Abhängigkeiten der CRYSTAF-Kurve von der Kristallisationsrate und Cokristallisationseffekte wurde von Soares und Anantawaraskul<sup>78</sup> in einem Übersichtartikel beschrieben. CRYSTAF zeigte sich sowohl im akademischen als auch im industriellen Umfeld als eine robuste und schnelle Methode zur Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens von Polyolefinen. Auf Grund der Möglichkeit, 5 Proben gleichzeitig innerhalb von 24 h zu analysieren, stellt die CRYSTAF eine interessante Alternative zur klassischen TREF dar. Bei Vergleichsmessungen mit CRYSTAF und TREF konnten vergleichbare Ergebnisse erzielt werden.<sup>23,60,79</sup> Jedoch wurden unterschiedliche

Kristallisationstemperaturen bei der Kristallisation im CRYSTAF-Experiment im Vergleich zur Elutionstemperatur beim TREF-Experiment beobachtet. Dies wird in der Literatur als „supercooling effect“ beschrieben. Typischerweise ist die Elutionstemperatur in der TREF höher als die Kristallisationstemperatur der CRYSTAF.

## 2.2 Flüssigchromatographische Verfahren

Flüssigchromatographische Verfahren sind innerhalb der Polymeranalytik etablierte Methoden zur selektiven Trennung von komplexen Proben in ihre Bestandteile. Dabei beruht die Trennung auf den unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der Probenbestandteile zwischen der stationären und mobilen Phase eines chromatographischen Systems. Dies lässt sich in allgemeiner Form durch folgende Gleichungen darstellen:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_D \quad (\text{Gl. 2.5})$$

$$K_D = \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Der Verteilungskoeffizient  $K_D$  beschreibt das Verhältnis der Solutkonzentrationen in der stationären und in der mobilen Phase. Dieser ist dann direkt mit der freien Gibbs-Energie ( $\Delta G$ ) über die Gleichung 2.5 verknüpft. Diese selbst setzt sich aus einem Entropie- ( $\Delta S$ ) und einem Enthalpieterm ( $\Delta H$ ) zusammen. Abhängig von der Auswahl an stationären und mobilen Phasen und der Temperatur können verschiedene chromatographische Modi unterschieden werden:

- die durch Entropie gesteuerte Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatography, SEC)
- die auf enthalpischen Effekten beruhende Adsorptionschromatographie (liquid adsorption chromatography, LAC)
- die Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption (liquid chromatography at critical conditions, LC-CC)

### 2.2.1 HT-Größenausschlußchromatographie

Zur Ermittlung der Molmassenverteilung von Polymeren wird standardmäßig die Größenausschlußchromatographie (SEC) eingesetzt. Die Polymermoleküle werden dabei nach dem hydrodynamischen Volumen in verdünnter Lösung getrennt. Unter idealisierten Bedingungen werden enthalpische Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und den Makromolekülen eliminiert ( $\Delta H=0$ ), so dass sich die Gleichung 2.6 folgendermaßen vereinfacht:

$$K_{SEC} = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Die Trennung erfolgt durch Diffusion der Makromoleküle in die Poren der stationären Phase. Dabei wird eine Konformationsänderung der Makromoleküle und somit eine Änderung der Entropie hervorgerufen. Der Trennbereich wird vom Porenvolumen der stationären Phase ( $V_p$ ) bestimmt und liegt zwischen der totalen Permeation und der Ausschlußgrenze. Im Fall der totalen Permeation können die Makromoleküle in alle Poren ohne Konformationsänderung eindringen und erfahren dabei keine Entropieänderung ( $K_{SEC} = 1$ ). Im anderen Extremfall sind die Makromoleküle so groß, dass sie in die zur Verfügung stehenden Poren auch nicht durch eine Konformationsänderung hineindiffundieren können ( $K_{SEC} = 0$ ). Somit ergeben sich für  $K_{SEC}$  Werte zwischen 0 und 1. Für das Retentionsvolumen ( $V_R$ ) ergibt sich nun folgender Zusammenhang:

$$V_R = V_0 + K_{SEC} V_p \quad (\text{Gl. 2.8})$$

$V_0$  ist hier das Zwischenkornvolumen der stationären Phase.

Zur Bestimmung der Molmasse kann der Zusammenhang zwischen dem experimentell bestimmten Retentionsvolumen  $V_R$  und der Molmasse verwendet werden. Durch die Korrelation des Elutionsvolumens zur Molmasse kann eine Kalibration durchgeführt werden. Für diese Kalibration stehen oft kommerzielle, engverteilte Polymerstandards zur Verfügung. Durch die ermittelten Kalibrationskurven können die gemessenen Elutionszeiten einer Probe einer Molmasse zugeordnet werden. Da die Trennung in der SEC nach dem hydrodynamischen Volumen stattfindet, welches je nach chemischer Struktur und Architektur mit unterschiedlichen Molmassen korrelieren kann, gilt die Kalibration strenggenommen nur für

Polymerproben mit der gleichen Struktur wie die der Kalibration zugrundeliegenden Polymerstandards. Somit muss für jeden Polymertyp eine substanzspezifische Kalibration durchgeführt werden.

Eine andere Methode stellt die universelle Kalibration nach Benoit et al. dar. Damit können Kalibrationskurven unterschiedlicher Polymere ineinander umgerechnet werden.<sup>80</sup> Durch die direkte Proportionalität des Produktes aus der Molmasse und der intrinsischen Viskosität ( $\eta$ ) zum hydrodynamischen Volumen ( $V_H$ ) postuliert Benoit, dass die SEC streng nach  $V_H$  trennt. Dadurch ergibt sich bei gleichem  $V_R$  folgender Zusammenhang:

$$V_H = [\eta]M \quad (\text{Gl. 2.9})$$

$$[\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2 \text{ mit } V_{H1} = V_{H2} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Für unbekannte Polymere kann über die universelle Kalibration die Molmasse  $M_2$  bestimmt werden. Somit kann  $M_2$  über die Gleichung 2.10 berechnet werden, wenn  $M_1$  eines bekannten Polymers bekannt ist. Die benötigten intrinsischen Viskositäten  $[\eta]_1$  eines bekannten Polymeren und  $[\eta]_2$  eines unbekanntes Polymeren können mittels Kopplung der SEC an ein online-Viskosimeter bestimmt werden. Falls kein Viskosimeter zur Verfügung steht, können die gesuchten intrinsischen Viskositäten über die Mark-Houwink Beziehung ermittelt werden.

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Die benötigten Parameter  $K$  und  $\alpha$  sind für viele Polymere aus der Literatur zu entnehmen.<sup>81</sup>

Die SEC von Polyolefinen und deren Copolymeren wird in der Regel bei erhöhten Temperaturen und mit chlorierten Lösungsmitteln wie ortho-Dichlorbenzol (ODCB) oder Trichlorbenzol (TCB) durchgeführt, wobei TCB das häufiger verwendete Lösungsmittel ist.<sup>82</sup> TCB ist bei erhöhten Temperaturen nicht brennbar und ist mit dem als stationäre Phase verwendetem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer (SDV) verträglich.<sup>83</sup> Auf Grund der typischen Lösetemperaturen von mindestens 130 °C benötigt die Hochtemperatur (HT)-SEC spezielle Chromatographen, bei denen alle Bauteile, die mit der Polymerprobe in Berührung kommen (z.B. Injektor, chromatographische Säulen, Detektoren), auf 130 °C temperiert sind. Dies vermeidet ein unkontrolliertes Auskristallisieren der Probe. An Hand der

Molmassenverteilung können eventuell schon erste Schlüsse auf die Synthesebedingungen (Reaktionsführung, eingesetzter Katalysator) gemacht werden. Gabriel et al. konnten für bestimmte PE aus den Molmassenverteilungen mechanische Eigenschaften wie z.B. die Fließigenschaften des Polymeren ableiten.<sup>84</sup>

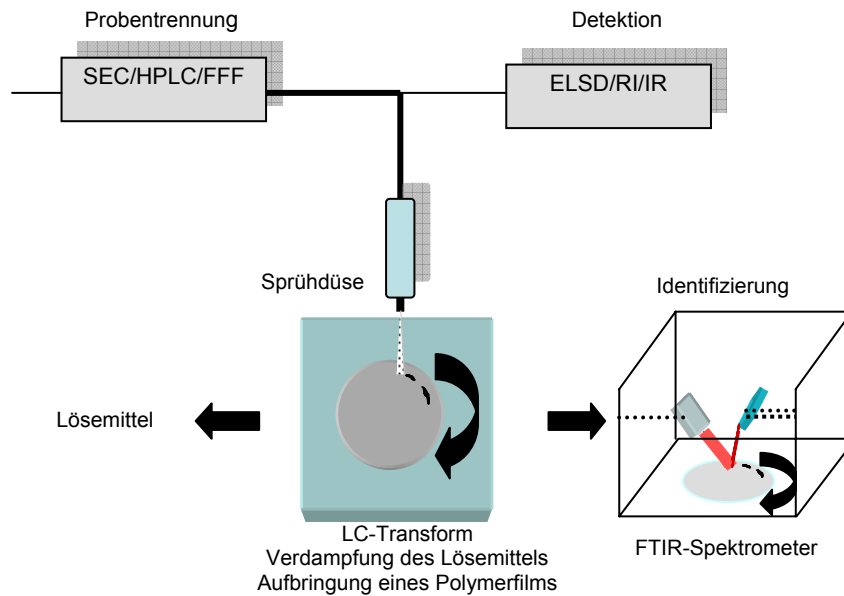
In der Regel werden als Detektoren in der SEC Konzentrationsdetektoren verwendet, wie der HT-Brechungsindex-Detektor (*refractive index detector*, RI) oder der HT-Infrarotdetektor (*infrared detector*, IR). Dabei benutzt der IR-Detektor einen konstanten Wellenlängenbereich. Aus der polymerspezifischen Kalibration des chromatographischen Systems lassen sich dann die Molmassenverteilung sowie die zahlen- und die gewichtsmittlere Molmasse bestimmen. Dies kann auch mit molmassensensitiven Detektoren wie z.B. einem Mehrwinkellaserlichtstreuer (MALLS) oder einem Viskosimeter erfolgen.<sup>85,86</sup> Die Lichtstreuung liefert darüber hinaus noch Informationen über den Trägheitsradius (radius of gyration,  $R_g$ ). Mittels der Viskosimetrie kann die intrinsische Viskosität ( $\eta$ ) sowie deren Verteilung über das Elutionsvolumen bestimmt werden. Yu et al. konnten mit der Dreifachdetektion von MALLS, RI-Detektor und Viskosimeter die Langkettenverzweigung und deren Verteilung in Polyethylen untersuchen.<sup>86</sup> Auch EVA-Copolymere wurden mit der SEC und einem MALS-Detektor auf Langkettenverzweigungen entlang der Molmasse untersucht.<sup>85</sup>

Weitere Informationen über die chemische Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen lässt sich durch Verknüpfung der SEC mit spektroskopischen Techniken wie FTIR und NMR erreichen. Die Kopplung von chromatographischer Trennung und FTIR-Spektroskopie ist ein bewährtes Prinzip in der Polymeranalytik.<sup>87,88,89</sup> Diese kann entweder offline oder online erfolgen. Eine online-Messung ist durch die Verwendung einer Hochtemperatur-Flusszelle möglich.<sup>91,90</sup> Dazu ist es notwendig, dass der Eluent in dem zu betrachtenden spektralen Wellenlängenbereich keine oder kaum Absorption (spektrales Fenster) aufweist. Für EVA- bzw. EMA- und EBA-Copolymere soll das verwendete Eluat im Wellenzahlbereich der C-H Streckenschwingungen zwischen  $2700-3000\text{ cm}^{-1}$  und der Valenzschwingung der Carbonylbande zwischen  $1630-1800\text{ cm}^{-1}$  ein spektrales Fenster

aufweisen. DesLauriers et al. haben mit dieser Methode die Kurzkettenverzweigung in Ethylen-1-Buten- und Ethylen-1-Hexen-Copolymeren untersucht.<sup>91</sup> Dabei wurden geeignete Absorptionsbanden im Bereich von 2700 – 3000 cm<sup>-1</sup> ausgewertet.

Eine weitere Strategie der Bestimmung der Copolymerzusammensetzung über die Molmasse wird mit dem IR 5 Detektor der Firma PolymerChar verfolgt. Dabei können mit dieser FTIR-Messung simultan mehrere Wellenzahlbereiche gemessen werden. Somit können durch die Auswertung der Peakflächenverhältnisse der CH<sub>3</sub>- zu der CH<sub>2</sub>-Gruppe Informationen über die Verteilung von Kurzkettenverzweigungen in LLDPE über die Molmasse erhalten werden.<sup>92</sup> Die Bestimmung der Copolymerzusammensetzung über die Molmasse sollte auch für EVA-Copolymere durch die Auswertung der Peakflächenverhältnisse der CH<sub>2</sub>- und der C=O-Gruppe denkbar sein.

Eine andere Möglichkeit der Kopplung von SEC und FTIR ist die Verwendung eines Interfaces. Bei diesem wird das Eluat online auf eine rotierende Germaniumscheibe aufgetragen. Das Lösungsmittel wird dabei kontinuierlich im Vakuum verdampft. Die Elutionszeit aus der chromatographischen Trennung wird über die Rotationsgeschwindigkeit des chromatographischen Trägers gespeichert und die aufgetragene Probenmenge spiegelt den Konzentrationsverlauf des chromatographischen Laufs wider. Nach dem Auftragen des chromatographischen Laufes wird der Probenträger mit derselben Rotationsgeschwindigkeit in einem IR-Spektrometer abgerastert. Dabei trifft der IR-Strahl zuerst auf die Polymerprobe, wird dann an einer Aluminiumschicht an der Unterseite der Germaniumscheibe reflektiert und durchstrahlt die Probe erneut. Aufgrund der guten IR-Transparenz von Germanium im Bereich von 450 – 6000 cm<sup>-1</sup> wird an jedem beliebigen Punkt des chromatographischen Laufs ein IR-Spektrum im gesamten Wellenzahlbereich zwischen 400 und 4000 cm<sup>-1</sup> erhalten.<sup>93,94,95</sup> Abb. 2.3 zeigt die prinzipielle Arbeitsweise des LC-Transform.



**Abb. 2.3: Schema der SEC-FTIR-Kopplung nach dem LC-Transform-Prinzip.**

Ein weiterer Vorteil dieser Methode liegt in der Verwendung von mobilen Phasen, welche durch die Eigenabsorption im IR-Bereich eine Detektion des Analyten verhindern würden. Mittels dieser Technik wurde die Comonomerzusammensetzung von LLDPE<sup>96,97,98</sup>, Ethylen-Methylmethacrylat<sup>32</sup> und Ethylen-Styrol-Copolymeren<sup>99</sup> als Funktion der Molmasse ermittelt. Aber auch Mikrostruktureffekte bei Polypropylen und bei Propylen-1-Penten-Copolymeren<sup>100</sup>, ungesättigte Endgruppen bei PE<sup>101</sup> und Informationen über die Verteilung von Abbauprodukten von Polypropylen während des oxidativen Abbaus<sup>102</sup> wurden über die Molmasse untersucht.

## 2.2.2 HT-Adsorptionschromatographie

Im Gegensatz zur SEC erfolgt die Trennung der Makromoleküle hier durch enthalpische Wechselwirkungen der Polymere mit den aktiven Zentren der stationären Phase. Im Idealfall spielen entropische Effekte keine Rolle, so dass  $\Delta S = 0$  ist. Somit vereinfacht sich Gleichung 2.6 zu:

$$K_{LAC} = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Bei Verwendung eines thermodynamisch schlechten Lösungsmittels als Eluent, werden Wechselwirkungen zwischen den Polymermolekülen und den aktiven Zentren der stationären Phase gefördert. Thermodynamisch gute

Lösungsmittel verhindern ihrerseits jedoch die Wechselwirkung des Polymeren mit den aktiven Zentren der stationären Phase. Somit verhindern sie eine Adsorption und fördern dabei die Desorption der adsorbierten Moleküle.  $\Delta H$  ist dabei negativ. In der Adsorptionschromatographie ergeben sich Werte für den Verteilungskoeffizienten von  $K_{LAC} > 1$ . Für das Elutionsvolumen  $V_R$  ergibt sich dann:

$$V_R = V_0 + K_{LAC}(V_p + V_{Stat}) \quad (\text{Gl. 2.13})$$

$V_p$  steht hierbei für das Porenvolumen,  $V_0$  für das Zwischenkornvolumen und  $V_{Stat}$  für das zur Trennung zugängliche Volumen der stationären Phase.

Moleküle mit einer höheren Molmasse werden stärker an der stationären Phase adsorbiert als Moleküle mit einer geringeren Molmasse, was durch eine erhöhte Anzahl an wechselwirkungsaktiven Sequenzen erklärt werden kann. Glöckner beschrieb diesen Effekt als *multiple attachment* Mechanismus.<sup>103</sup> Bei einer großen Anzahl an Wiederholungseinheiten kann die Adsorption der Makromoleküle an der stationären Phase sehr stark sein, so dass für eine Elution entweder sehr lange Elutionszeiten benötigt werden bzw. diese im Extremfall nicht möglich ist. In diesem Falle werden Gradienten zur Elution des Polymeren eingesetzt. Dazu wird ein thermodynamisch gutes Lösungsmittel verwendet, dessen Anteil während des chromatographischen Laufes erhöht wird. Durch geeignete Auswahl der stationären Phase, des Eluenten und der Temperatur können mit der Gradientenmethode statistische Copolymere, Polymerblends und Blockcopolymere getrennt werden.

Zwischen den idealen SEC- und LAC-Bedingungen gibt es einen engen Bereich, in dem sich entropische und enthalpische Wechselwirkungen aufheben. Somit wird Gleichung 2.6 folgendermaßen vereinfacht:

$$K_D = \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right) \text{ mit } \frac{\Delta S}{R} = \frac{\Delta H}{RT} \rightarrow K_D = 1 \quad (\text{Gl. 2.14})$$

Dieser Zustand wird in der Chromatographie als kritischer Bereich der Adsorption bezeichnet (LC-CC). Unter diesen Bedingungen eluieren Polymere mit gleicher Chemie unabhängig von ihrer Molmasse bei gleichem Elutionsvolumen. Dieser chromatographische Modus wird hauptsächlich zur Trennung von Polymerblends und als analytische Methode zur Charakterisierung von Blockcopolymeren benutzt.

Ähnlich wie bei der HT-SEC benötigt die HT-Wechselwirkungschromatographie Apparaturen, bei denen alle mit der Probe in Verbindung kommenden Bereiche auf mindestens 130 °C temperiert sein müssen (vgl. 2.2.1). Innerhalb der Doktorarbeit von L.-C. Heinz wurde der Hochtemperatur-Chromatograph PL-XT-220 (Polymer Laboratories Ltd, Church Stretton, England) entwickelt, mit dem es möglich ist, Lösungsmittelgemische und Lösungsmittelgradienten bei Temperaturen über 100 °C anzuwenden.<sup>30,104</sup> Standardmäßig wurde als Detektor ein modifizierter verdampfender Lichtstredetektor (ELSD *evaporative light scattering detector*) eingesetzt. Mit diesem System konnten erste chromatographische Trennungen bei Temperaturen über 130 °C durchgeführt werden. So konnten Ethylen-Styrol-Copolymere<sup>31</sup> sowie Blends aus PE und PP<sup>33</sup> mit der Hochtemperatur Gradienten-Chromatographie getrennt werden. Aber auch die Chromatographie unter kritischen Bedingungen (LC-CC) für Polystyrol bei 140 °C im System Decalin/Cyclohexanon/Silikagel wurde verwendet, um Blends aus PE und PS zu trennen und Blockcopolymeren aus Ethylen und Styrol zu charakterisieren. Des Weiteren wurden kritische Bedingungen für PMMA bei 140 °C zur Analyse von Copolymeren aus Ethylen und MMA verwendet.<sup>32</sup>

### **3 Screening geeigneter stationärer und mobiler Phasen**

In einem ersten Schritt war es notwendig, stationäre Phasen auf ihre Stabilität bei Temperaturen von bis zu 140 °C und bei gleichzeitiger Verwendung von chlorierten Lösemitteln wie z.B. TCB zu testen. Des Weiteren war es zur Entwicklung von geeigneten chromatographischen Bedingungen für die Trennung von Copolymeren des Ethylens mit polaren Comonomeren wichtig, verschiedene Lösungsmittel in Bezug auf ihre Lösekraft für unterschiedliche Homopolymere zu untersuchen.

#### **3.1 Untersuchungen zur Löslichkeit der Homopolymere Polyethylen und Polyvinylacetat**

Um geeignete mobile Phasen für die chromatographische Auftrennung der Copolymere zu identifizieren, wurden die Trübungstemperaturen für die beiden Homopolymere PVAc und PE in unterschiedlichen potentiellen Lösungsmitteln ermittelt (Tab. 3.1 und 3.2). Zur Messung des Trübungspunktes wird das Polymer in dem zu untersuchenden Lösungsmittel (1 mg/ml Polymer im Lösungsmittel) durch Erhitzen gelöst und die Lichtdurchlässigkeit der Polymerlösung mit einer Photodiode gemessen. Nach vollständigem Lösen des Polymeren wird die Lösung abgekühlt und dabei die Transparenz gegen die Temperatur gemessen. Beim Erreichen der Trübungstemperatur kommt es zu einem plötzlichen Abfall der Transparenz der Lösung. Die Trübungstemperatur wird dann durch Extrapolation der Trübungskurve erhalten. In der Tab. 3.1 sind die Ergebnisse von Löslichkeitstests für PVAc zusammengefasst. Macko et al. konnten mit Hilfe dieser Methode eine Vielzahl von Lösemitteln für die Polyolefine PE und PP bestimmen.<sup>105</sup> Dabei konnten die in dieser Arbeit verwendeten Lösemittel TCB, Decalin, Cyclohexanon, Dibenzylether und n-Decanol als Lösemittel für PE identifiziert werden. Die weiteren Ergebnisse dieser Screeningtests sind in der Tab. 3.2 zusammengefasst.

**Tab. 3.1: Löslichkeit von PVAc ( $M_w$  170 kg/mol)**

<b>Lösungsmittel</b>	<b>Bemerkungen</b>
Cyclohexanon	löslich bei Raumtemperatur
Dimethylformamid	löslich bei Raumtemperatur
Dibenzylether	löslich bei Raumtemperatur
Diphenylmethan	löslich bei Raumtemperatur
Xylol	löslich bei Raumtemperatur
Dimethylsulfoxid	löslich bei Raumtemperatur
Di-iso-butylketon	löslich bei Raumtemperatur (über Nacht)
Diethylenglykolmonomethylether	löslich bei Raumtemperatur (über Nacht)
Ethylenglykolmonopropylether	löslich bei Raumtemperatur (über Nacht)
TCB	löslich bei Raumtemperatur (über Nacht)
ODCB	löslich bei Raumtemperatur (über Nacht)
Diethylenglykolmonobutylether	löslich bei Raumtemperatur (über Nacht)
Diphenylether	löslich bei höheren Temperaturen (50-70 °C)
Ethylenglykolmonobutylether	34.9 °C (Trübungstemperatur)
Diethylenglykolmonobutylether	löslich bei Raumtemperatur (über Nacht)
1-Decanol	unlöslich bei 130 °C
2-Hexyl-decanol	unlöslich bei 130 °C
Decahydronaphthalin (Decalin)	unlöslich bei 130 °C

**Tab. 3.2: Löslichkeit von PE ( $M_w$  260 kg/mol)**

<b>Lösungsmittel</b>	<b>Trübungstemperatur (<math>T_t</math>) und Löslichkeit</b>
1,1,2,2-Tetrachlorethylen	löslich ( $T_t = 73 \text{ °C}$ )
Xylol	löslich ( $T_t = 84,5 \text{ °C}$ )
Decahydronaphthalin (Decalin)	löslich ( $T_t = 86,6 \text{ °C}$ )
ODCB	löslich ( $T_t = 87 \text{ °C}$ )
TCB	löslich ( $T_t = 88 \text{ °C}$ )
2-Hexyl-decanol	löslich ( $T_t = 112,5 \text{ °C}$ )
Di-iso-butylketon	löslich ( $T_t = 116 \text{ °C}$ )
Diphenylmethan	löslich ( $T_t = 131,2 \text{ °C}$ )
Cyclohexanon	löslich ( $T_t = 132,6 \text{ °C}$ )
1-Decanol	löslich ( $T_t = 138 \text{ °C}$ )
Dibenzylether	löslich ( $T_t = 154,8 \text{ °C}$ )
Ethylenglykolmonopropylether	unlöslich bei $130 \text{ °C}$
Ethylenglykolmonobutylether	unlöslich bei $130 \text{ °C}$
Diethylenglykolmonobutylether	unlöslich bei $130 \text{ °C}$

Tab. 3.1 und 3.2 zeigen, dass sich die Löslichkeiten der Polymere stark unterscheiden. So sind Decahydronaphthalin, 2-Hexyl-decanol und 1-Decanol selektive Lösungsmittel für PE während Diethylenglykolmonomethylether (DEGMME) und Ethylenglykolmonopropylether (EGMPPrE) selektive Lösungsmittel für PVAc sind. Auf der Basis der in Tab. 3.1 und 3.2 dargestellten Ergebnisse wurden binäre Kombinationen von zwei Lösungsmitteln sowie von Lösungsmittel und Nichtlöser ausgewählt und als mobile Phasen für eine chromatographische Trennung von EVA-, EMA- und EBA-Copolymeren getestet.

## 3.2 Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von EVA-Copolymeren an verschiedenen stationären Phasen

Im Rahmen der Doktorarbeit von Heinz<sup>104</sup> und den Arbeiten von Macko et al.<sup>106,107,108</sup> zeigten sich unmodifizierte Silikagele und Zeolithe als stabile stationäre Phasen für die HT-HPLC. Diese Materialien sind auch bei erhöhten Temperaturen von bis zu 160 °C und dem Einsatz von chlorierten Lösemitteln wie TCB, ODCB stabil.

### 3.2.1 Einsatz von Zeolithen als stationäre Phasen

Zeolithe stellen als kristalline Alumosilikate eine besonders interessante und völlig neuartige stationäre Phase in der Flüssigchromatographie dar. Im Gegensatz zu Silikagel besitzen sie Poren mit präzise definierter Geometrie und sind durch das Mengenverhältnis von Aluminium zu Silizium gekennzeichnet (Abb. 3.1). Letzteres wiederum beeinflusst die Porenstruktur und die Polarität der Oberfläche.

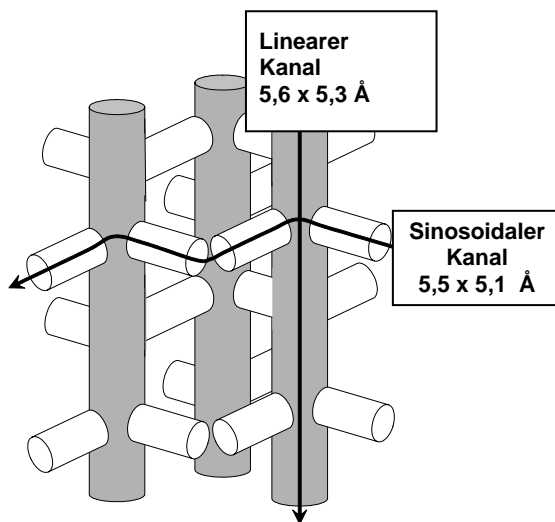


Abb. 3.1: Struktur von Zeolith SH 300<sup>108</sup>

Die Polarität der Oberfläche von Zeolithen kann in weiten Grenzen entweder bereits während der Synthese oder durch anschließende Dealuminierung variiert werden. Eine große Zahl von Zeolithen ist kommerziell erhältlich und wird industriell für unterschiedliche Trennprozesse eingesetzt.<sup>109</sup> Diese

reichen von der Lösungsmitteltrocknung bis zur adsorptiven Entfernung organischer Verunreinigungen aus der Abluft. Bei einer erfolgreichen Verwendung als stationäre Phasen bieten Zeolithe gegenüber modifizierten Kieselgelen den Vorteil einer größeren Temperaturstabilität, so dass eine längere Lebensdauer bei erhöhten Temperaturen zu erwarten ist. Darüber hinaus sollten Zeolithe deutlich preisgünstiger sein als die gegenwärtig vielfach verwendeten Kieselgele. Erste Vorversuche haben gezeigt, dass es möglich ist, PE, PP und verzweigtes PE aus Decalin, 1,2,4-Trichlorbenzol oder Diphenylether bei 140 °C zu adsorbieren.<sup>108,110</sup> Dies lässt erwarten, dass Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung von EVA-Copolymeren eine selektive Adsorption verursachen können. Deshalb wurde das Adsorptionsverhalten des Homopolymeren (PVAc) und verschiedener Copolymeren untersucht. Bei diesen Untersuchungen stellte sich heraus, dass PVAc (170 kg/mol) am Zeolithen CBV-780 aus TCB bei 140 °C vollständig zurückgehalten wird und durch polare Lösungsmittel (Cyclohexanon, Cyclohexanol, Diphenylether, n-Decanol) nicht mehr von der Säule eluiert werden kann. Gleichermaßen gelang es nicht, Copolymere mit einem VA-Gehalt > 5 Gew.-% mittels polarer Lösungsmittel nach erfolgter Adsorption wieder vom Zeolithen zu eluieren. Lediglich das Copolymer mit einem VA-Gehalt von 5 Gew.-% eluierte teilweise. Somit konnte keine Abhängigkeit des Retentionsverhaltens vom VA-Gehalt festgestellt werden. Es scheint, dass in diesem System VA sehr stark adsorbiert. Hier kommt es wahrscheinlich zu einer starken Retention der Makromoleküle in den engen Poren der Zeolithe. Ähnliche Resultate wurden mit dem System Zeolith CP814E – TCB erhalten. Während der Messung wurde ein hoher Druckanstieg beobachtet, der zum Abbruch der Messung führte. Als weitere potentielle stationäre Phasen wurden Silikalite untersucht. Hier eluiert lineares PE bei 140 °C vollständig in TCB,<sup>36</sup> während PVAc 170 kg/mol partiell adsorbiert wird. Diese partielle Adsorption erfolgt offensichtlich langsam, da auch nach mehrmaligem Injizieren von PVAc kein konstanter Wert der Peaksignale von PVAc erreicht wird. Daher ist dieses System für eine reproduzierbare chromatographische Untersuchung nicht geeignet. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Gegensatz zu PE, PP und verzweigtem PE bei Verwendung von Zeolithen keine Bedingungen

gefunden werden konnten, die eine chromatographische Trennung von EVA-Copolymeren nach der Zusammensetzung erlauben. Aus diesem Grund wurde für die weiteren Untersuchungen auf Kieselgele zurückgegriffen, die in der Wechselwirkungschromatographie von Polymeren bei Raumtemperatur vielfach verwendet werden.

### **3.2.2 Einsatz von unmodifizierten Kieselgelen als stationäre Phasen**

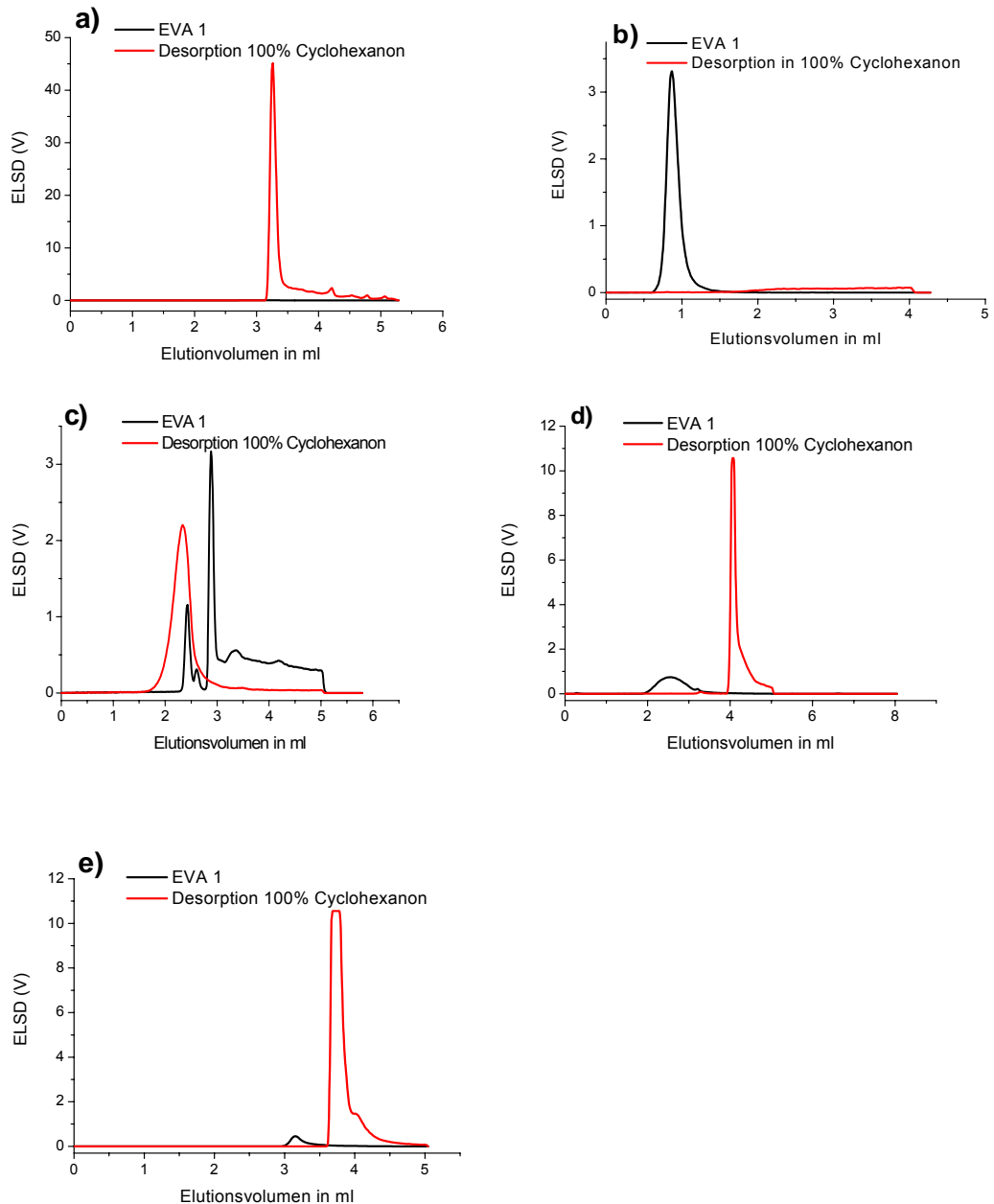
Kieselgele besitzen eine polare Oberfläche und sind in der Wechselwirkungschromatographie als stationäre Phasen weit verbreitet. Die Polarität der Oberfläche kann beispielsweise durch Substitution gezielt eingestellt werden, so dass die Wechselwirkungen zwischen der Probe und der stationären Phase gezielt gesteuert werden können. Unmodifizierte Kieselgele sind bei Temperaturen zwischen 100 – 200 °C chemisch und mechanisch stabil und erscheinen daher geeignet für die Adsorption von polaren Molekülen bei hohen Temperaturen. Die mobile Phase sollte zum einen das Polymer lösen und zum anderen sollte die Polarität so gewählt werden, dass eine Adsorption an der stationären Phase möglich ist. Prinzipiell zeigte sich für PVAc eine Adsorption an unmodifiziertem Silicagel aus TCB. Ähnliches konnte auch für EVA-Copolymere mit einem Vinylacetatgehalt > 12 Gew.-% mit TCB als mobiler Phase und Nucleosil 500<sup>Á</sup> als stationärer Phase beobachtet werden. In dem verwendeten System werden EVA-Copolymere auf der Säule vollständig zurückgehalten. Die Polymere werden durch Adsorption und nicht durch Ausfällung in der Säule zurückgehalten, da beide verwendeten Flüssigkeiten Lösungsmittel sowohl für PE als auch für PVAc sind. Eine Desorption der EVA-Copolymere gelingt durch Spülen der Säule mit einem polaren Lösungsmittel z.B. Cyclohexanon. Bei EVA-Copolymeren mit einem VA-Gehalt unter 12 Gew.-%, insbesondere bei dem EVA-Copolymer mit 5 Gew.-% VA, wird eine Elution im SEC-Modus beobachtet. Hier tritt keine Adsorption des Copolymeren auf. Dies bedeutet, dass zur Adsorption von Copolymeren mit geringeren Vinylacetatgehalten andere mobile und stationäre Phasen getestet werden müssen.

Decalin besitzt eine geringere Polarität als TCB. Daher kann erwartet werden, dass aus Decalin eine stärkere Retention der VA-Gruppen an der polaren stationären Phase auftritt. Jedoch ist in diesem Zusammenhang

anzumerken, dass EVA-Copolymere mit einem VA-Anteil von mehr als 80 Gew.-% in Decalin nicht mehr löslich sind. Weiterhin ist bekannt, dass die Konzentration von Silanol-Gruppen an der Oberfläche von Kieselgel stark variieren kann, was wiederum die Fähigkeit, polare Gruppen zu adsorbieren, stark beeinflusst. Um eine mögliche Adsorption von EVA-Copolymeren mit einem VA-Gehalt von 5 Gew.-% aus Decalin zu untersuchen, wurden folgende mit unterschiedlichen Sorbentien gepackte Säulen getestet:

- Nucleosil 500, Partikeldurchmesser 5 µm
- Perfectsil 300, Partikeldurchmesser 5 µm
- Polygosil 1000, Partikeldurchmesser 7 µm
- LiChrosorb 100, gebrochene Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 5 µm
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In Abb. 3.2 ist die Überlagerung der Elugramme eines EVA-Copolymeren mit 5 Gew.-% VA (EVA 1) in Decalin an der jeweiligen stationären Phase mit dem Elogramm, welches durch Elution des adsorbierten Copolymeren mit 100 Vol.-% Cyclohexanon erhalten wird, überlagert.



**Abb. 3.2:** Überlagerung der Elugramme von EVA 1 (5 % VA-Gehalt) mit der jeweiligen Säule und nach Desorption des EVA 1 mit Cyclohexanon. Stationäre Phase: a) Perfectsil 300 (250 x 4,6 mm i.D.) b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – gepackte Säule (50 x 4,6 mm i.D.) c) LiChrosorb 100 (250 x 4,6 mm i.D.) d) Nucleosil 500 (250 x 4,6 mm i.D.) e) Polygosil 1000 (250 x 4,6 mm i.D.). Mobile Phase: Decalin. Flussrate: 1 ml/min. Injektionsvolumen: 50 µl. Probelösemittel: Decalin. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD.

Wie in Abb. 3.2 gezeigt, adsorbiert die Säule Perfectsil die Probe EVA 1 (5 % VA) am besten, gefolgt von der Säule Polygosil. Dagegen wird die gleiche Probe in einer mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gepackten Säule nicht adsorbiert.

### 3.3 Fazit

Durch geeignetes Screening von Lösungsmitteln und stationären Phasen konnten geeignete Lösungsmittelpaare zur Adsorption/Desorption sowie stationäre Phasen identifiziert werden.

Durch Trübungsmessungen konnten Lösungsmittel gefunden werden, die beide Homopolymere PE und PVAc lösen wie z.B. TCB, ODCB und Cyclohexanon. Aber auch selektive Lösungsmittel für die jeweiligen Homopolymere konnten ermittelt werden wie z.B. EGMBE für PVAc bzw. Decalin für PE.

Für Zeolithe wurden im Gegensatz zu PE, PP und verzweigtem PE keine Bedingungen gefunden, die eine chromatographische Trennung von EVA-Copolymeren nach der Zusammensetzung erlauben. Aus diesem Grund wurde auf unmodifiziertes Kieselgel als stationäre Phase zurückgegriffen, welches auf Grund seiner polaren Oberfläche Wechselwirkungen mit den VA-Einheiten eingeht. Somit ist diese stationäre Phase prädestiniert zur selektiven Adsorption von EVA-Copolymeren nach der chemischen Zusammensetzung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen unmodifizierte Kieselgele die besten Trenneigenschaften aufwiesen. Deshalb wurden für die nachfolgenden Trennungen und Charakterisierungen von EVA-Copolymeren folgende chromatographische Systeme ausgewählt:

- Stationäre Phase: Nucleosil 500, Partikeldurchmesser 5 µm  
Mobile Phase: Gradient TCB / Cyclohexanon
- Stationäre Phase: Perfectsil 300, Partikeldurchmesser 5 µm  
Mobile Phase: Gradient Decalin / Cyclohexanon

## 4 Wechselwirkungschromatographie von EVA-Copolymeren bei 140 °C

Die Trennung von bei Raumtemperatur löslichen Copolymeren nach der chemischen Zusammensetzung mittels HPLC ist in der Polymeranalytik weit verbreitet. Sie erfolgt entweder mit der Gradienten-HPLC, der Adsorptionschromatographie, der Fällungschromatographie oder der Chromatographie unter kritischen Bedingungen. Erste chromatographische Systeme, welche bei Temperaturen über 100 °C arbeiten, wurden von Heinz und Pasch veröffentlicht. Jedoch ist ein solches System für die Trennung von statistisch verteilten Ethylen-Vinylacetat (EVA)-Copolymeren bisher in der Literatur nicht beschrieben. EVA-Copolymere werden industriell analog dem Hochdruckverfahren des LDPE hergestellt. Somit weisen EVA-Copolymere neben den VA-Einheiten ähnlich wie das LDPE Kurzketten- und Langkettenverzweigungen auf. Ethylen-reiche EVA-Copolymere sind teilkristallin, so dass sie sich erst bei erhöhten Temperaturen lösen. Amorphe EVA-Copolymere mit einem hohen VA-Anteil kristallisieren nicht mehr aus der Lösung und können somit nicht mit Kristallisationstechniken wie CRYSTAF oder TREF untersucht werden.

Zur Entwicklung eines chromatographischen Systems zur Trennung von EVA-Copolymeren wurden im Rahmen dieser Arbeit die in Tab. 4.1 aufgelisteten industriell hergestellten EVA-Copolymere mit unterschiedlichem VA-Gehalt verwendet. Neben den untersuchten Copolymeren wurden Polyethylen- und Polyvinylacetat-Standards (PSS, Mainz, Deutschland) verwendet.

Tab. 4.1: Eingesetzte EVA Copolymere

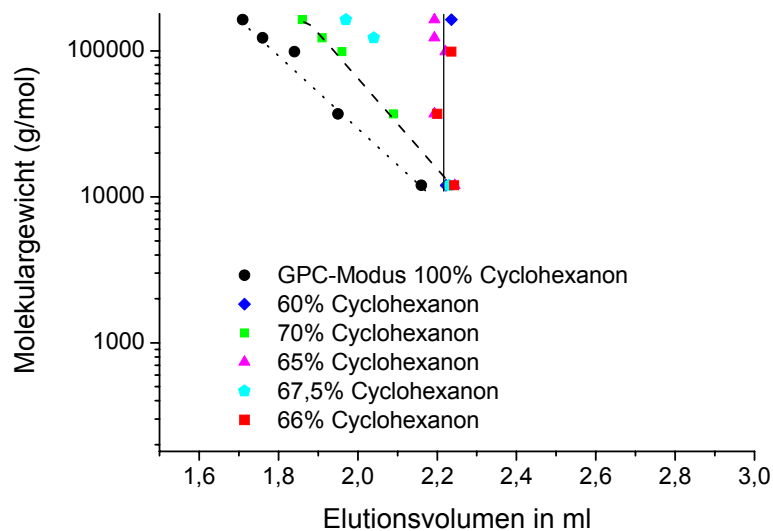
Name		Gehalt an polarem Comonomer in Gew.-% <sup>1</sup>	Hersteller	Molmasse in g/mol <sup>3</sup>	
				M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>
<b>EVA: Ethylen-Vinylacetat-Copolymere</b>					
EVA1	Escorene LD 262	5/4,27 <sup>2</sup>	<i>Exxon Mobil</i>	42700	216100
EVA2	Escorene FL0012	12		65600	250300
EVA3	Escorene 0014	13.9		59500	268200
EVA4	Escorene 0019	19		64100	197500
EVA5	Escorene 00728	28		46900	144400
EVA6	Levapren 450	45	<i>Bayer</i>	50600	377900
EVA7	Levapren 500HV	50		60400	250300
EVA8	Levapren 600HV	60/62,13 <sup>2</sup>		58900	212900
EVA9	Levapren 700HV	70		67800	267000
EVA10	Levapren 800HV	80/80,29 <sup>2</sup>		54800	224600
EVA11	Evatane1020VNS	18/19,40 <sup>2</sup>	<i>Arkema</i>	41100	161400
EVA12	D0700V	7/7,87 <sup>2</sup>	<i>Innospec</i>	48700	283300
EVA13	D07002	7		43500	256500
EVA14	D09002V	9/10,28 <sup>2</sup>		41900	236700
EVA15	D09009	9		34100	222700
EVA16	D14003	14/15,57 <sup>2</sup>		41300	209400
EVA17	D14010	14		36400	194200
EVA18	D18000V	18		52500	211600
EVA19	D18002	18/20,43 <sup>2</sup>		44300	201400
EVA20	D20002V	20		44400	169700
EVA21	D24150	24/26,41 <sup>2</sup>		28100	73800
EVA22	D30030V	30		33200	86200
EVA23	LE 343	15	5100	13600	
EVA24	Elvax 880	7,5/7,71 <sup>2</sup>	<i>DuPont</i>	50500	436500
EVA25	Elvax 750A	9/9,51 <sup>2</sup>		57000	444400
EVA26	Elvax 770	9,5/9,78 <sup>2</sup>		37800	150100
EVA27	-	12,3	<i>BASF</i>	4900	15000

<sup>1</sup>Gehalt an Comonomer (Herstellerangabe); <sup>2</sup> Gehalt an Comonomer (NMR-Messung im DKI); <sup>3</sup>Mittels SEC ermittelte Molmasse mit M<sub>n</sub> (zahlenmittlere Molmasse) und M<sub>w</sub> (gewichtsmittlere Molmasse).

#### 4.1 Bestimmung kritischer Bedingungen für Polyvinylacetat bei 140 °C

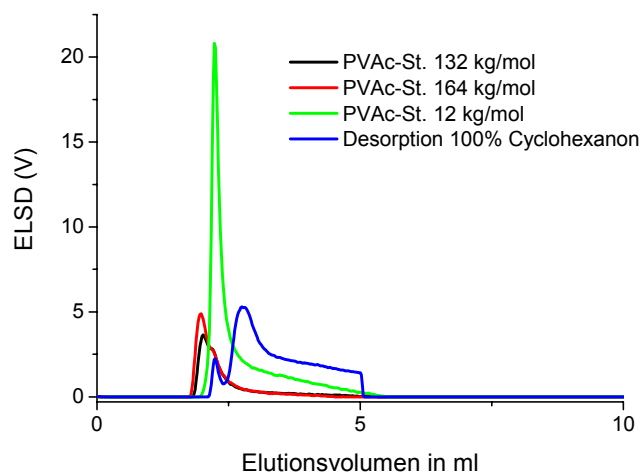
Polyvinylacetat konnte durch Verwendung des Kieselgels Nucleosil 500 (Säule 250 mm x 4,6 mm i.D.) und 1,2,4-Trichlorbenzol als mobiler Phase bei 140 °C vollständig adsorbiert werden. Die anschließende Desorption von der Säule gelingt mit Cyclohexanon als mobiler Phase. Zur Ermittlung von kritischen Bedingungen wird ein Lösungsmittelgemisch von TCB und Cyclohexanon solange variiert, bis PVAc-Standards mit unterschiedlichen Molmassen das gleiche Elutionsvolumen aufweisen. Die Bestimmung der kritischen Bedingungen von PVAc kann erste Hinweise zur Optimierung einer

Gradientenchromatographie von hochmolekularen EVA-Copolymeren liefern. So kann der Cyclohexanongehalt bestimmt werden, bei dem sowohl EVA-Copolymere als auch PVAc vollständig von der Säule eluieren. In Abb. 4.1 wird der Einfluss der Zusammensetzung der mobilen Phase auf das Elutionsvolumen der PVAc-Standards dargestellt.



**Abb. 4.1: Abhängigkeit der Elutionsvolumina unterschiedlicher PVAc-Standards von der Zusammensetzung der mobilen Phase TCB/Cyclohexanon. Stationäre Phase: Nucleosil 500 (250 x 4,6 mm i.D.). Mobile Phase: TCB/Cyclohexanon. Flussrate: 1 ml/min. Injektionsvolumen: 50 µl. Probelösemittel: TCB. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD.**

Bei einem Verhältnis von 35:65 Vol.-% TCB/Cyclohexanon eluieren die PVAc-Standards nahezu unabhängig von der Molmasse bei 2,22 ml. Diese Zusammensetzung der mobilen Phase korrespondiert demnach mit den kritischen Bedingungen der Adsorption. Somit ist es möglich, innerhalb von 2,4 min Blends aus PE von PVAc zu trennen. Allerdings wird auch bei einem Anteil von 67,5 Vol.-% Cyclohexanon in der mobilen Phase (leichter SEC-Modus) partielle Adsorption an der stationären Phase beobachtet, welche sich durch die in Abb. 4.2 gezeigte anschließende Desorption mit 100 Vol.-% Cyclohexanon als mobiler Phase zeigt. Auf Grund dieses Verhaltens ist auch bei einer Gradientenelution ein Spülvorgang der Säule mit 100 Vol.-% Cyclohexanon am Ende des Gradienten nötig, um eine vollständige Desorption der Proben zu gewährleisten und quantitative Aussagen über die gemessenen Resultate zu treffen.



**Abb. 4.2: Elutionsverhalten unterschiedlicher PVAc-Standards bei anschließender Desorption mit 100 % Cyclohexanon. Stationäre Phase: Nucleosil 500 (250 x 4,6 mm i.D.). Mobile Phase: TCB/Cyclohexanon mit 67,5 % Cyclohexanon. Flussrate: 1ml/min. Injektionsvolumen: 50 µl. Probelösemittel: TCB/Cyclohexanon mit 77,5 % Vol.-% Cyclohexanon. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD.**

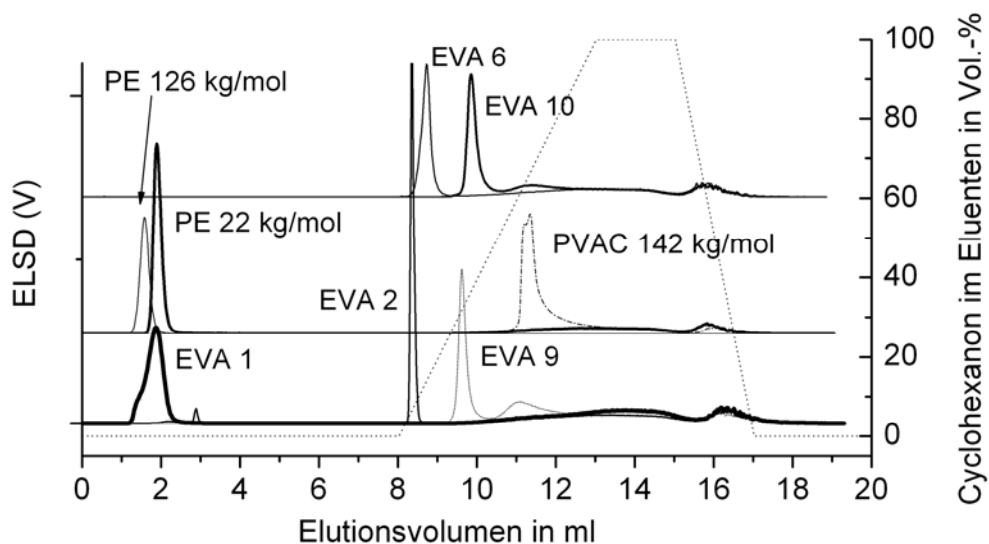
Die partielle Adsorption der PVAc-Standards mit einer Molmasse von 123 und 164 kg/mol wird durch ein geringeres Detektorsignal im Vergleich zu dem PVAc-Standard mit 12 kg/mol erkannt. Darüber hinaus ist in Abb. 4.2 ein deutlicher Elutionspeak nach einem Spülvorgang mit 100 Vol.-% Cyclohexanon zu beobachten, was auf eine partielle Adsorption schließen lässt.

Zur Trennung von EVA-Copolymeren mit unterschiedlichem VA-Gehalt und hoch molekularen PVAc-Homopolymeren ist demnach die Gradienten-HPLC die Methode der Wahl.

## 4.2 Trennung von EVA-Copolymeren mittels Gradienten HPLC

Aufbauend auf den durchgeführten Untersuchungen zur Löslichkeit und den Adsorptionsexperimenten an unterschiedlichen stationären Phasen wird zur Trennung von EVA-Copolymeren nach ihrem VA-Gehalt ein Gradient aus Cyclohexanon und TCB als mobile Phase und Nucleosil 500 Å als stationäre Phase ausgewählt. Dabei werden die Proben 3 Stunden in 100 % TCB bei 140 °C gelöst und der Gradient wird mit 100 % TCB gestartet. Nach 3 Minuten isokratischer Elution wird die Elutionskraft durch einen linearen Anstieg des Cyclohexanongehalts innerhalb von 5 min auf 100 % erhöht und dann 2 min konstant gehalten. Anschließend werden die

Ausgangsbedingungen wieder hergestellt. Auf Grund des Totvolumens der Säule und des Volumens des chromatographischen Systems erreicht der Gradient den Detektor mit einem Verzug von 5,03 ml. Somit erreicht der Gradient den Detektor nach 8,03 ml (Abb. 4.3). Die Bestimmung des Totvolumens erfolgt durch Injektion eines Polystyrol (PS)-Standards mit einer geringen Molmasse ( $M_w=0.761$  kg/mol). Hierbei wird davon ausgegangen, dass das Polymer in alle Poren eindringen kann und dabei keine Konformationsänderung erfährt ( $K_{sec} = 1$ ). Dabei wurde ein Volumen von 2,38 ml gemessen. Die Bestimmung des Verweilzeitvolumens erfolgte analog der Methode von Radke et al.<sup>111</sup> Hierzu wurde ein linearer Gradient verwendet. Dieser wird mit 100 % TCB gestartet und anschließend wird der Gehalt an einer 0,2 mg/ml PS ( $M_w=0.761$  kg/mol) - TCB-Lösung linear erhöht. Dabei wird der Verlauf des Gradienten mit dem RI-Detektor und dem ELSD verfolgt. In Abb. 4.3 wird die Überlagerung der Elugramme verschiedener EVA-Copolymeren, eines PE-Standards ( $M_w=22$  kg/mol) und eines PVAc-Standards (Molmasse am Peakmaximum ( $M_p$ )=142 kg/mol) gezeigt.



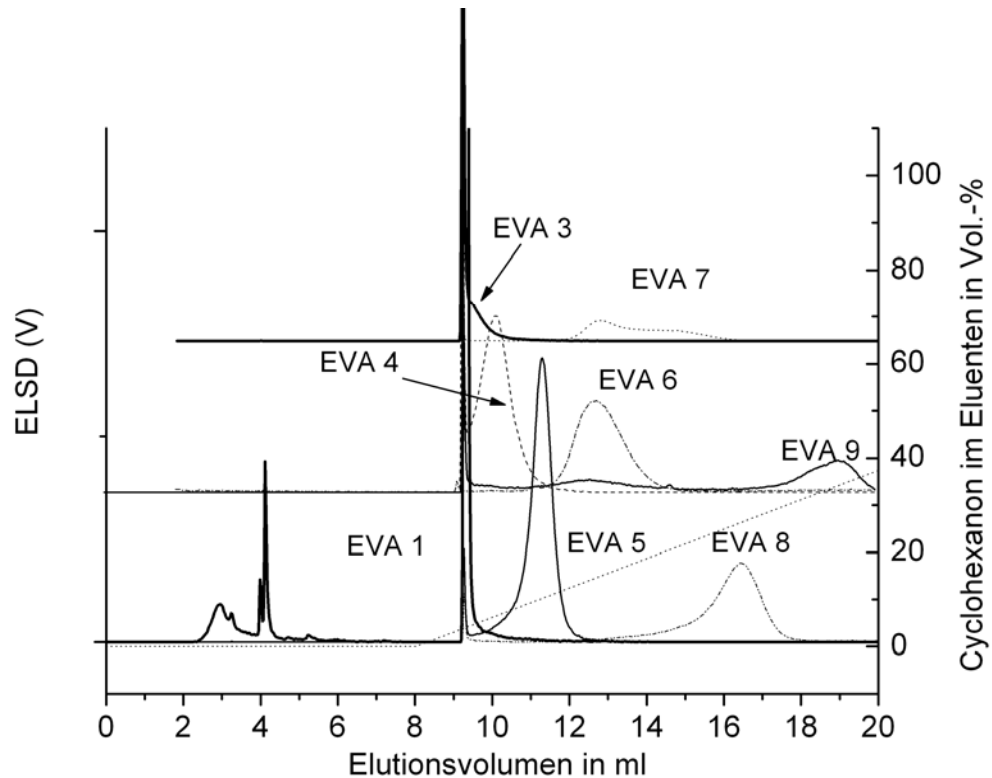
**Abb. 4.3:** Überlagerung der Elugramme von EVA-Copolymeren mit unterschiedlichem VA-Gehalt (vgl. Tab. 4.1), einem PVAc-Standard ( $M_p$  142000 g/mol) und PE-Standards ( $M_w$  126000 g/mol und 22000 g/mol). Stationäre Phase: Nucleosil 500 (250 x 4,6 mm i.D.). Mobile Phase: Gradient TCB/Cyclohexanon. Flussrate: 1 ml/min. Injektionsvolumen: 50  $\mu$ l. Probelösemittel: TCB. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD.

Wie in Abb. 4.3 zu erkennen ist, eluieren die EVA-Copolymere ab einem VA-Gehalt > 12 Gew.-% (EVA 2) gemäß ansteigendem Comonomergehalt. Dies

bedeutet, dass Proben mit höherem Gehalt stärker zurückgehalten werden und später eluieren. Erwartungsgemäß eluiert das EVA-Copolymere mit 80 Gew.-% VA als letztes EVA-Copolymeres bei 10,1 ml (EVA 10) jedoch vor dem PVAc-Homopolymer mit 142 kg/mol, welches bei 11,9 ml eluiert. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, dass das PVAc mit einer Gradientenzusammensetzung TCB/Cyclohexanon von 32:68 Vol.-% eluiert. Diese gemessene Zusammensetzung der mobilen Phase ist sehr nahe dem kritischen Punkt der Adsorption für PVAc bei 140°C. Dies bestätigt die theoretischen und praktischen Arbeiten, bei denen Polymere mit einer hohen Molmasse bei Verwendung eines linearen Gradienten in der Nähe des kritischen Punktes der Adsorption eluieren.<sup>111,112,113</sup> In Bezug auf das Elutionsverhalten der beiden PE-Standards, welche im SEC-Modus vor dem Totvolumen der Säule bei 2,38 ml eluieren, kann für EVA 1 (5 Gew.-% VA) vermutet werden, dass keine Adsorption stattfindet und die Probe im SEC-Modus eluiert. Somit können EVA mit einem VA-Gehalt < 5 Gew.-% nicht vom PE unterschieden werden.

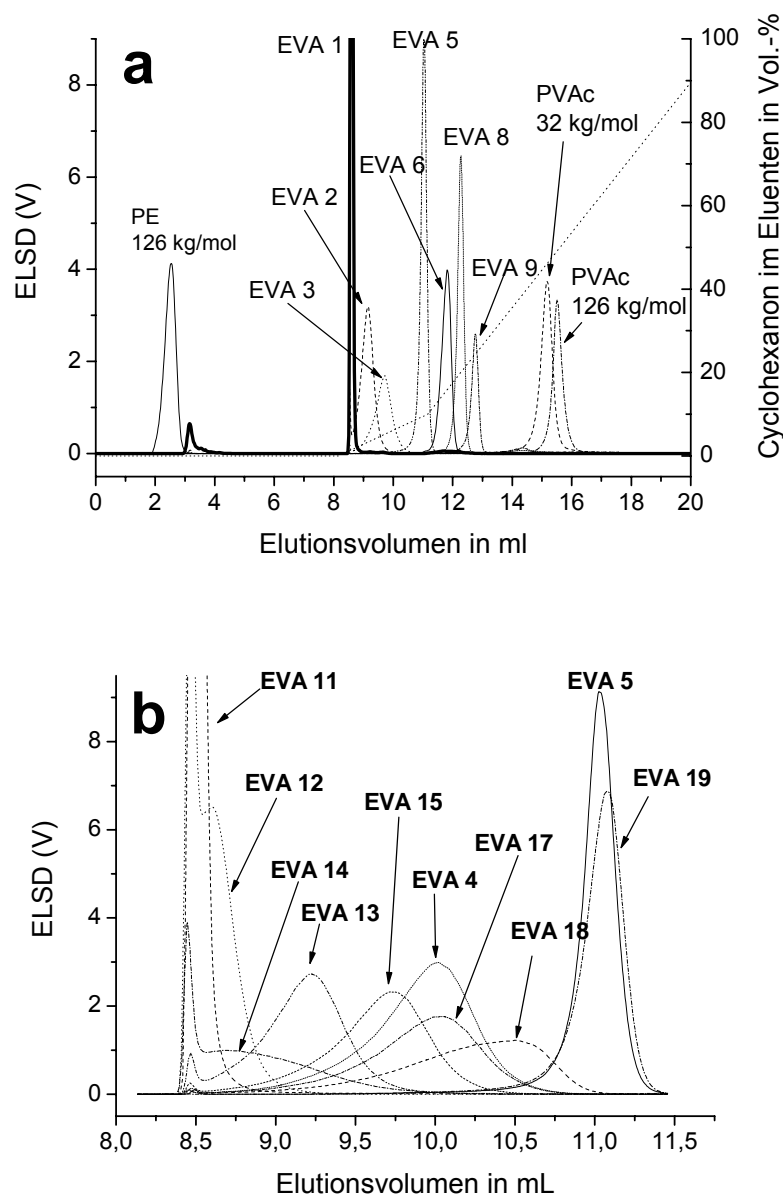
### **4.3 Optimierung der HPLC-Methode**

Um eine bessere Abtrennung von PE und EVA-Copolymeren mit geringem VA-Anteil zu erreichen, wurde ein chromatographisches System mit einem Gradienten aus Decalin/Cyclohexanon und Perfectsil 300 als stationärer Phase verwendet (siehe 3.2).



**Abb. 4.4:** Überlagerung der Chromatogramme verschiedener EVA-Copolymere (vgl. Tab. 4.1) Stationäre Phase: Perfectsil 300 (250 x 4,6 mm i.D.). Mobile Phase: Gradient Decalin/Cyclohexanon. Flussrate: 1 ml/min. Injektionsvolumen: 50 µl. Probelösemittel: Decalin. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD. Lösungsmittel-Gradient: gestrichelte Linie.

Wie in Abb. 4.4 gezeigt, ist trotz eines relativ langsam ansteigenden Gradienten, mit einem Anstieg auf 100% innerhalb von 30 min, die Trennung der EVA-Copolymeren mit niedrigem VA-Gehalt nur unzureichend. Bei den Proben mit einem VA-Gehalt zwischen 5 Gew.-% (EVA 1) und 14 Gew.-% (EVA 3) sind lediglich Änderungen in der Peakflanke zu erkennen, die mit ansteigendem VA-Gehalt größer wird. Ein Teil von EVA 1 eluiert zwischen 2,5 und 4,5 ml in der Nähe des Totvolumens der Säule. Somit wird diese Fraktion nur schwach bzw. nicht an der stationären Phase adsorbiert. Um eine bessere Trennung von EVA-Copolymeren mit einem VA-Gehalt zwischen 5 und 19 Gew.-% zu erreichen, wurde Polygosil 1000 als stationäre Phase verwendet.



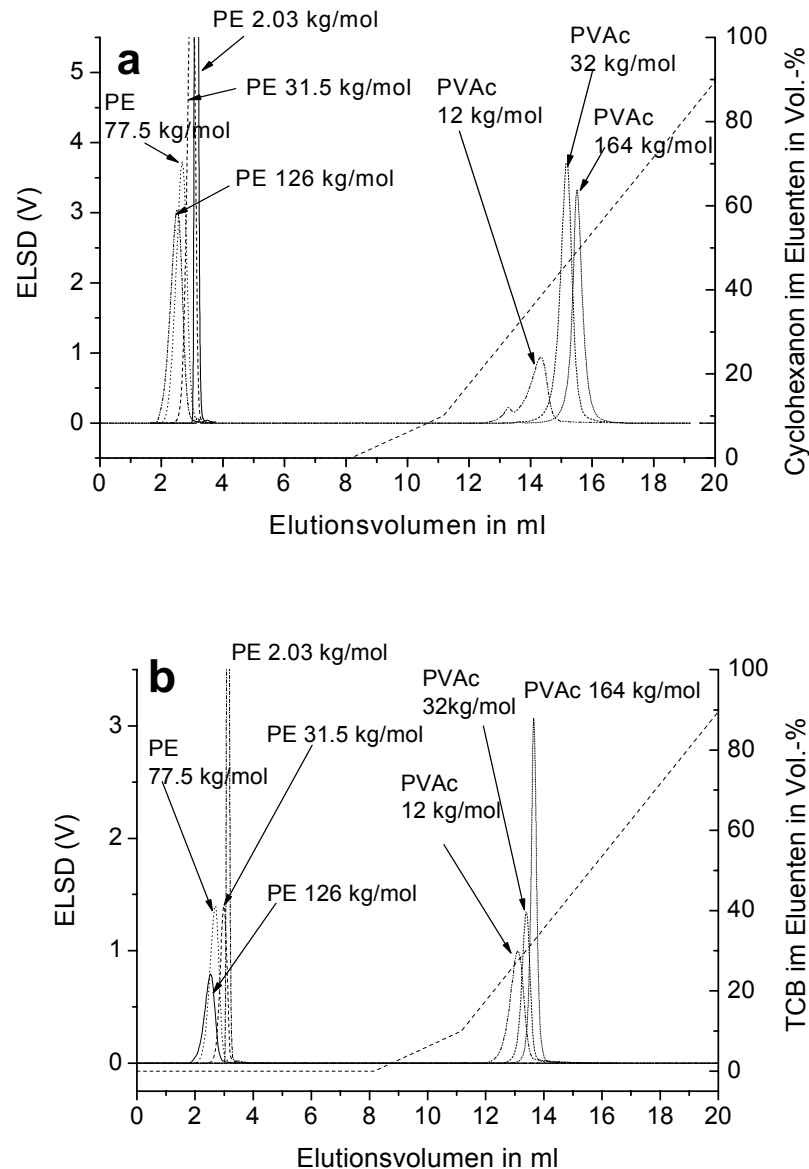
**Abb. 4.5: Überlagerung der Chromatogramme von EVA-Copolymeren. Stationäre Phase: Polygosil 1000 (250 x 4,6 mm i.D.). Mobile Phase: Gradient Decalin/Cyclohexanon. Flussrate: 1ml/min. Injektionsvolumen: 50 µl. Probelösemittel: Decalin. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD. Gradient gestrichelte Linie. a) EVA 1-3, 8,9 und b) EVA 4,5, 11-19.**

Durch Verwendung von Polygosil 1000 als stationäre Phase wird eine gute Auftrennung von EVA-Copolymeren mit einem VA-Gehalt zwischen 5 und 30 Gew.-% erreicht (vgl. Abb. 4.4 und 4.5). Zur Reduzierung der Analysezeit wurde ein Stufengradient gewählt (vgl. Abb. 4.5). Somit konnte gezeigt werden, dass EVA-Copolymere mit einer zufriedenstellenden Auflösung nach der chemischen Zusammensetzung getrennt werden. Weitere Faktoren, welche die Trennung beeinflussen können, sind die Molmasse und die Architektur der Polymerkette. Bei den meisten statistischen Copolymeren ist

der Blockcharakter, welcher sich in der Länge und Anzahl der Blöcke unterscheiden kann, ein wichtiger zusätzlicher Parameter, der einen Einfluss auf das chromatographische Verhalten besitzt. Bei EVA-Copolymeren kann entsprechend den Copolymerisationsparametern ( $r_1 = 1.07$  and  $r_2 = 1.09$ ) für Ethylen und Vinylacetat eine einheitliche Copolymerverteilung erwartet werden.<sup>114</sup> Wie in Abb. 4.3-4.5 dargestellt, zeigen die Copolymere eine relativ einheitliche chemische Zusammensetzungsverteilung und können somit als relativ homogen angesehen werden.

#### **4.4 Einfluss der Molmasse**

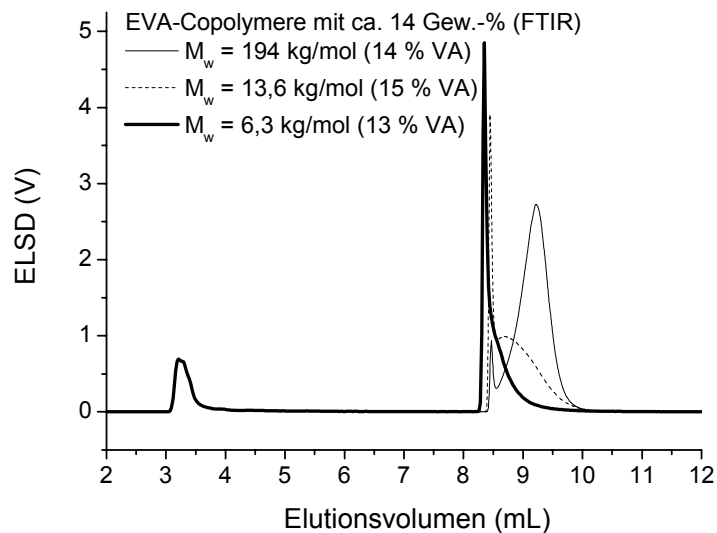
Um den Einfluss der Molmasse auf das Elutionsverhalten zu untersuchen, wurden zum einen die Homopolymere PE und PVAc sowie EVA-Copolymere mit unterschiedlichen Molmassen aber einer relativ gleichen mittleren Zusammensetzung untersucht. Bei den Homopolymeren PE and PVAc wurden die Trennungen mit der stationären Phase Polygosil 1000 und den Gradienten Decalin/Cyclohexanon und TCB/Cyclohexanon durchgeführt (siehe Abb. 4.6).



**Abb. 4.6:** Überlagerung der Chromatogramme von PE- und PVAc-Homopolymeren; Stationäre Phase: Polygosil 1000 (250 x 4,6 mm i.D.). Mobile Phase: Gradient a) Decalin/Cyclohexanon oder b) TCB/Cyclohexanon. Flussrate: 1ml/min. Injektionsvolumen: 50  $\mu$ l. Probelösemittel: Decalin (TCB für die PVAc-Standards. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD. Gradient gestrichelte Linie.

Für PVAc konnten keine großen Unterschiede im Elutionsvolumen sowohl bei Verwendung von Decalin/Cyclohexanon als auch von TCB/Cyclohexanon als mobiler Phase beobachtet werden. So eluiert PVAc im Gradienten aus Decalin/Cyclohexanon bei 14,4 ml ( $M_p=12$  kg/mol), 15,2 ml und 15,5 ml ( $M_p=32$  kg/mol und  $M_p=164$  kg/mol) während die Elutionsvolumina bei Verwendung des Gradienten TCB/Cyclohexanon 13,1 ml, 13,4 ml und 13,7 ml betragen. Wie zu erwarten war, eluiert PE in beiden Systemen im SEC-Modus. Eine ähnliche Abhängigkeit von der Molmasse wurde auch für

EVA mit ca. 14 Gew.-% VA beobachtet.

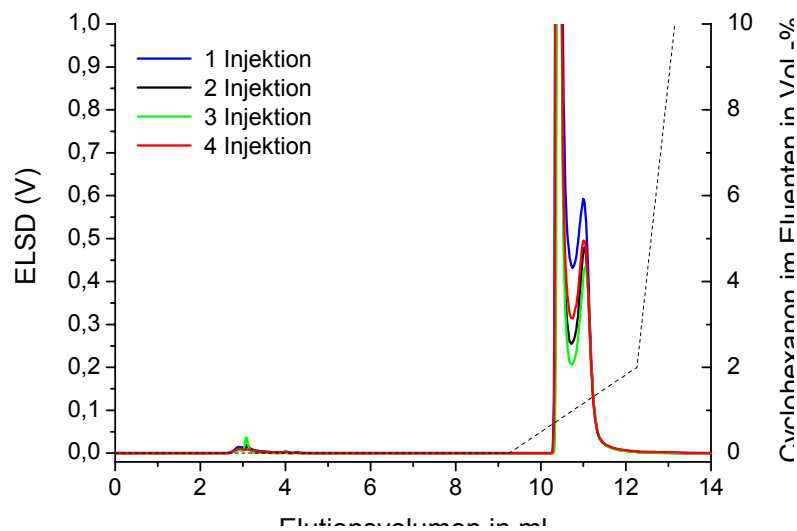


**Abb. 4.7:** Überlagerung der Chromatogramme von EVA-Copolymeren mit ca. 14 Gew.-% VA. Stationäre Phase: Polygosil 1000 (250 x 4,6 mm i.D.). Mobile Phase: Gradient Decalin/Cyclohexanon. Flussrate: 1ml/min. Injektionsvolumen: 50 µl. Probilösemittel: Decalin. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD. Gradient siehe Abb. 4.6.

Wie in Abb. 4.6 zeigt sich auch bei den EVA-Copolymeren eine Abhängigkeit des Elutionsvolumens von der Molmasse - speziell bei Copolymeren mit niedriger Molmasse. So eluieren die EVA-Copolymere bei 8,4 ml ( $M_w=6,3$  kg/mol), 8,7 ml und 9,2 ml ( $M_w=13,6$  kg/mol und 194 kg/mol). In diesem Zusammenhang ist noch zu erwähnen, dass die Fraktion des EVA-Copolymeren mit der niedrigsten Molmasse, welche nicht oder nur gering an der stationären Phase adsorbiert wird, in der Nähe des Totvolumens der Säule ( $V_0= 3,15$  ml) zwischen 3,1 und 3,5 ml eluiert. Sowohl für PVAc als auch für EVA ist das Elutionsvolumen eine Funktion der Molmasse speziell für Proben mit geringer Molmasse, während sie bei höherer Molmasse mehr und mehr molmassenunabhängig wird. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den theoretischen und experimentellen Arbeiten von Brun und Alden.<sup>113</sup>

## 4.5 Reproduzierbarkeit

Ein weiterer wichtiger Faktor zur Beurteilung der Güte der chromatographischen Trennung ist die Reproduzierbarkeit sowohl hinsichtlich des Elutionsvolumens als auch der Peakfläche. Dazu wurde ein EVA-Copolymer mit 9 Gew.-% VA gewählt. Dieses weist sowohl Fraktionen mit sehr niedrigem VA-Gehalt, die im SEC-Modus eluieren, als auch solche, die im Adsorptionsmodus eluieren auf. Die Elugramme sind in Abb. 4.8 dargestellt.



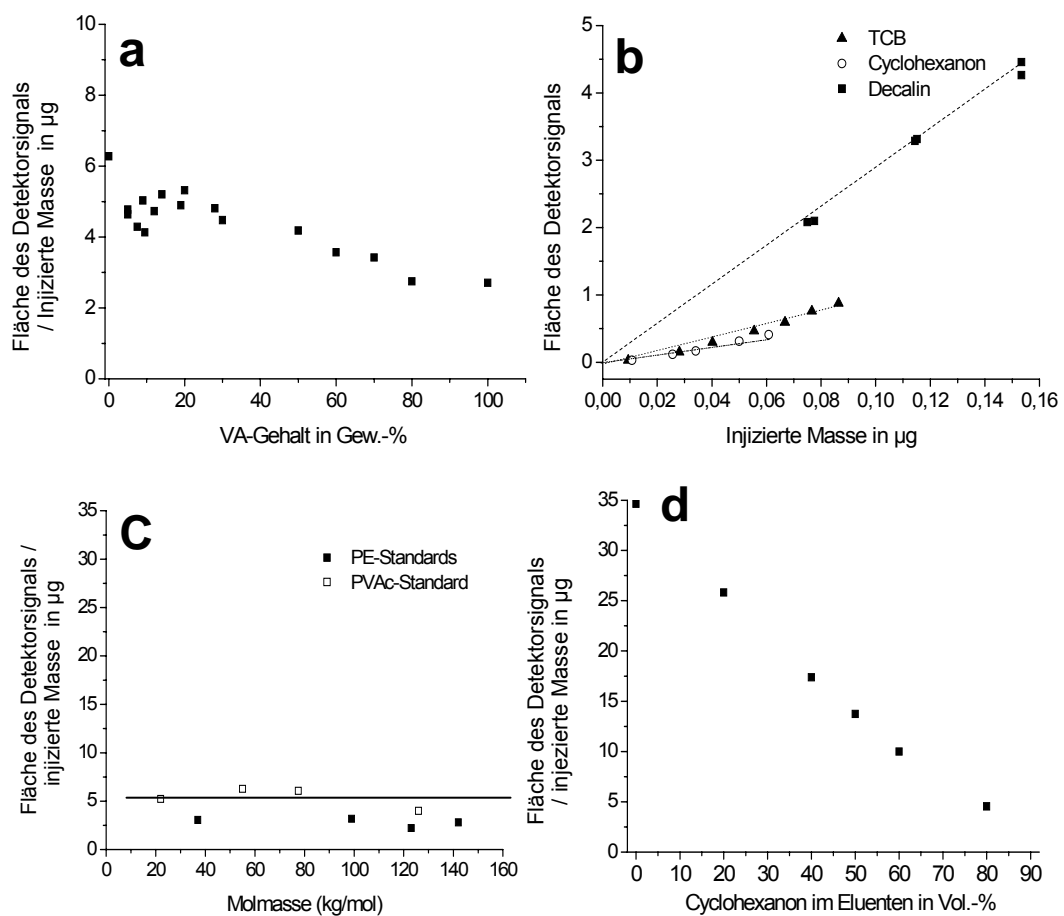
**Abb. 4.8:** Überlagerung der Chromatogramme verschiedener Injekts eines EVA-Copolymeren mit 9 Gew.-% VA. Stationäre Phase: Perfectsil 300 (250 x 4,6 mm i.D.). Mobile Phase: Gradient Decalin/Cyclohexanon. Flussrate: 1ml/min. Injektionsvolumen: 50 µl. Probelösemittel: Decalin. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD.

Wie in Abb. 4.8 zu erkennen, ist die Reproduzierbarkeit hinsichtlich des Elutionsvolumens gut. Die Standardabweichung hierfür beträgt max. 0,05 ml. Die Standardabweichung bei der Fläche beträgt bis zu 6 % der gemessenen Fläche des Detektorsignals.

## 4.6 Einflussfaktoren auf das Signal des ELSD

Wie in Abb. 4.3 - 4.8 zu erkennen ist, hängt das Detektorsignal des ELSD neben der injizierten Masse noch von anderen Faktoren ab. Dazu gehören die Zusammensetzung der mobilen Phase, die chemische

Zusammensetzung und die Molmasse der Makromoleküle.<sup>115,116,117</sup> Daher wurde der Einfluss dieser Parameter im Folgenden untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.9a-e dargestellt. Für diese Untersuchungen wurde eine typische SEC-Säule verwendet um Adsorptionseffekte zu vermeiden. Für das PE-Homopolymer ( $M_w = 60 \text{ kg/mol}$ ) wurde der Zusammenhang zwischen der injizierten Masse und der Fläche des Detektorsignals unter den jeweiligen chromatographischen Bedingungen (Elution im Gradientenmodus mit Decalin/Cyclohexanon bzw. unter isokratischen Bedingungen in Decalin, TCB und Cyclohexanon untersucht (Abb. 4.9b und d).



**Abb. 4.9:** Einfluss der experimentellen Parameter auf das Detektorsignal; Stationäre Phase: PL-gel HTSB, Temperatur: 140 °C; a) Spezifisches Signal des ELSD als Funktion des VA-Gehaltes der EVA-Copolymere, mobile Phase: TCB; b) Signalfäche aufgetragen gegen die injizierte Masse des PE 60 kg/mol; c) Detektorsignal von PE- und PVAc-Standards in Abhängigkeit von der Molmasse; mobile Phase und Lösungsmittel: TCB; d) Detektorsignal des PE 60 kg/mol als Funktion der Zusammensetzung der mobilen Phase Decalin/Cyclohexanon.

In Übereinstimmung mit der Literatur<sup>115,116,117</sup> wurde ein Anstieg des Detektorsignals mit der Konzentration des Analyten (injizierte Masse) beobachtet (Abb. 4.9b). Eine massive Änderung des Detektorsignals ergibt

sich bei Änderungen in der Zusammensetzung der mobilen Phase (Abb. 4.9d). So verringert sich das Detektorsignal um 50 %, wenn der Decalinanteil im Gradienten Decalin/Cyclohexanon von 100 auf 40 Vol.-% reduziert wird. Darüber hinaus ist das Detektorsignal, allerdings in deutlich geringerem Maße als bei den vorherigen Parametern, eine Funktion des VA-Gehaltes der Makromoleküle (Abb. 4.9a). Eine Abhängigkeit des Signals von der Molmasse ist im untersuchten Bereich nicht zu erkennen (Abb. 4.9c). Berücksichtigt man den Einfluss der Zusammensetzung des Eluenten, der Molmasse und des Vinylacetatgehaltes der Probe, hängt das Detektorsignal im Wesentlichen von der injizierten Probenmasse ab. Demnach ist es zur Quantifizierung des ELSD-Signals für EVA-Copolymere notwendig, all diese Parameter miteinzubeziehen und für jedes zu untersuchende EVA eine entsprechende Kalibration auszuarbeiten.

#### **4.7 Fazit**

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen klar, dass die Trennung von EVA nach steigendem VA-Gehalt mit den oben beschriebenen Gradientenmethoden bei 140 °C durchgeführt werden kann. Der Trennmechanismus beruht auf der Adsorption und anschließenden selektiven Desorption der Copolymere. Insgesamt erwies es sich als schwierig, geeignete chromatographische Bedingungen für die vollständige Adsorption von EVA-Copolymeren mit einem geringen VA zu finden. Eine weitere Herausforderung bestand darin, eine hohe Trennleistung für EVA-Copolymere mit einem VA-Anteil zwischen 5 und 30 Gew.-% zu erreichen. Dies gelang mit dem System Silicagel Polygosil 1000 und einem Gradienten aus Decalin und Cyclohexanon. Diese Arbeit wurde vor kurzem in der Fachzeitschrift *Macromolecules* veröffentlicht.<sup>118</sup>

## **5 Wechselwirkungschromatographie von Ethylen-Acrylat-Copolymeren bei 140 °C**

Ausgehend von den für EVA-Copolymere erhaltenen Ergebnissen sollte das entwickelte chromatographische System für die Trennung von Copolymeren aus Ethylen und unterschiedlichen Acrylaten angewendet werden. In einem zweiten Schritt sollte dieses System dem jeweiligen Comonomer so angepasst werden, dass eine Trennung nach dem Acrylat-Gehalt erreicht wird.

Zur Entwicklung eines chromatographischen Systems für die Trennung von Ethylen-Acrylat-Copolymeren wurden im Rahmen dieser Arbeit die in Tab. 5.1 aufgelisteten industriell hergestellten Copolymere verwendet. Daneben wurden PE- und Polybutylacrylat (PBA)-Standards (PSS, Mainz, Deutschland) sowie Polymethylacrylat (PMA) eingesetzt.

Tab. 5.1: Verwendete EMA-, EBA-, EEA- und EEHA-Copolymere

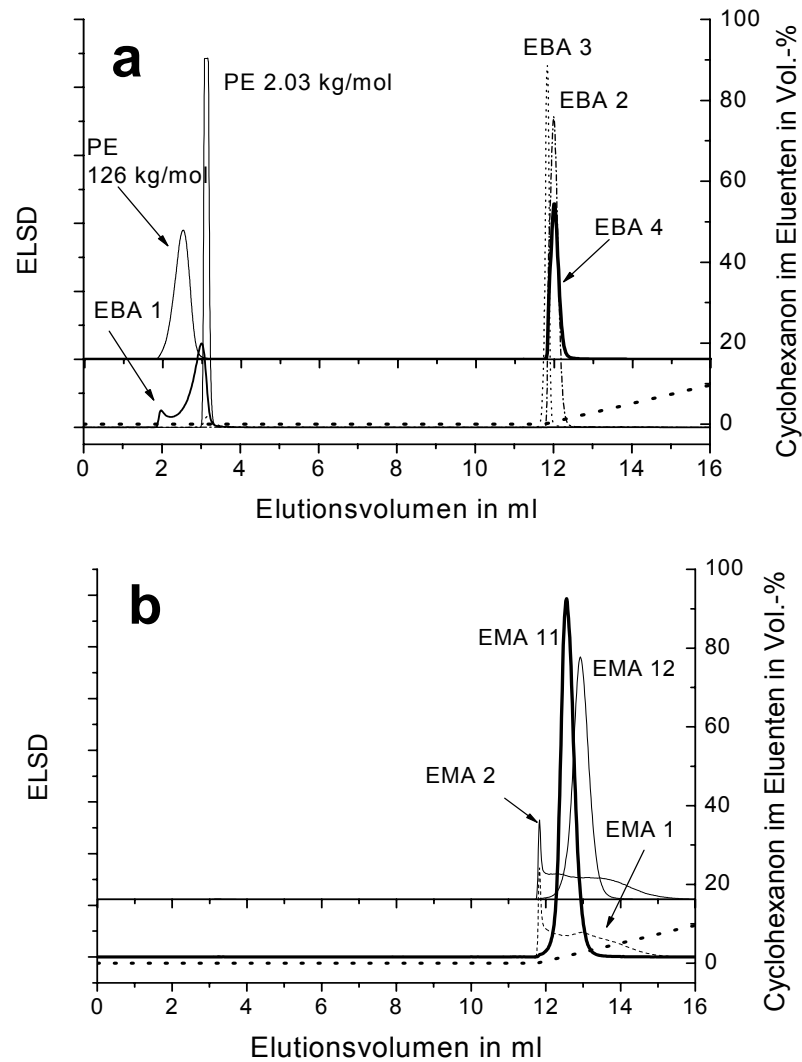
Name		Gehalt an polarem Comonomer in Gew.-% <sup>1</sup>	Hersteller	Molmasse in g/mol <sup>3</sup>	
				M <sub>n</sub> <sup>3</sup>	M <sub>w</sub> <sup>3</sup>
<b>EMA: Ethylen-Methylacrylat-Copolymere</b>					
EMA1	Elvaloy AC 1124	24	DuPont	57600	235000
EMA2	Elvaloy AC 1125	25		45900	244900
EMA3	Elvaloy AC 1224	24		57600	235000
EMA4	Elvaloy AC 1218	18		42000	197000
EMA5	Elvaloy AC 2115	15		42100	196600
EMA6	Elvaloy AC 1209	9		41600	240000
EMA7	Lotryl 9MG02	9	Arkema	41100	278600
EMA8	Lotryl 14MG02C	14		40500	264200
EMA9	Lotryl 18MA02	18		40100	288500
EMA10	Lotryl 28MA07	28		34900	249900
EMA11	Optema TC113	23,5	Exxon Mobil	57400	282200
EMA12	Optema TC221	27		49800	182700
<b>EEA: Ethylen-Ethylacrylat-Copolymere</b>					
EEA1	Elvaloy 2112 AC	12	DuPont	41500	257300
EEA2	Elvaloy 2116 AC	16		34400	232000
<b>EBA: Ethylen-Butylacrylat-Copolymere</b>					
EBA1	Lotryl No. 1	11.8 <sup>2</sup>	Arkema	27800	380900
EBA2	Lotryl No. 2	59.3 <sup>2</sup>		22900	95700
EBA3	Lotryl No. 3	31.7 <sup>2</sup>		33500	284700
EBA4	Lotryl No. 4	58.4 <sup>2</sup>		23500	196100
EBA5	Lotryl 17ba07	17		35500	232000
EBA6	Lotryl 28ba175	28		21000	113600
EBA7	Lotryl 7ba01	7		29000	375000
EBA8	Lotryl 17ba04	17		39300	294000
EBA9	Elvaloy 3117 AC	17	DuPont	45600	266000
EBA10	Elvaloy 3217 AC	17		42700	302000
EBA11	Elvaloy 3717 AC	17		37300	192000
<b>EHA: Ethylen-2-Ethylhexylacrylat-Copolymere</b>					
EHA1	Lotryl 37EH175	37	Arkema	26400	117700
EHA2	Lotryl 37EH550	37		21100	81200

<sup>1</sup>Gehalt an Comonomer (Herstellerangabe); <sup>2</sup>Gehalt an Comonomer (NMR-Messung im DK1); <sup>3</sup>Mittels SEC ermittelte Molmasse.

## 5.1 Wechselwirkungschromatographie von Ethylen-Methylacrylat (EMA)- und Ethylen-Butylacrylat (EBA)-Copolymeren

Ausgehend von dem Gradienten Decalin/Cyclohexanon, der in Kapitel 4 beschrieben ist, wurde dieser folgendermaßen verwendet. Nach 5,5 min isokratischer Elution mit 100% Decalin wurde die Elutionskraft durch einen linearen Anstieg des Cyclohexanongehalts in den ersten 20 Minuten auf 50 % und danach innerhalb von 2 Minuten auf 100 % erhöht. Diese Bedingungen wurden 2 min konstant gehalten und danach wurden die

Ausgangsbedingungen wieder hergestellt. Aufgrund des Totvolumens der Säule und des Volumens des chromatographischen Systems erreicht der verwendete Gradient den Detektor mit einem Verzug von 6,26 ml. Dies bedeutet, dass der Gradient den Detektor nach 11,76 ml erreicht. Abb. 5.1 zeigt die Elugramme von a) EBA- und b) EMA-Copolymeren.



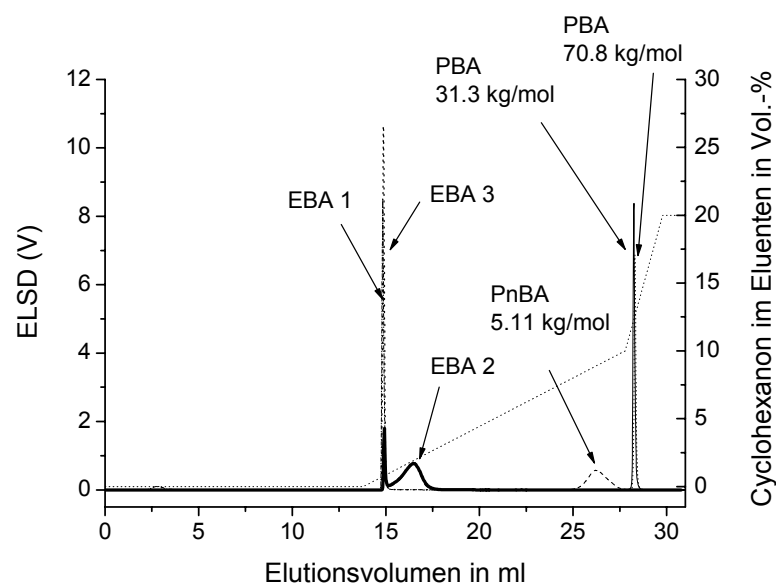
**Abb. 5.1: Überlagerung der Chromatogramme von a) EBA- und b) EMA- Copolymeren; Stationäre Phase: Polygosil 1000, Mobile Phase: Gradient Decalin/Cyclohexanon (gestrichelte Linie); Temperatur: 140 °C; Detector: ELSD; Lösungsmittel: Decalin.**

Wie in Abb. 5.1a gezeigt wird, eluieren die EBA-Copolymere gemäß ansteigender Polarität. Zuerst eluiert EBA 1 (11,8 Gew.-%) gefolgt von dem polareren EBA 3 (31,7 Gew.-%). Zuletzt eluieren EBA 4 (58,4 Gew.-%) und EBA 2 (59,3 Gew.-%) mit den höchsten BA-Gehalten. EBA 1, das zwischen 1,9 und 3,3 ml eluiert, kann mit diesem chromatographischen System nicht

von PE (Elutionvolumen 2,2 ml bei einer Molmasse  $M_p=126$  kg/mol und 3,2 ml bei einer Molmasse  $M_p=2.03$  kg/mol) unterschieden werden. EBA 2-4 eluieren bei 11,85, 12,00 und 12,05 ml. Somit ist die Auflösung bei der Trennung dieser EBA-Copolymeren nicht ausreichend.

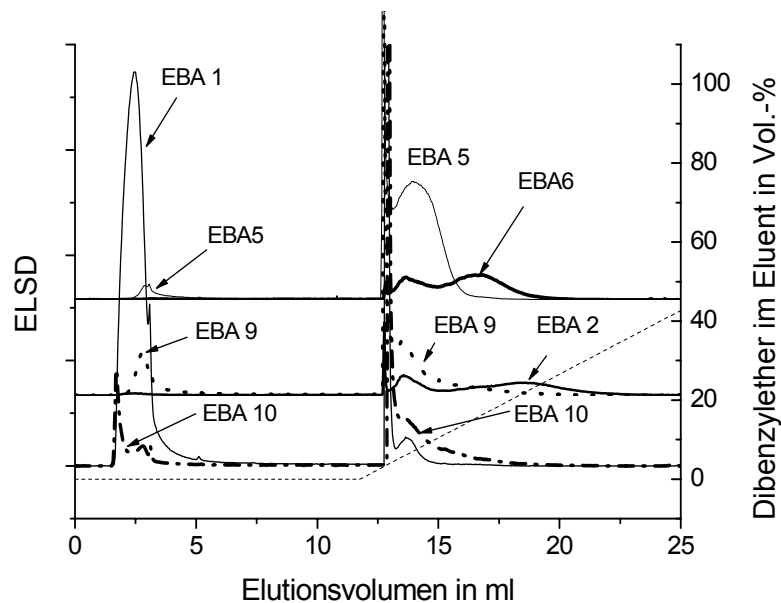
Im verwendeten chromatographischen System können EMA-Copolymere aufgetrennt werden (siehe Abb. 22b). So werden EMA 11 (23,5 Gew.-%) und EMA 12 (27 Gew.-%) chromatographisch getrennt und eluieren nach steigendem MA-Gehalt. EMA 1 (24 Gew.-%) und EMA 2 (25 Gew.-%) zeigen ein ähnliches Elutionsverhalten. Beide Proben eluieren in einem breiten Peak und weisen somit eine breitere Zusammensetzungsverteilung auf als EMA 11 und 12. Im Vergleich zu EMA 1 eluiert EMA 2 in einem breiteren Peak, welcher zu höherem Elutionsvolumen ausläuft. Somit kann der höhere MA-Gehalt der Probe EMA 2 im Vergleich zu EMA 1 chromatographisch erklärt werden.

Um eine bessere Auftrennung der EBA-Copolymere und gleichzeitig eine stärkere Adsorption von EBA zu erreichen, wurde Perfectsil 300 als stationäre Phase ausgewählt und der eingesetzte Gradient durch die Einführung einer zweiten Gradientensteigung modifiziert. Dazu wurde der Cyclohexanongehalt innerhalb von 10 min linear auf 10 % erhöht (vgl. Abb. 5.2).



**Abb. 5.2:** Überlagerung der Chromatogramme von EBA-Copolymeren und PBA-Standards; stationäre Phase: Perfectsil 300; experimentelle Bedingungen siehe Abb. 5.1.

Abb. 5.2 zeigt eine deutliche Trennung der EBA-Copolymere von den PBA-Standards, welche bei 26,2 ml ( $M_w=5.11$  kg/mol), 28,2 ml ( $M_w=31.3$  kg/mol) und 28,3 ml ( $M_w=70.8$  kg/mol) eluieren. Hieraus lässt sich gut erkennen, dass das Elutionsvolumen von PBA von der Molmasse abhängt. Jedoch wird der Einfluss der Molmasse auf das Elutionsvolumen mit zunehmender Molmasse kleiner. Durch Austausch des Desorptionsmittels Cyclohexanon durch Dibenzylether, kann die Auftrennung von EBA-Copolymeren mit niedrigem BA-Gehalt verbessert werden (Abb. 5.3).



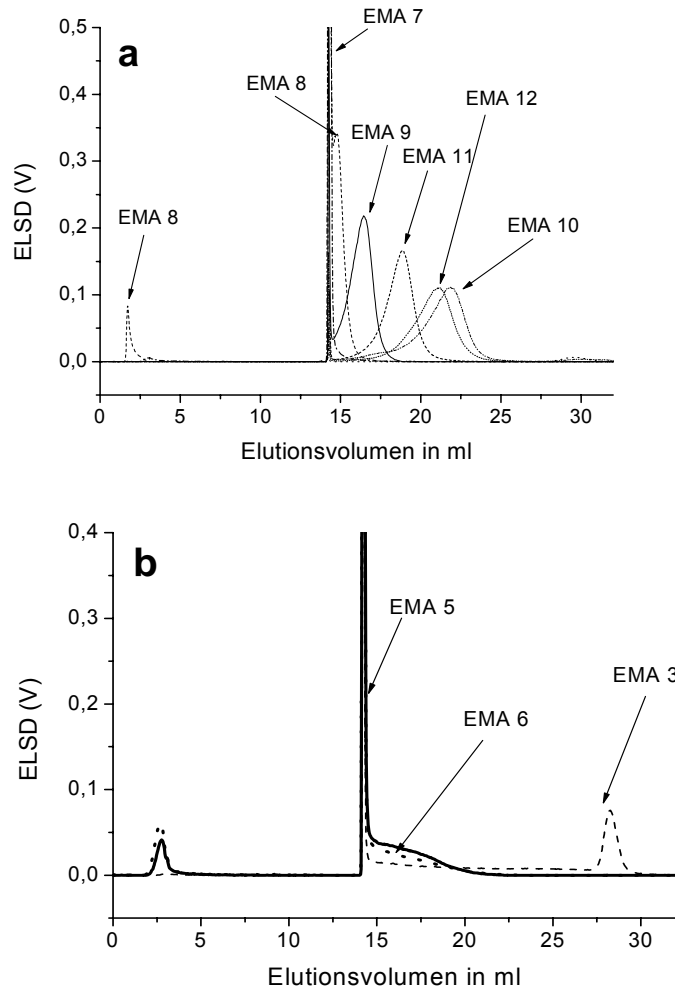
**Abb. 5.3: Überlagerung der Chromatogramme von EBA-Copolymeren; Mobile Phase: Gradient Decalin/Dibenzylether (gestrichelte Linie); sonstige experimentelle Bedingungen siehe Abb. 5.2.**

Wie in Abb. 5.3 dargestellt ist, erfolgt eine Trennung der EBA-Copolymere nach der Polarität der Proben. Das unpolarste EBA 1 (11,8 Gew.-% BA) eluiert vor EBA 5 und EBA 9 (beide mit einem BA-Gehalt von 17 Gew.-%) und EBA 6 (28 Gew.-% BA). EBA 2 mit der größten Polarität (59 Gew.-% BA) eluiert zuletzt. Interessant ist, dass EBA 1 und EBA 10 (17 Gew.-% BA) in zwei Peaks eluieren. Im Falle von EBA 1 eluiert eine Fraktion zwischen 1,7 und 4,0 ml und eine zweite zwischen 12,7 und 13,2 ml. Dies bedeutet, dass ein Teil der Probe schwach bzw. nicht mit der stationären Phase wechselwirkt. Für EBA 10 eluiert diese Fraktion zwischen 1,5 und 3,5 ml. Diese Peaks können somit Probenanteile mit einem geringen BA-Gehalt bzw. PE sein. Dies lässt sich jedoch nicht aus den Elugrammen bestimmen.

Die Copolymere EBA 9 (17 Gew.-% BA) und EBA 10 (17 Gew.-% BA) eluieren in einem bimodalen Peak. Dies könnte ein Hinweis auf eine breite chemische Zusammensetzungsverteilung sein.

Für EMA-Copolymere kann bei einem Elutionsvolumen von 11,8 ml (Abb. 5.1) ein steiler Anfangspeak beobachtet werden. Ähnliches ist auch für EBA-Copolymere bei 14,8 ml (Abb. 5.2) bzw. 12,8 ml (Abb. 5.3) zu beobachten. Dies kann erklärt werden, indem schwach adsorbierende Fraktionen, die einen niedrigen Acrylatgehalt aufweisen, durch sehr kleine Anteile des desorbierenden Lösungsmittels, wie z.B. Cyclohexanon oder Dibenzylether, schlagartig desorbiert werden. Durch eine Verringerung der Elutionskraft kann dieser Peak verkleinert werden (Abb. 5.1-5.3). Eine weitergehende bzw. komplette Unterdrückung dieses Effekts könnte durch eine Verringerung der Polaritätsunterschiede zwischen dem zur Adsorption und dem zur Desorption verwendeten Lösungsmittel erreicht werden.

Zur Trennung der EMA-Copolymeren wurde der in Abb. 5.2 verwendete Stufengradient aus Decalin und Cyclohexanon mit Perfectsil 300 als stationäre Phase angewendet. Die Chromatogramme der EMA-Copolymeren von verschiedenen Herstellern sind in Abb. 5.4 dargestellt.



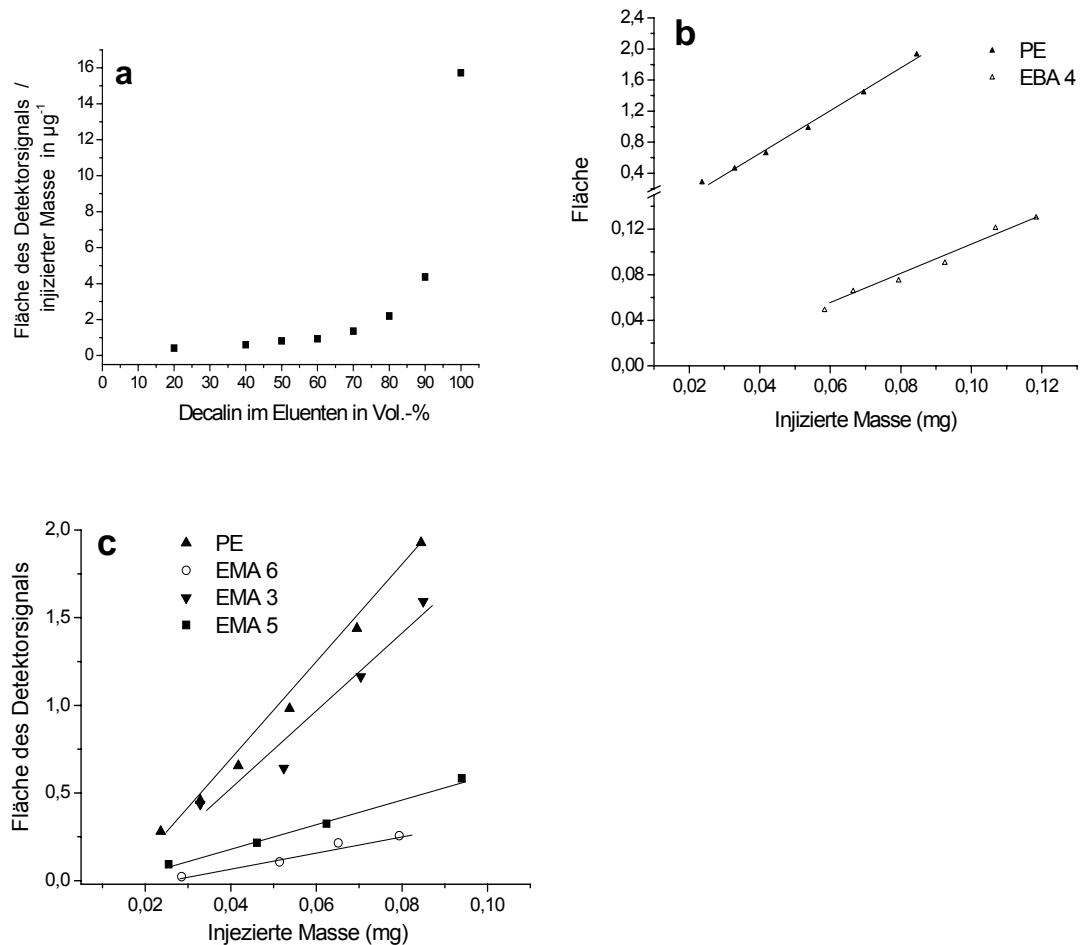
**Abb. 5.4:** Überlagerung der Chromatogramme von EMA-Copolymeren von a) *Arkema* und *Exxon Mobil* und b) *DuPont*; Experimentelle Bedingungen siehe Abb. 5.2.

Wie in Abb. 5.4a gezeigt, werden Copolymere mit einem mittleren MA-Gehalt zwischen 9 und 28 Gew.-% gemäß ihrem MA-Gehalt getrennt. Es können klare Unterschiede im Elutionsverhalten der Proben von unterschiedlichen Herstellern (EMA-Copolymere der Hersteller *Arkema* und *Exxon Mobil* (Abb. 5.4a) und EMA-Copolymere hergestellt von *DuPont* (Abb. 5.5b), beobachtet werden. EMA 7-12 (Abb. 5.4a) eluieren in relativ engen Peaks, während EMA 3, 5 und 6 (Abb. 5.4b) in breiten Peaks eluieren. Dies ist ein Hinweis darauf, dass EMA 3, 5 und 6 eine breite chemische Zusammensetzungsverteilung ausweisen. EMA 5, 6 und 8 zeigen darüber hinaus noch zusätzliche Peaks zwischen 1,5 und 2,5 ml (EMA 8) bzw. 2,5 und 3 ml (EMA 5 und 6). Diese befinden sich für EMA 5 und EMA 6 in der Nähe des Totvolumens der Säule ( $v_0=3.21$  ml). Dies zeigt für EMA 8 das

Vorhandensein von nicht adsorbierenden Fraktionen und für EMA 5 und 6 von sehr schwach adsorbierenden Fraktionen in der Polymerprobe. Auf Grund der zusätzlichen Stufe im Anstieg des Gradientenverlaufes bei 28,7 ml (siehe Abb. 5.2) ändert sich die Desorptionstärke des Eluenten sprunghaft. Dies führt zu einer schnelleren Elution der adsorbierten Polymerfraktionen und somit zu engeren Peaks im Vergleich zu einem langsameren Anstieg des zuvor benutzten Gradienten (Peak von EMA 3 bei 29 ml).

## 5.2 Einflussfaktoren auf das Signal des ELSD

Wie aus der Literatur bekannt, hängt das Signal des ELSD bei konstanten instrumentellen Parametern (Flussrate, Temperatur, Probenschleifen-volumen, Gasfluss usw.) von der Konzentration des Analyten, der Zusammensetzung der mobilen Phase und der Struktur des Analyten ab.<sup>115,116,117</sup> Der Einfluss der Konzentration, der molaren Masse und der chemischen Zusammensetzung des Analyten sowie der Zusammensetzung der mobilen Phase im System Decalin/Cyclohexanon wurde im Kapitel 4 für EVA-Copolymere dargestellt. Um dies auf die hier verwendeten chromatographischen Systeme anzuwenden, wurde der Einfluss der Zusammensetzung der mobilen Phase Decalin-Dibenzylether (Abb. 5.5a) untersucht. In einem weiteren Schritt wurde das ELSD-Signal über die injizierte Masse von EBA 4, EMA 3, 5, 6 und PE ( $M_w = 60$  kg/mol) unter den verwendeten chromatographischen Bedingungen aufgetragen (Abb. 5.5b und c). Somit ist es möglich, für diese Copolymere eine Quantifizierung der Mengenanteile vorzunehmen.



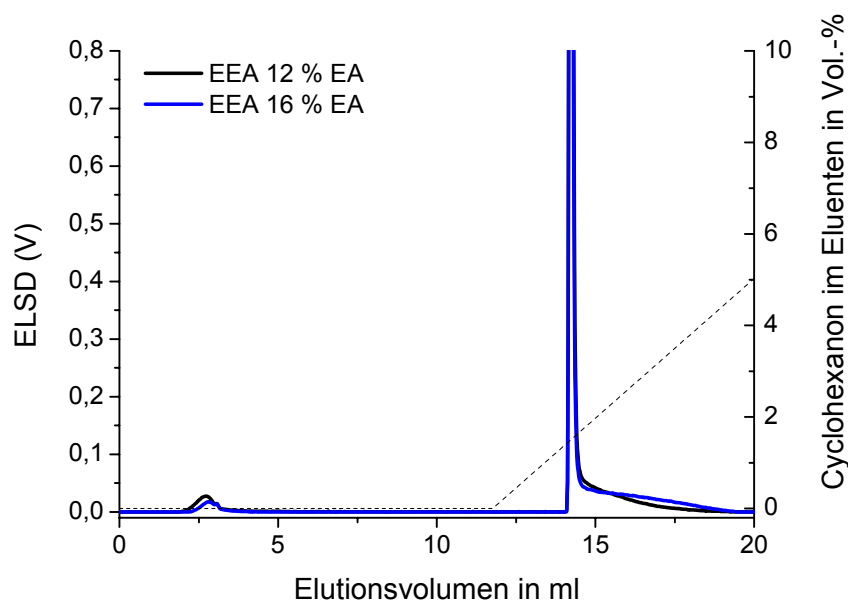
**Abb. 5.5:** Einfluss der experimentellen Parameter auf das a) ELSD-Signal von PE in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der mobilen Phase Decalin/Dibenzylether; stationäre Phase PL-gel HTSB b) Kalibration des chromatographischen Systems Decalin/Dibenzylether mit PE 60 kg/mol und EBA 4; c) Kalibration des chromatographischen System Decalin/Cyclohexanon mit PE 60 kg/mol, EMA 3, EMA 5 und EMA 6; stationäre Phase: Perfectsil 300 für (5.7 b und c), Temperatur: 140°C.

Wie in Abb. 5.5 a dargestellt, verringert sich die Detektorsignalintensität in exponentieller Weise mit einer Zunahme des Dibenzylether-Gehaltes im Eluenten. Bei einer Abnahme des Decalin-Gehaltes von 100 auf 90 Vol.-% kommt es zu einer Abnahme des ELSD-Signals um 75 %. Die gezeigte Abhängigkeit des ELSD-Signals von der chemischen Zusammensetzung des Eluenten ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Kapitel 4 und denen der Literatur.<sup>115,116,117</sup> Die korrespondierende Kalibration der Peakflächen des Copolymeren EBA 4 zeigt ein lineares Verhalten. Hierbei ist die Sensitivität des Detektors für das zu untersuchende Copolymer ein 10faches kleiner als für PE (Abb. 5.5b). Ein ähnliches Verhalten der Kalibrationskurve ist auch bei den Copolymeren EMA 3, 5 und 6 zu

beobachten (Abb. 5.5c). Aus diesen Ergebnissen lässt sich eine starke Abhängigkeit des Detektor-Signals von der Zusammensetzung der mobilen Phase erkennen. Da sich diese durch den eingestellten Gradienten permanent ändert, ist eine quantitative Evaluierung des ELSD-Signals für die zu untersuchenden Copolymere äußerst schwierig.

### 5.3 Wechselwirkungschromatographie von Ethylen-Ethylacrylat (EEA)- und Ethylen-2-Ethylhexylacrylat (EEHA)-Copolymeren

Der in Abb. 5.2 gezeigte Gradient aus Decalin und Cyclohexanon mit Perfectsil 300 als stationäre Phase wurde zur Trennung und Charakterisierung von EEA-Copolymeren eingesetzt. Die Chromatogramme der EEA-Copolymere sind in Abb. 5.6 dargestellt.

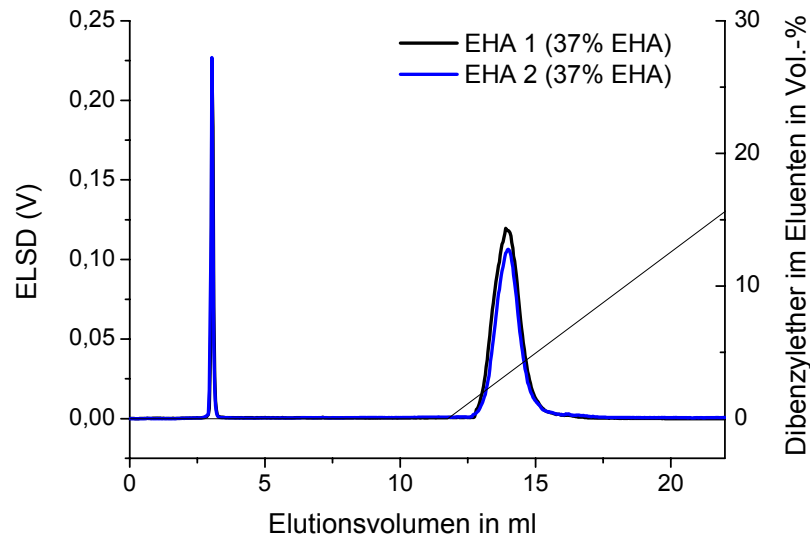


**Abb. 5.6:** Überlagerung der Chromatogramme verschiedener EEA-Copolymere (vgl. Tab. 5.1); Experimentelle Bedingungen siehe Abb. 5.2.; Gradient: gestrichelte Linie.

Wie in Abb. 5.6 zu sehen ist, eluieren die untersuchten EEA-Copolymere ähnlich. Im Vergleich zu dem EEA mit 12 Gew.-% EA weist das EEA mit 16 Gew.-% EA ein längeres Tailing bei höheren Elutionsvolumina auf.

Für die Charakterisierung und Trennung von EEHA-Copolymeren wurde das für EBA-Copolymere optimierte chromatographische System verwendet. Dazu wurde ein Gradient aus Decalin und Dibenzylether als mobile Phase

und das unmodifizierte Kieselgel Perfectsil 300 als stationäre Phase eingesetzt. Die Chromatogramme zweier EEHA-Copolymere, welche sich in ihrem Schmelzindex unterscheiden, sind in Abb. 5.7 dargestellt.



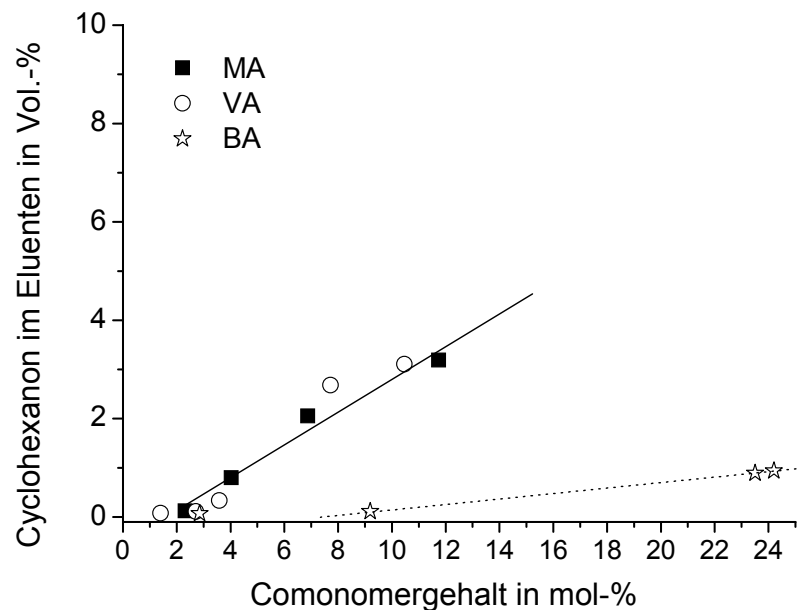
**Abb. 5.7:** Überlagerung der Chromatogramme zweier EEHA-Copolymere (vgl. Tab. 5.1); Experimentelle Bedingungen siehe Abb. 5.3; Lösungsmittel-Gradient: gestrichelte Linie.

Beide untersuchten EEHA-Copolymere mit einem EHA-Gehalt von 37 Gew.-% zeigen ein ähnliches Elutionsverhalten. Beide Proben eluieren in zwei Fraktionen. Eine Fraktion des Polymeren wird adsorbiert und eluiert dann zwischen 12 und 16 ml mit zunehmender Elutionskraft. Die andere Fraktion eluiert bei 3,1 ml, also in der Nähe des Totvolumens der Säule ( $v_0 = 3.21$  ml). Somit weisen die EEHA-Copolymere Fraktionen auf, die sehr schwach mit der stationären Phase wechselwirken. Die zweite Fraktion weist ein ähnliches chromatographisches Verhalten wie EBA 6 mit einem BA-Gehalt von 17 Gew.-% BA auf. Dies bedeutet, dass EHA schlechter an der stationären Phase adsorbiert wird als BA.

#### 5.4 Vergleich des Adsorptionsverhaltens der untersuchten Copolymere

In den Kapiteln 4 und 5 konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass es möglich ist, EVA-, EBA-, EEA-, EMA- und EEHA-Copolymere chromatographisch zu trennen. Die Abb. 5.1 und 5.7 zeigen, dass das

Elutionsverhalten neben der chemischen Zusammensetzung des Copolymers noch von dem verwendeten Comonomer abhängt. So eluiert z.B. ein EBA-Copolymer vor einem EMA-Copolymer bei gleichem Comonomergehalt (mol.-%) und gleicher Comonomerverteilung. In Abb. 5.8 wurde die Zusammensetzung der eluierten Fraktion (Comonomergehalt in mol.-%) über dem Cyclohexanongehalt (Elutionskraft) des Eluenten für EVA-, EMA- und EBA-Copolymere aufgetragen (Abb. 5.8).



**Abb. 5.8:** Korrelation des Comonomergehaltes bei den eluierenden Fraktionen und dem Cyclohexanongehalt im Eluenten (Vol.-% Cyclohexanon) für verschiedene EVA-, EMA- und EBA-Copolymere. Stationäre Phase: Perfectsil 300 (250 x 4,6 mm i.D.). Mobile Phase: Gradient Decalin/Cyclohexanon. Flussrate: 1 ml/min. Injektionsvolumen: 50 µl. Probelösemittel: Decalin. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD.

Wie in der Abb. 5.8 zu erkennen ist, zeigen EMA- und EVA-Copolymere ein ähnliches Elutionsverhalten in Bezug auf den Cyclohexanongehalt in der mobilen Phase. EBA-Copolymere eluieren im Vergleich zu EMA- und EVA-Copolymeren bei einer geringeren Elutionskraft. Dieses chromatographische Verhalten kann durch schwächere Wechselwirkungskräfte des BA im Vergleich zum MA mit der stationären Phase erklärt werden. Sie ergeben sich durch eine stärkere Abschirmung der Acrylatgruppe durch den Butylrest und somit eine geringere Polarität der BA-Gruppe im Vergleich zur MA-Gruppe. EEHA-Copolymere wechselwirken wiederum in einem geringeren

Maße als EBA-Copolymere mit gleicher chemischer Zusammensetzungsverteilung. Somit verringert sich die Wechselwirkung der Acrylat-Einheit mit der stationären Phase mit steigender Kettenlänge des Acrylatrestes.

## 5.5 Fazit

Für die Analyse von EMA-, EBA-, EEA- und EEHA-Copolymeren konnten geeignete chromatographische Methoden bei Temperaturen von 140°C entwickelt werden. Dabei konnten die Copolymere nach dem Anteil an polarem Comonomer getrennt werden. Der Trennmechanismus beruht auf der vollständigen Adsorption und der anschließenden kontrollierten Desorption dieser Copolymere. Ähnlich wie bei den verwendeten chromatographischen Systemen zur Trennung von EVA-Copolymeren hängt das ELSD-Signal stark von der Zusammensetzung der mobilen Phase ab. Zusätzlich hängt das ELSD-Signal von der chemischen Zusammensetzung der Probe sowie der Konzentration der Probe ab. Dies erschwert die quantitative Bestimmung der einzelnen Copolymerfraktionen erheblich.

Durch die chromatographische Trennung von EMA- und EBA-Copolymeren nach dem Acrylat-Gehalt konnten zwei Probensets identifiziert werden. Diese unterscheiden sich in der Breite der chemischen Zusammensetzungsverteilung. So eluieren die Proben der Hersteller *Arkema* und *ExxonMobil* in relativ engen Peaks, die Proben des Herstellers *DuPont* hingegen zeigen breite Peaks. Beide Probensets besitzen Proben, welche darüber hinaus noch Fraktionen mit einem geringen Acrylatanteil bzw. PE enthalten. Dies kann jedoch mit den beschriebenen Gradientenmethoden nicht näher beurteilt werden. Teile dieser Arbeit wurden in der Fachzeitschrift *Macromolecular Chemistry and Physics* veröffentlicht.<sup>119</sup>

## 6 HPLC-FTIR Kopplung

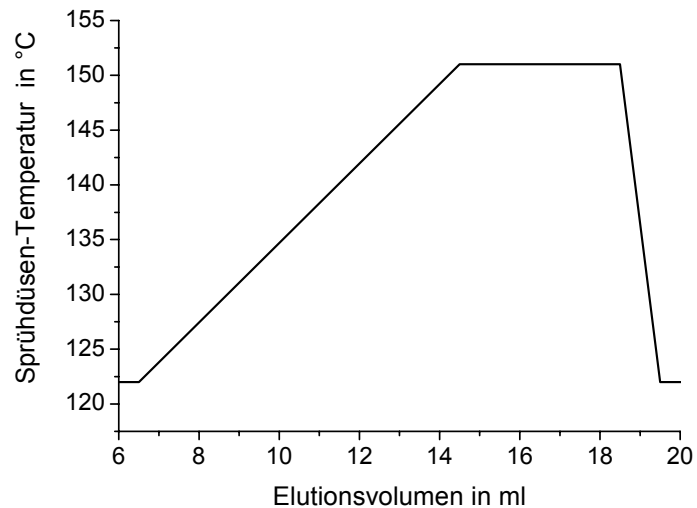
Zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung als Funktion des Elutionsvolumens ( $V_e$ ) ist es notwendig, die chemische Zusammensetzung für das jeweilige Elutionsvolumen zu bestimmen. Dazu kann die Chromatographie mit einem chemoselektiven Detektor, z.B. der NMR- oder IR-Spektroskopie gekoppelt werden. Wegen den geringeren Kosten und der einfachen Durchführbarkeit der IR- im Vergleich zur NMR-Spektroskopie ist hier die FTIR-Spektroskopie die Methode der Wahl. Wie in Kapitel 2 dargestellt, kann die Kopplung mittels Flusszelle (online) oder mittels des LC-Transform-Interface erfolgen. Bei Verwendung der in Kapitel 4 und 5 entwickelten chromatographischen Systeme mit einer FTIR-Flusszelle oder dem IR 4 (*PolymerChar*, Valencia) konnten keine geeigneten Bedingungen für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der zu untersuchenden Copolymere gefunden werden. Bei Verwendung dieser chromatographischen Methoden zeigen die Eluenten Cyclohexanon bzw. Dibenzylether in dem für die Auswertung interessanten Wellenbereich zwischen 1630 und 1800  $\text{cm}^{-1}$  (Carbonylbande) eine hohe Eigenabsorption. Bei Cyclohexanon ist es die intensive Carbonylbande, welche die Carbonylbande des Analyten überlagert. Bei Verwendung von Dibenzylether reicht die intensive Bande der C=C-Streckschwingung bis in den Bereich der Carbonylbande. Somit ist eine Detektion der Carbonylbande unmöglich. Erschwerend kommt hinzu, dass sich bei der IR-Detektion unter Gradientenbedingungen die Lösungsmittelzusammensetzung auf die Lage der Schwingungsbanden auswirkt. Während bei isokratischer Elution, wie sie in der SEC oder der kritischen Chromatographie verwendet wird, die Lage der Banden konstant ist, verändert sich bei der Gradientenchromatographie die Position der Schwingungsbanden mit Änderung der Eluentzusammensetzung. Dies erschwert die Detektion erheblich.

Alternativ wurde innerhalb dieser Arbeit eine Kopplung über das LC-Transform Interface verwendet. Diese Kopplungstechnik wurde schon erfolgreich bei der HT-SEC-FTIR angewendet.<sup>32,96</sup> Aber auch die Gradientenchromatographie konnte mittels LC-Transform Interface erfolgreich mit der FTIR-Spektroskopie gekoppelt werden.<sup>120</sup> Dies wurde jedoch bisher nur für

Polymere, welche sich bei Raumtemperatur lösen, durchgeführt. Bei diesem Ansatz wird das Polymer auf eine rotierende Germaniumscheibe aufgetragen und der Eluent durch Anlegen von Vakuum entfernt. Dies führt zur Bildung eines Polymerfilms, bei dem die chromatographische Information durch die Position auf der Scheibe wiedergespiegelt wird. Dieser Film wird dann offline mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Zu diesem Zweck ist es erforderlich, einen homogenen Polymerfilm zu erhalten. Dies kann durch Einstellen der Verdampfungsparameter wie Druck, Temperatur der Sprühdüse bzw. der Germaniumscheibe erfolgen.

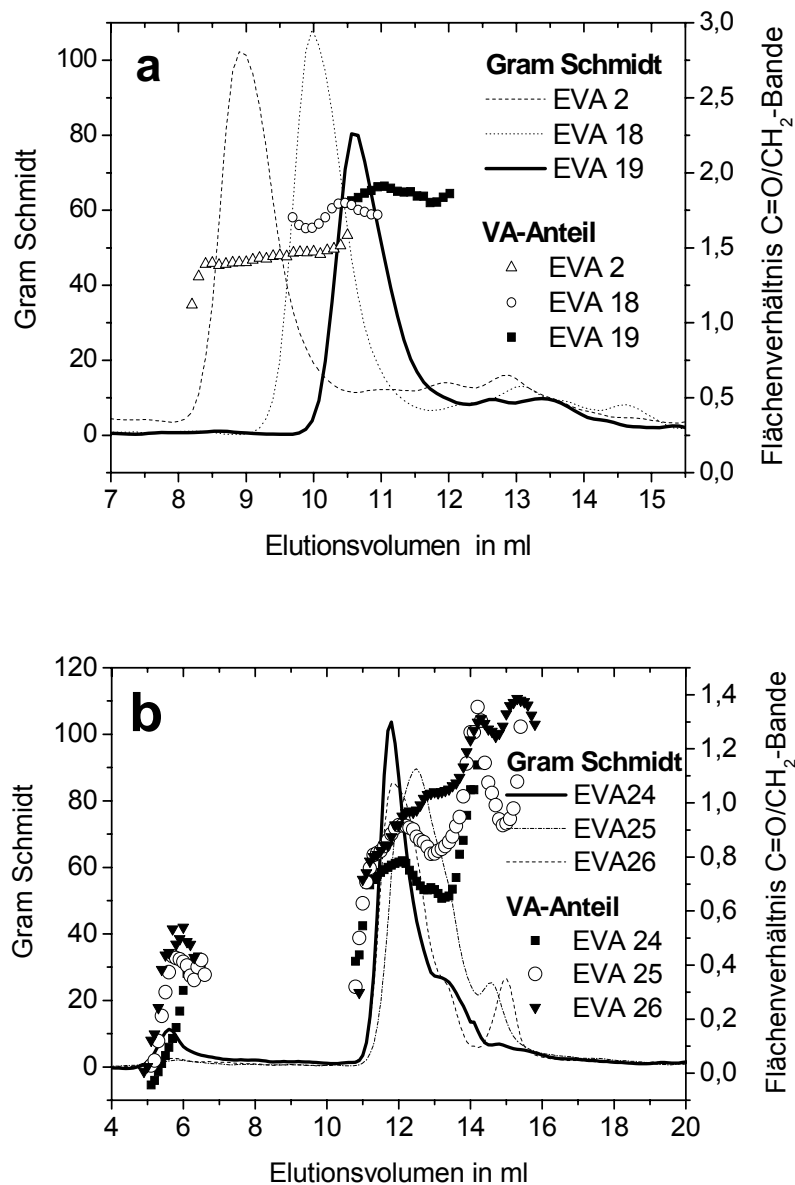
## **6.1 EVA-Copolymere**

Bei Untersuchungen zur Trennung von EVA-Copolymeren mit einem Decalin/Cyclohexanon-Gradienten wurde bei dem Einsatz des LC-Transform Interface ein schwarzer Rückstand auf der Germaniumscheibe gefunden. Diese Beobachtung lässt auf eine Zersetzung schließen. Um diese zu verhindern, kann entweder auf andere mobile Phasen wie n-Decanol zurückgegriffen werden oder die verwendeten mobilen Phasen müssen durch Vakuumdestillation gereinigt werden. Für die Untersuchungen wurde das zur Desorption eingesetzte Cyclohexanon durch n-Decanol ersetzt bzw. für weitere Experimente destillativ gereinigt. Auf Grund der unterschiedlichen Siedepunkte der Komponenten der mobilen Phase (Decalin, S.p. 190 °C und n-Decanol S.p. 230 °C) kann durch die Verwendung eines Temperaturgradienten für die Sprühdüse des LC-Transform Interface eine optimale Filmbildung eingestellt werden. Nach Vorversuchen stellte sich der in Abb. 6.1 gezeigte Gradient als die beste Option heraus. Bei Verwendung anderer Temperaturen oder Temperaturgradienten kam es zur Ausfällung des Polymeren in der Düse, d.h. die aufgetragene Menge verringerte sich, und es kam zu starken Inhomogenitäten der aufgetragenen Spur. Dies zeigt sich dann in einer schlechteren Qualität der IR-Spektren.



**Abb. 6.1: Temperaturgradient der Düse des LC-Transform Interface beim Gradienten Decalin/1-Decanol.**

In Abb. 6.2a und b wird die Gram Schmidt Auftragung, welche mit der Probenkonzentration korreliert, und das Peakflächenverhältnis der Carbonyl-/CH<sub>2</sub>-Valenzschwingung für die Proben EVA 2,18,19, 24, 25 und 26 dargestellt. Die Proben EVA 2,18 und 19 wurden mit einem Decalin/1-Decanol-Gradienten (Abb. 6.2a) und EVA 24-26 mit einem Decalin/Cyclohexanon (destillativ gereinigt)-Gradienten (Abb. 6.2b), getrennt.

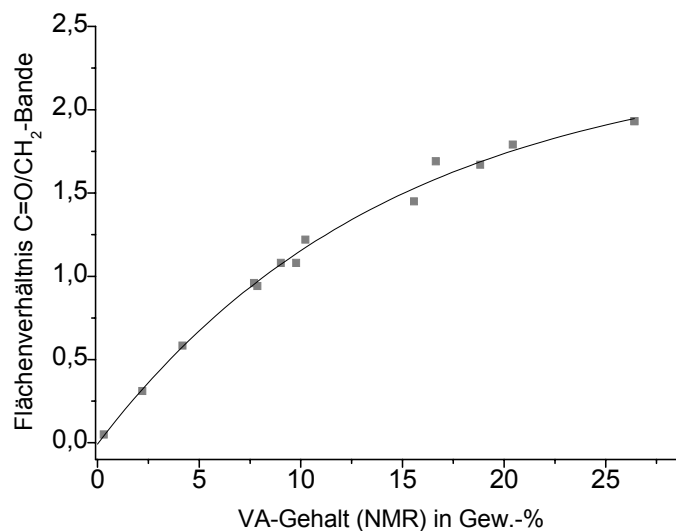


**Abb. 6.2:** a) HPLC-FTIR Analyse der Proben EVA 2, 18 und 19 bei Verwendung des in Abb. 6.1 gezeigten Gradienten der Düsensentemperatur und b) HPLC-FTIR Analyse der Proben EVA 24-26 mit dem Gradienten Decalin/Cyclohexanon, konstante Düsensentemperatur: 129 °C.

Für alle untersuchten Proben wurde ein Anstieg des Peakflächenverhältnisses Carbonyl- ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) zu  $\text{CH}_2$ -Gruppe ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) mit dem Elutionsvolumen beobachtet (Fig. 6.2a und b). Dies bedeutet, dass der VA-Anteil im Copolymeren mit dem Elutionsvolumen zunimmt. Somit konnte eine Trennung nach der chemischen Zusammensetzung von EVA-Copolymeren für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten chromatographischen Systeme nachgewiesen werden. Es zeigte sich durch den Einsatz der HPLC-FTIR-

Kopplung, dass die analysierten Proben chemisch inhomogen sind. Dieses Ergebnis ist von Bedeutung, da für EVA-Copolymere aufgrund der vergleichbaren Reaktivitäten der Comonomere und den daraus resultierenden Copolymerisationsparametern (vgl. Kapitel 4) chemisch homogene Copolymere zu erwarten wären.

In einem weiteren Schritt konnten die aus dem Bandenverhältnis ermittelten relativen Comonomergehalte in absolute Werte durch eine Kalibration umgerechnet werden. Zu diesem Zweck wurde eine Serie von EVA-Copolymeren mit der NMR-Spektroskopie analysiert. Die daraus erhaltenen VA-Gehalte wurden dann mit den Peakflächenverhältnissen der IR-Analyse korreliert (Abb. 6.3). Dazu wurden die Proben ohne chromatographische Auftrennung auf die Germaniumscheibe aufgesprüht.



**Abb. 6.3: Korrelation der VA-Gehalte (NMR-Spektroskopie) mit dem relativen VA-Gehalt aus den FTIR-Messungen.**

Zur Berechnung der VA-Gehalte aus den Flächenverhältnissen der Carbonyl-/CH<sub>2</sub>- Adsorptionsbanden wurde folgende asymptotische Gleichung in dem Bereich zwischen 0 und 30 Gew.-% verwendet:

$$y = 2,3197 - 2,33002 * 0,93306^{-x} \quad (\text{Gl. 6.1})$$

$$x = \ln\left(\frac{y - 2,3197}{-2,33002}\right) * \ln(0,93306) \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Mit:

x = VA-Gehalt in Gew.-%

y = Flächenverhältnis der Carbonyl- zur CH<sub>2</sub>-Bande (FTIR-Messung)

Die Gram Schmidt Plots repräsentativer EVA-Copolymere und die dazugehörigen VA-Gehalte sind in Abb. 6.4a und b dargestellt.

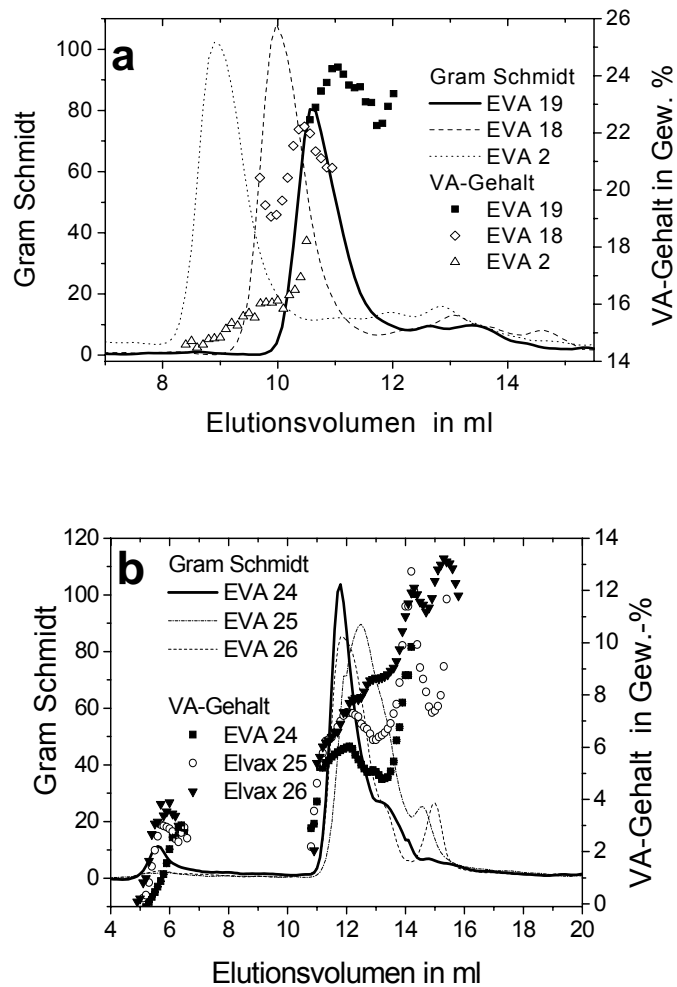


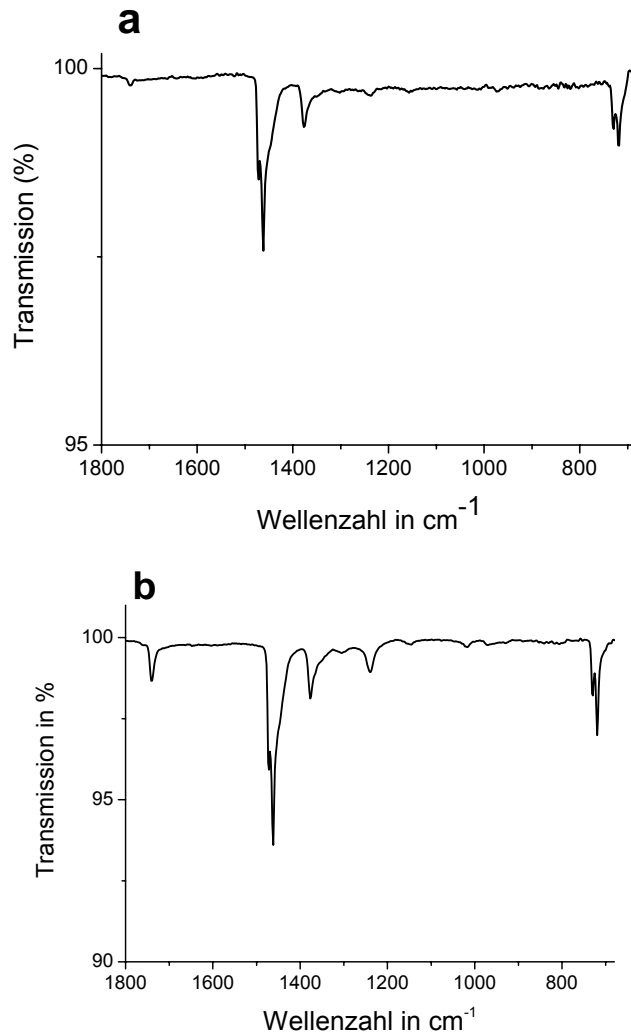
Abb. 6.4: HPLC-FTIR Analyse der Proben a) EVA 2,18,19 und b) EVA 24-26.

Für die untersuchten EVA-Copolymere wurden folgende VA-Verteilungen (Tab. 6.1) mittels HPLC-FTIR gemessen:

**Tab. 6.1: Mittlerer VA-Gehalt und die VA-Verteilung gemessen mit der HPLC-FTIR.**

<b>Probe</b>	<b>Durchschnittl. VA-Gehalt in Peak 1 Gew.-% (FTIR)</b>	<b>Durchschnittl. VA-Gehalt in Peak 2 Gew.-% (FTIR)</b>	<b>Schwankungsbreite des VA-Gehalts Gew.-% (LC-FTIR)</b>
EVA 2	-	14,8	14,0 – 16,0
EVA 18	-	19,1	18,0 - 22,0
EVA 19	-	22,8	20,0 – 24,0
EVA 24	0,5	6,0	0,0 - 10,0
EVA 25	3,0	7,3	0,0 – 12,0
EVA 26	3,5	8,4	0,0 – 12,0

Wie in Abb. 6.4 und in Tab. 6.1 zu sehen ist, eluiert ein Teil der Proben EVA 24-26 zwischen 4,4 und 7,0 ml mit einem VA-Gehalt zwischen 0-3.5 Gew.-%. Das Vorhandensein von PE konnte für die Probe EVA 26 durch HPLC-FTIR nachgewiesen werden. So zeigt das FTIR-Spektrum bei einem Elutionsvolumen von 4 ml keine Carbonylbande (Abb. 6.5a), während bei 5 ml Elutionsvolumen klar das Signal der Carbonylbande zu erkennen ist (Abb. 6.5b).

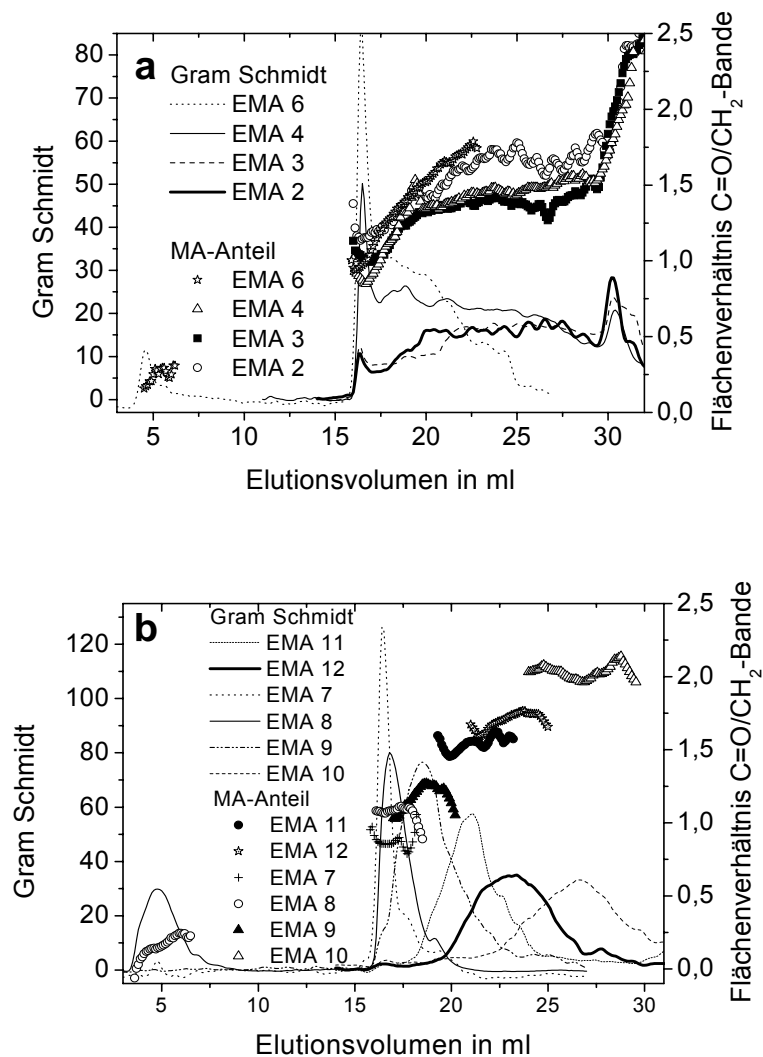


**Abb. 6.5: FTIR-Spektren der Probe EVA 3 beim Elutionsvolumen von a) 4 ml und b) 5 ml.**

Die Schwingungsbande bei  $1376\text{ cm}^{-1}$  in der PE-Fraktion deutet auf  $\text{CH}_3$ -Gruppen<sup>121</sup> hin. Diese können entweder von Verzweigungen oder von Endgruppen herrühren. Somit kann die PE-Fraktion in EVA 26 entweder lineares PE-Wachs oder verzweigtes PE sein. Diese Ergebnisse zeigen die Empfindlichkeit der verwendeten HPLC-Systeme bereits bei kleinen Änderungen in der chemischen Zusammensetzung. Darüber können auch weitere Informationen wie eventuelle zusätzliche Alkylverzweigungen z.B. bei EVA 26 gewonnen werden.

## 6.2 EMA-Copolymere

Abb. 6.6a und b zeigen die Gram Schmidt Auftragung und das Peakflächenverhältnis der Carbonyl- zur  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingung der Proben EMA 7-12, EMA 2-4 und 6 (9-28 Gew.-% MA).

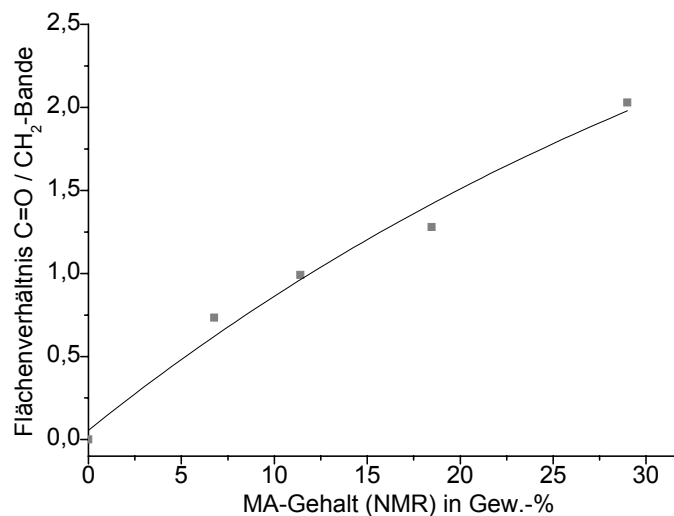


**Abb. 6.6:** Überlagerung der HPLC-FTIR Analysen der Proben a) EMA 2-4 and 6 und b) EMA 7-12.

Im Hauptpeak wurde für alle Proben, ausgenommen EMA 7 und 8, ein Anstieg des Peakflächenverhältnisses der Carbonylgruppe ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) zur  $\text{CH}_2$ -Gruppe ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) mit dem Elutionsvolumen beobachtet (Abb. 6.6a und b). Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Trennung nach dem MA-Gehalt stattfindet. Die analysierten Proben weisen eine Schwankungsbreite im MA-Gehalt auf. Bei einer chemisch homogenen Probe würde man ein konstantes

Flächenverhältnis der Carbonylschwingung zur CH<sub>2</sub>-Schwingung erhalten, wie es z.B. bei EMA 7 zu beobachten ist.

Um absolute Werte für die Konzentration zu erhalten, wurde wie bereits für die EVA-Copolymere gezeigt, eine Serie von EMA-Copolymeren mit der NMR-Spektroskopie untersucht und der MA-Gehalt bestimmt. Die so erhaltenen MA-Gehalte wurden dann mit den Peakflächenverhältnissen der IR-Analyse korreliert (Abb. 6.7). Dazu wurden die Gesamtproben ohne Trennung auf die Germaniumscheibe aufgesprüht.



**Abb. 6.7:** Korrelation des MA-Gehaltes, der mit NMR gemessen wurde und dem Peakflächenverhältnis der Carbonyl- (1730 cm<sup>-1</sup>) und der -CH<sub>2</sub>-Gruppe (1450 cm<sup>-1</sup>) gemessen mit der FTIR.

Ähnlich wie bei den EVA-Copolymeren wurde zur Berechnung der MA-Gehalte aus den Flächenverhältnissen der Carbonyl- und CH<sub>2</sub>-Absorptionsbanden folgende Gleichung in dem Bereich zwischen 0 und 30 Gew.-% gewählt:

$$y = 4,09440 - 4,03898 * 0,97794^x \quad (\text{Gl. 7.3})$$

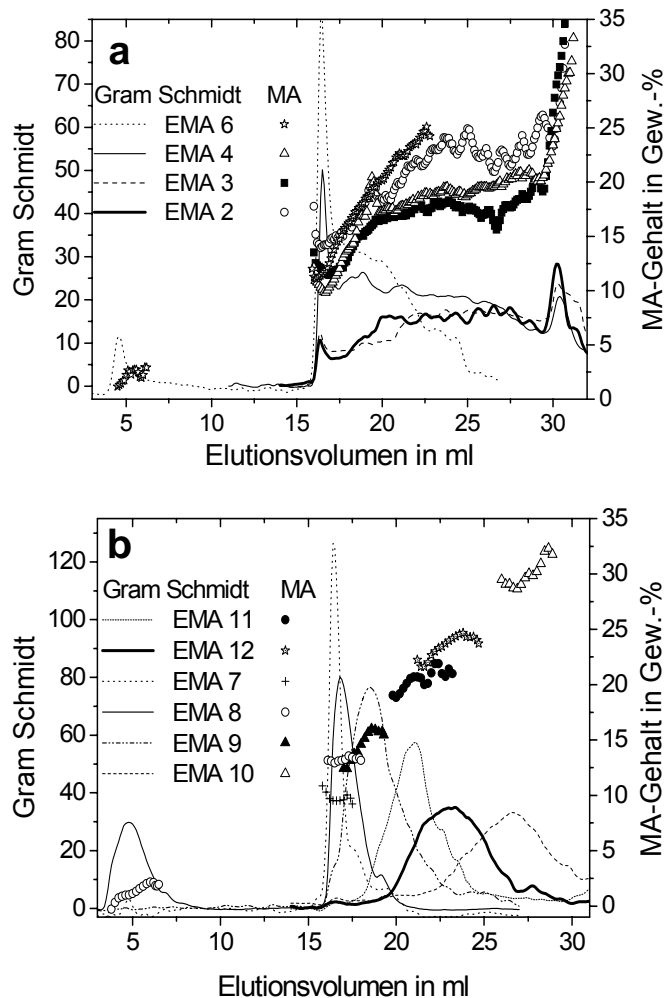
$$x = \ln\left(\frac{y - 4,09440}{-4,03898}\right) * \ln(0,97794) \quad (\text{Gl. 7.4})$$

Mit:

x = MA-Gehalt in Gew.-%

y = Flächenverhältnis der Carbonyl- zur CH<sub>2</sub>-Bande (FTIR-Messung)

Die Gram Schmidt Plots der EMA-Copolymeren und die kalkulierten MA-Gehalte sind in Abb. 6.8a und b dargestellt.



**Abb. 6.8:** Überlagerung der Chromatogramme der HPLC-FTIR Analyse von a) EMA 2-4 and 6 und b) EMA 7-12.

Aus den erhaltenen Ergebnissen können zwei Probensätze identifiziert werden. Der erste Probensatz (EMA 2,3,4 und 6) weist eine breite chemische Zusammensetzungsverteilung auf. Hierbei schwankt der MA-Gehalt um  $\pm 50\%$  um den Mittelwert. Der zweite Probensatz (EMA 7-12) hat eine engere chemische Zusammensetzungsverteilung, bei dem der MA-Gehalt ca.  $5\%$  um den Mittelwert schwankt (Tab. 6.2). Innerhalb dieser Proben zeigen EMA 7 und 8 eine relativ homogene chemische Zusammensetzung. Hier ist lediglich eine Abweichung von  $\pm 0,2\%$  Gew.-% vom mittleren MA-Gehalt zu beobachten. Die durchschnittlichen MA-Gehalte von EMA 7-12 und die dazugehörige chemische Zusammensetzungsverteilung sind in

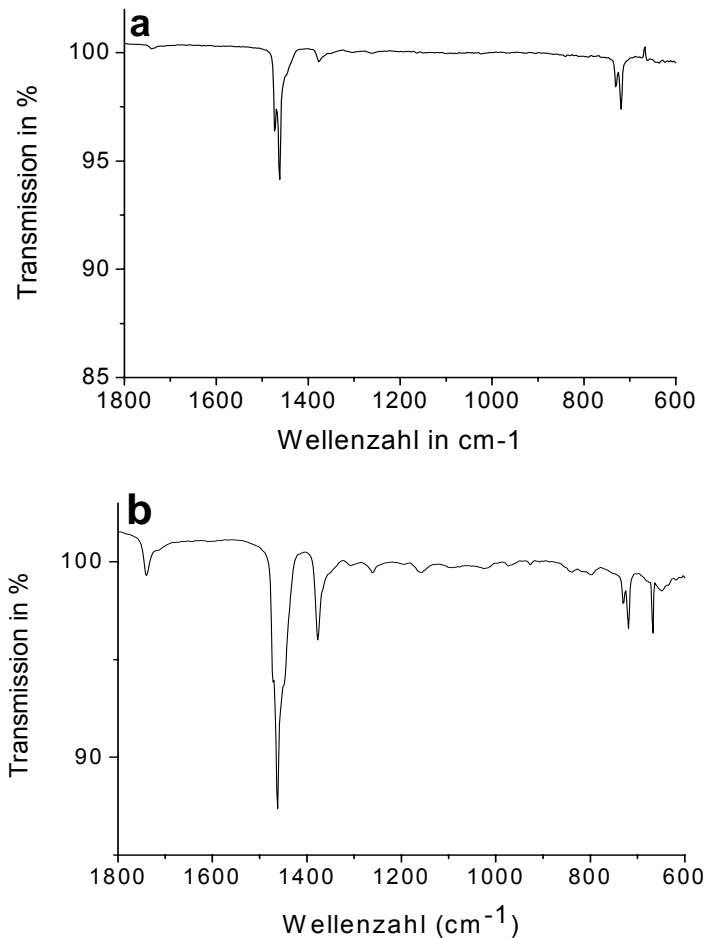
Tab. 6.2 zusammengefasst.

**Tab. 6.2: Mittlerer MA-Gehalt und die MA-Verteilung gemessen mit der HPLC-FTIR und der mittlere MA-Gehalt gemessen mit der NMR-Spektroskopie.**

<b>Probe</b>	<b>Durchschnittl. MA-Gehalt in Gew.-% (FTIR)</b>	<b>Durchschnittl. MA-Gehalt in Gew.-% (NMR)</b>	<b>Schwankungsbreite des MA-Gehalts in Gew.-% (LC-FTIR)</b>
EMA 11	20.5	n.a.	18.9 – 21.4
EMA 12	23.4	n.a.	22.0 – 24.7
EMA 7	9.7	6.8	9.5 – 10.0
EMA 8	13.2	11.4	13.2 – 13.6
EMA 9	14.6	18.5	12.4 – 16.0
EMA 10	30.1	29	29.0 – 32.5

Im Vergleich zu den mit der NMR-Spektroskopie erhaltenen MA-Gehalten weichen die mittels HPLC-FTIR ermittelten MA-Gehalte um bis zu 3 Gew.-% ab. Die größten Abweichungen zur NMR ergeben sich für EMA 7 und 9. Dies lässt sich vor allem durch die Kalibrationskurve erklären, da für diese MA-Gehalte die größten Abweichungen der Messpunkte im Vergleich zur Kalibrationskurve zu beobachten sind.

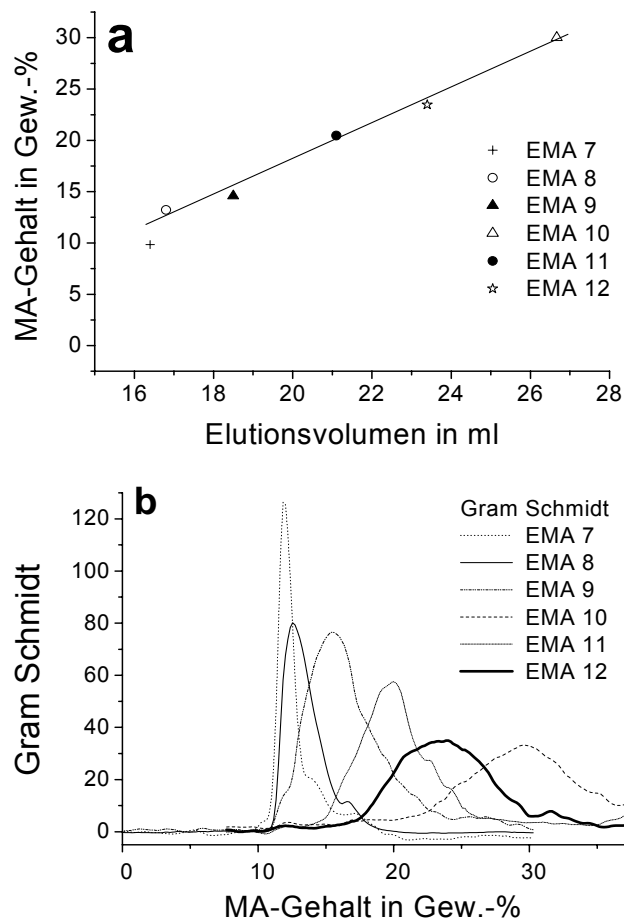
In beiden Probensets wurden Proben (EMA 8 und 6) mit einem zweiten Elutionspeak identifiziert. Der MA-Gehalt des zweiten Peaks bewegt sich zwischen 1 und 2,5 (EMA 6) bzw. zwischen 0 - 2 Gew.-% (EMA 8). Das Vorhandensein von PE-Homopolymer in der Probe EMA 8 kann durch IR-Spektren bei ausgewählten Elutionsvolumina (Abb. 7.10a) nachgewiesen werden. Bei einem Elutionsvolumen von 4 ml ist keine Carbonylbande ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen (Abb. 6.9a) während das FTIR-Spektrum bei 5 ml klar eine Absorptionsbande der Carbonylschwingung zeigt (Abb. 6.9b).



**Abb. 6.9:** IR-Spektren der Probe EMA 8 beim Elutionsvolumen von a) 4 ml und b) 5 ml.

Die beobachtete Absorptionsbande bei  $1376\text{ cm}^{-1}$  in der PE-Fraktion deutet auf  $\text{CH}_3$ -Gruppen<sup>122</sup> hin, die entweder von linearen Kettenenden oder Endgruppen herrühren können. Somit kann die PE-Fraktion in EMA 4 entweder lineares PE-Wachs oder verzweigtes PE sein.

Um den Zusammenhang zwischen dem Elutionsvolumen und dem MA-Gehalt zu untersuchen, wurde das Elutionsvolumen am Peakmaximum der Proben EMA 7-12 als Funktion des kalkulierten durchschnittlichen MA-Gehaltes dargestellt. Im Bereich zwischen 10 und 28 ml ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Elutionsvolumen und MA-Gehalt (Abb. 6.10a). Dies erlaubt eine Auftragung der erhaltenen Elugramme über dem MA-Gehalt (Abb. 6.10b).



**Abb. 6.10:** a) Abhängigkeit des Elutionsvolumens vom MA-Gehalt im Copolymer und b) die daraus resultierende Auftragung des Konzentrationssignals als Funktion des MA-Gehaltes für ausgewählte Copolymerproben.

Diese Umrechnung ermöglicht es, die Polydispersität der chemischen Zusammensetzung von EMA-Copolymeren aus den Elutionsvolumina der Peaks zu bestimmen und darzustellen. Somit ist eine Bestimmung des MA-Gehaltes aus den Elugrammen ohne Verwendung des LC-Transform möglich. Jedoch weisen die ermittelten chemischen Zusammensetzungen im Vergleich zu der HPLC-FTIR Analyse (vgl. Tab. 6.2) eine etwas breitere chemische Zusammensetzungsverteilung auf. Dies kann durch Peakverbreiterung hervorgerufen werden. Aber auch der Einfluss der Molmasse (vgl. Kapitel 4.4) auf das Elutionsvolumen kann zu einer Peakverbreiterung führen.

### 6.3 EBA-Copolymere

Abb. 6.11 zeigt die Gram-Schmidt-Auftragung und das Peakflächenverhältnis der Carbonyl-/CH<sub>2</sub>-Valenzschwingungen für EBA 1-3, EBA 8 und 11 (2,9-24 mol-% BA).

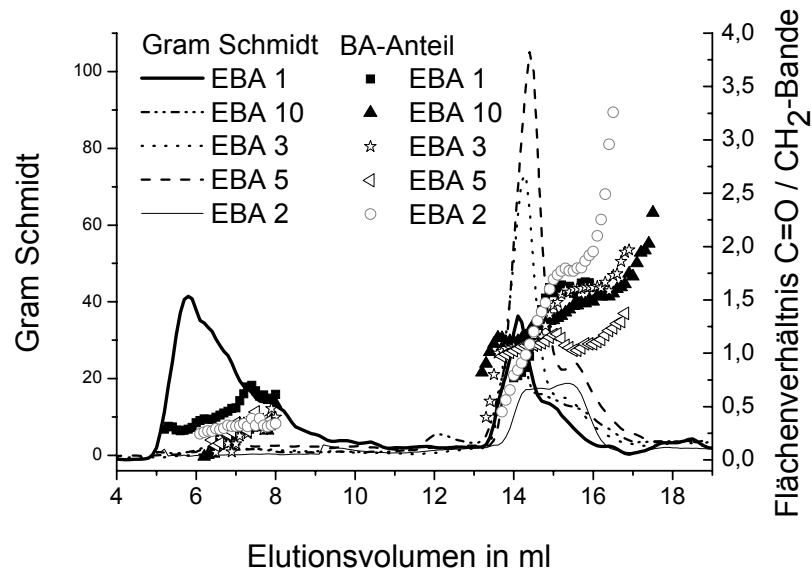


Abb. 6.11: Überlagerung der Ergebnisse der HPLC-FTIR Analyse von EBA 1-3 und EBA 5 und 10. Experimentelle Daten: siehe Abb. 5.3; Detektor: LC-Transform, Düsentemperatur: 129 °C.

Im Hauptpeak (Elutionsvolumen 12 – 18 ml) kann für alle Proben, ähnlich wie bei den EMA- und EVA-Copolymeren, ein Anstieg des Peakflächenverhältnisses der Carbonylgruppe (1730 cm<sup>-1</sup>) zur CH<sub>2</sub>-Gruppe (1450 cm<sup>-1</sup>) mit dem Elutionsvolumen beobachtet werden (Abb. 6.11). Dies bedeutet, dass der BA-Anteil mit dem Elutionsvolumen zunimmt. Somit findet, wie bereits bei der Untersuchung der EVA-Copolymeren beobachtet, eine Trennung nach der chemischen Zusammensetzung statt. Des Weiteren zeigen die analysierten Proben eine Schwankungsbreite in der chemischen Zusammensetzung. Bei einer chemisch homogenen Probe würde man ein konstantes Flächenverhältnis der Carbonylschwingung zur CH<sub>2</sub>-Schwingung erhalten. Jedoch kann in dem verwendeten System Decalin/Cyclohexanon (vgl. Abb. 5.2 und 5.3) keine optimale Trennung der EBA-Copolymeren nach dem BA-Gehalt gelingen.

Die IR-Spektroskopie liefert jedoch lediglich relative Werte der Zusammensetzung. Um absolute Werte des BA-Gehaltes zu erhalten, ist

eine Kalibration mit einer „Absolutmethode“, beispielsweise der NMR-Spektroskopie, erforderlich. Zu diesem Zwecke wurde eine Serie von EBA-Copolymeren mit der NMR-Spektroskopie untersucht und der BA-Gehalt bestimmt. Die so erhaltenen BA-Gehalte wurden mit den Peakflächenverhältnissen der FTIR-Analyse, bei welcher die Gesamtprobe ohne Trennung auf die Germaniumscheibe aufgesprüht wird, korreliert (Abb. 6.12a). Die Gram-Schmidt-Plots der EBA-Copolymeren und die kalkulierten BA-Gehalte sind in Abb. 6.12b dargestellt.

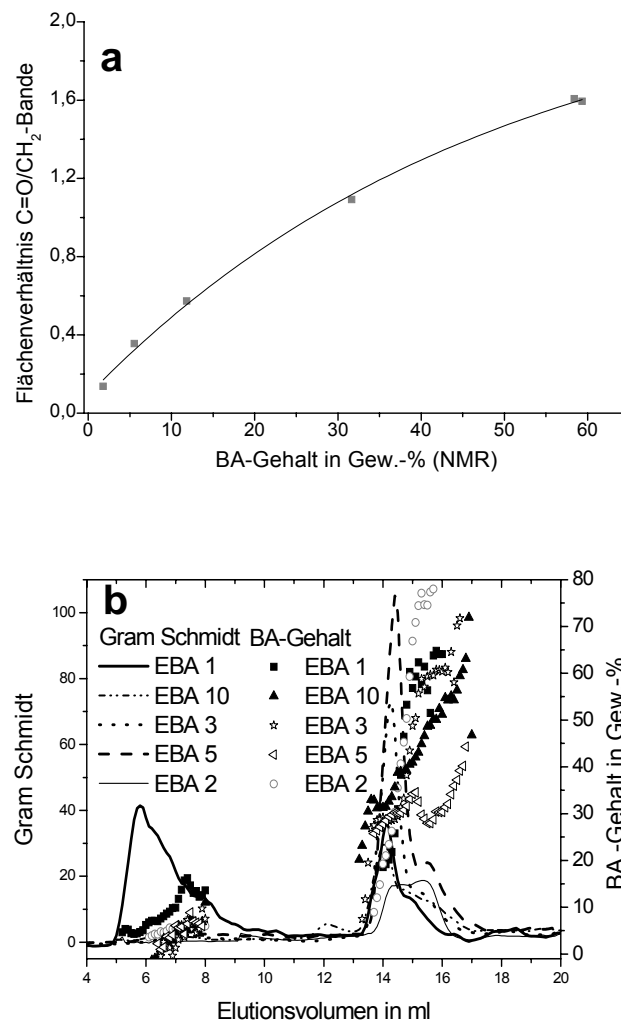


Abb. 6.12: a) Korrelation zwischen dem BA-Gehalt, welcher mit der NMR-Spektroskopie gemessen wurde und dem Peakflächenverhältnis der Carbonylschwingungsbande ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) und der  $\text{CH}_2$ -Gruppe ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) gemessen mit der IR-Spektroskopie; b) Überlagerung der Ergebnisse der HPLC-FTIR-Analyse von EBA-Copolymeren.

Alle untersuchten EBA-Copolymere weisen eine Heterogenität bezüglich der chemischen Zusammensetzung auf. Dies zeigt sich z.B. bei EBA 10 in einer Spanne des BA-Gehaltes von 0 bis 60 Gew.-%. Aus den erhaltenen Ergebnissen können für alle Proben bis auf EBA 2 zwei Elutionsbereiche unterschieden werden. Dabei bewegt sich der BA-Gehalt des ersten Peaks (5-8 ml) zwischen 1 und 8 Gew.-% (EBA 3, 5 und 10) bzw. zwischen 4,3 – 15,7 Gew.-% (EBA 1). Der BA-Gehalt nimmt dabei mit steigendem Elutionsvolumen zu. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das Copolymere mit der stationären Phase wechselwirkt. Die durchschnittlichen BA-Gehalte im zweiten Elutionspeak (14-18 ml) sowie die Maxima und Minima des BA-Gehaltes sind in der Tab. 6.3 zusammengefasst.

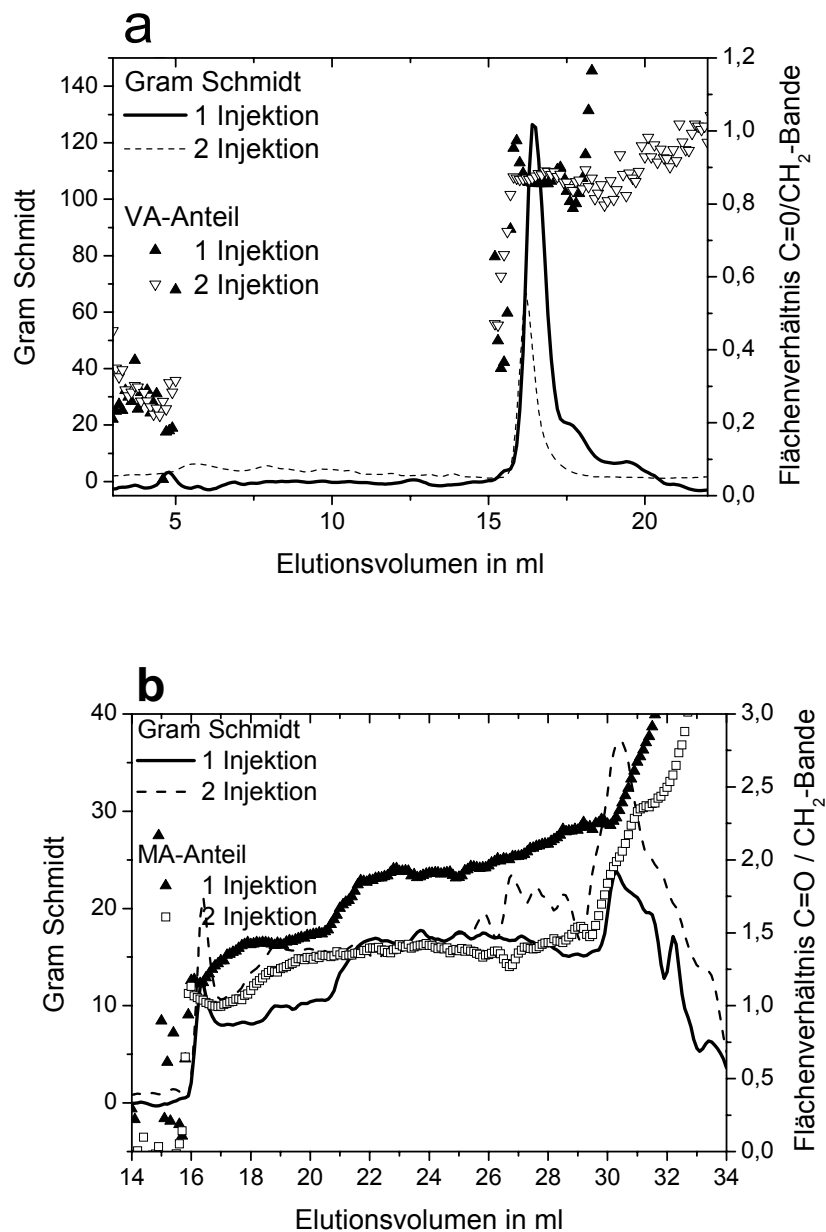
**Tab. 6.3: Mittlerer BA-Gehalt und die BA-Verteilung gemessen mit der HPLC-FTIR Methode und der durchschnittliche BA-Gehalt, gemessen mit der NMR-Spektroskopie.**

<b>Probe</b>	<b>Durchschnittl. BA-Gehalt in Gew.- % (FTIR)<sup>1</sup></b>	<b>Durchschnittl. BA-Gehalt in Gew.-% (FTIR)<sup>2</sup></b>	<b>Minima und Maxima des BA-Gehalts in Gew.-% (FTIR)</b>	<b>Durchschnittl. BA-Gehalt in Gew.-% (NMR)</b>
EBA 1	9,05	-	4,3 – 15,7	11,82
EBA 2	-	54,2	12,1 - 92,7	59,3
EBA 3	4,8	41,5	1,4 – 65,0	31,7
EBA 5	5,0	31,6	1,0 – 44,3	-
EBA 10	4,4	43,2	1,0 – 63,1	-

<sup>1</sup> Peak 1 (5-8 mL), <sup>2</sup> Peak 2 (14-18 mL)

## 6.4 Reproduzierbarkeit

Um die Ergebnisse in den Kapiteln 6.1-6.3 richtig zu bewerten ist es erforderlich, die Reproduzierbarkeit der eingesetzten HPLC-FTIR-Methoden zu untersuchen. Dazu wurden die relativen MA-Gehalte für das breit verteilte EMA 3 und für das engverteilte EMA 7 untersucht. Die Ergebnisse für EMA 3 und EMA 7 sind in Abb. 6.13 dargestellt.

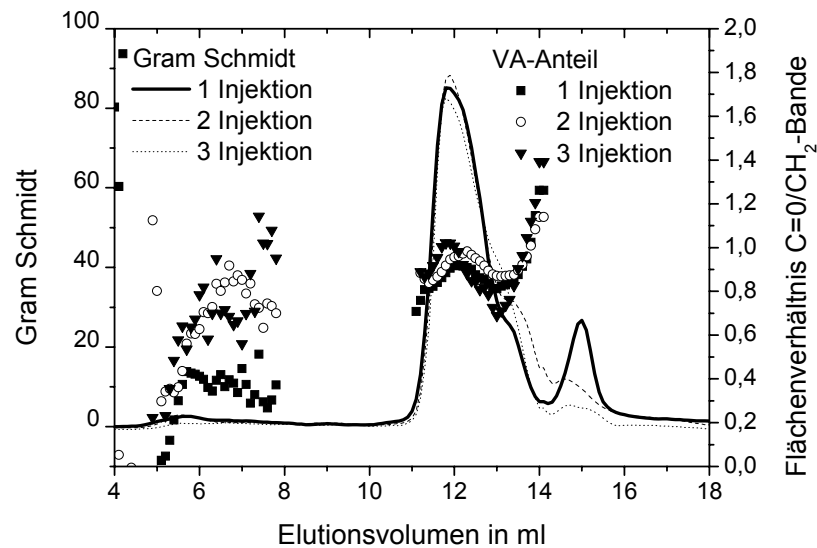


**Abb. 6.13: Überlagerung der HPLC-FTIR Analysen der Proben a) EMA 7 und b) EMA 3.**

Für EMA-Copolymere wie z.B. EMA 7, die über eine enge chemische Zusammensetzungsverteilung aufweisen, können sehr gute Reproduzierbarkeiten mit Abweichungen von  $\leq 3\%$  vom mittleren Peakflächenverhältnis erreicht werden. Bei EMA 7 liegt sie bei unter  $1\%$ . Bei Copolymeren mit einer breiten chemischen Zusammensetzungsverteilungen, wie die EMA-Copolymere der Firma *DuPont* ergibt sich eine höhere Abweichung, die bis zu  $10\%$  vom mittleren Peakflächenverhältnis betragen kann (vgl. Abb. 6.13b). Im Vergleich zu einem engverteilten Copolymer wird weniger Polymer auf die gleiche Fläche (Polymer/Grad) der Germaniumscheibe aufgetragen.

Dadurch beeinflussen Schwankungen innerhalb des Polymerfilms, Unterschiede in den Basislinien der FTIR-Spektren und ein geringeres Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgrund der geringeren Probenkonzentration das zu bestimmende Peakflächenverhältnis in einem höheren Maße. Dies führt zu höheren Schwankungen zwischen den einzelnen Injekts und somit auch zu einer schlechteren Reproduzierbarkeit.

Ein ähnliches Ergebnis in der Reproduzierbarkeit wie bei den engverteilten EMA-Copolymeren wurde auch für EVA-Copolymere festgestellt.



**Abb. 6.14: Überlagerung der HPLC-FTIR Analysen der Probe EVA 25.**

Abb. 6.14 zeigt ähnlich wie bei den EMA-Copolymeren mit einer engen chemischen Zusammensetzungsverteilung eine gute Reproduzierbarkeit im zweiten Peak. Hier ist die Abweichung vom mittleren Peakflächenverhältnis  $\leq 3\%$ . Bei dem Peak zwischen 5 und 7 ml Elutionsvolumen werden für die Injekts 2 und 3 ähnliche Peakflächenverhältnisse bestimmt. Jedoch weichen die Peakflächenverhältnisse des Injekts 1 für den ersten Peak deutlich von denen der anderen Injekts ab. Hier lässt sich eine ähnliche große Abweichung zwischen den einzelnen Injekts wie bei den EMA-Copolymeren mit einer breiten chemischen Zusammensetzung beobachten.

## 6.5 Fazit

Es erwies sich bei der Kopplung der HT-HPLC mit der FTIR- Spektroskopie mittels LC-Transform als schwierig, geeignete Sprühbedingungen zu finden, mit denen ein homogener Polymerfilm erhalten wird. Durch Einsatz eines Temperaturgradienten im System Decalin/n-Decanol konnten EVA-Copolymere in einem homogenen Polymerfilm aufgetragen werden. Bei den EMA- und EBA-Copolymeren konnte ein homogener Polymerfilm durch Aufreinigung der Eluenten mittels Vakuumdestillation und bei einer Sprühdüsentemperatur von 129 °C erhalten werden.

Durch den Einsatz der HPLC-FTIR konnte gezeigt werden, dass eine Trennung nach der chemischen Zusammensetzung stattfindet. Daneben ließ sich auch die chemische Heterogenität der Proben nachweisen. Dies ermöglichte erstmals die Bestimmung der chemischen Zusammensetzungsverteilung in EVA-, EMA- und EBA-Copolymeren. Für einzelne EVA- und EMA-Copolymere konnten Fraktionen von PE-Homopolymer in den Proben festgestellt werden.

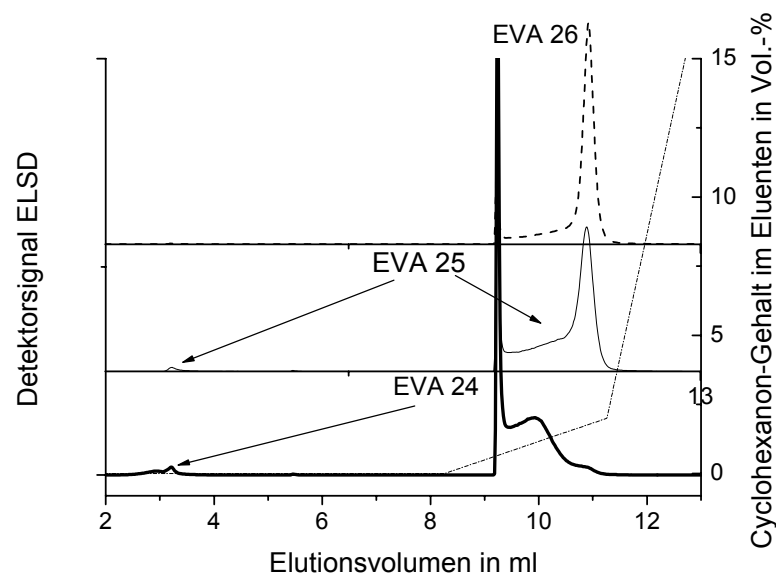
Diese Ergebnisse zeigen in eindrucksvoller Weise die Möglichkeiten zur Charakterisierung von EVA- bzw. EMA- und EBA-Copolymeren durch die Kopplung der FTIR mit der Wechselwirkungschromatographie. Teile dieser Ergebnisse wurden für EVA-Copolymere in der Fachzeitschrift *Macromolecules*<sup>118</sup> und für EMA-Copolymere in der Fachzeitschrift *Macromolecular Chemistry and Physics*<sup>119</sup> publiziert.

## 7 Vergleich der Wechselwirkungschromatographie mit CRYSTAF und TREF

Wie in Kap. 2 beschrieben, sind die bisher eingesetzten Analysemethoden CRYSTAF und TREF zur Bestimmung der Zusammensetzungsverteilung von Copolymeren aus Ethylen und polaren Comonomeren zeit- und arbeitsintensiv. Der Zeitaufwand schwankt dabei zwischen 6 und 24 Stunden. Der Trennmechanismus beruht hier auf der Kristallisation der längsten kristallisierbaren Sequenz. Die Trennung dieser Copolymeren mit den entwickelten chromatographischen Methoden beruht auf der Adsorption des polaren Comonomeren an der stationären Phase. Aufgrund der unterschiedlichen Trennmechanismen dieser Fraktionierungsmethoden ist ein Vergleich der daraus bestimmten chemischen Zusammensetzungsverteilungen von großem Interesse.

### 7.1 EVA-Copolymere

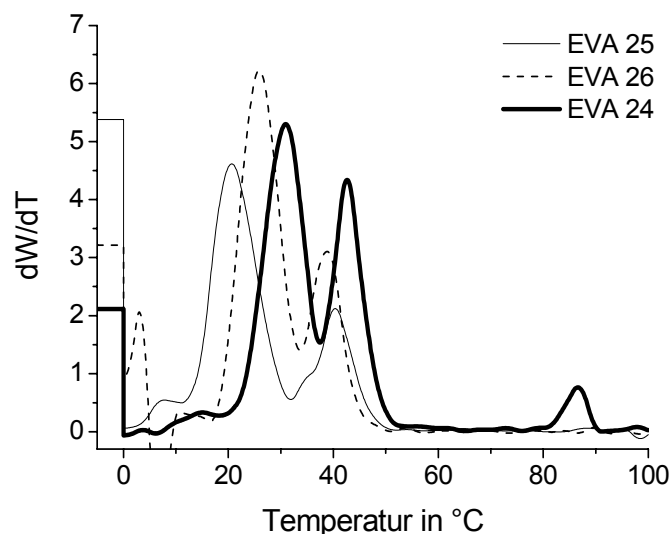
Um die in Kapitel 4 entwickelte Wechselwirkungschromatographie mit den Fraktionierungsmethoden CRYSTAF und TREF zu vergleichen, wurden drei EVA-Copolymere mittels HPLC und CRYSTAF untersucht. Die Eluogramme der HPLC-Analyse sind in Abb. 7.1 dargestellt.



**Abb. 7.1:** Eluogramme der HPLC-Analyse der Proben EVA 24–26. Stationäre Phase: Perfectsil 300, Mobile Phase: Gradient Decalin/Cyclohexanon (gestrichelte Linie); Temperatur: 140 °C; Detektor: ELSD; Lösungsmittel: Decalin.

Die zu untersuchenden Proben eluieren in zwei Peaks. Dabei eluiert jeweils eine Fraktion zwischen 2,5 und 3,4 ml, und die andere zwischen 8,4 und 12 ml. Dies zeigt, dass eine Fraktion der Probe lediglich schwach an der stationären Phase adsorbiert wird. Im zweiten Peak wurde für alle Proben eine Bimodalität beobachtet. Bei den Proben eluiert eine Fraktion der Probe bei 9,2 ml mit einem scharfen Signal und eine weitere Fraktion bei 9,95 ml (EVA 24), 10,90 ml (EVA 25) bzw. 10,95 ml bei EVA 24. In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, dass schon kleine Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung von 0,5 Gew.-% VA zwischen EVA 24 und EVA 25 mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten HPLC-Methode unterschieden werden können.

Für die CRYSTAF-Messungen wurden die EVA-Copolymere in 1,2-Dichlorbenzol (ODCB) gelöst. Nach vollständiger Auflösung der Proben wurde die Lösung mit einer Kühlrate von 0,1 °C/min abgekühlt und die Konzentration des Polymeren in der Lösung mittels IR-Detektor verfolgt.



**Abb. 7.2: Erste Ableitung der Konzentrationsprofile der CRYSTAF-Messungen für EVA 24-26, gemessen in ODCB.**

Die Kristallisationstemperaturen und der Anteil der löslichen Fraktionen sind in Tab. 7.1 zusammengefasst.

**Tab. 7.1: Peak-Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ) und der Anteil an löslicher Fraktion.**

	$T_c$ in °C Peak 1	$T_c$ in °C Peak 2	$T_c$ in °C Peak 3	lösliche Fraktion in %
EVA 24	87	42,5	31	10,5
EVA 25	-	40,5	20,5	27
EVA 26	-	39	26	16

Wie in Tab. 7.1 und Abb. 7.2 dargestellt, nimmt die Peak-Kristallisationstemperatur mit steigendem Gehalt des polaren Comonomeren ab. Gleichzeitig nimmt der Anteil der amorphen Fraktion zu. Der Hauptanteil aller Proben kristallisiert in einem bimodalen Peak zwischen 60 und 10 °C aus. Die Probe EVA 24 weist zusätzlich noch einen Kristallisationspeak zwischen 80 und 90 °C mit einem Maximum bei 87 °C auf. Dieser Peak zeigt eine beträchtliche Breite. Dabei kann es sich unter Betrachtung der  $T_c$  und der Breite des Peaks um verzweigtes PE oder EVA mit einem geringen Anteil an VA handeln, da für unverzweigtes HDPE ein scharfer Kristallisationspeak bei 88 °C zu erwarten ist.<sup>123</sup>

Werden die Ergebnisse der CRYSTAF-Messungen mit denen der HPLC-Untersuchung verglichen, so zeigt sich, dass mit beiden Methoden für die Probe EVA 24 eine bimodale Verteilung gefunden wird. Davon ist ein Teil sehr hochkristallin (CRYSTAF) bzw. comonomerarm (HPLC). EVA 25 und 26 zeigen zwar in der HPLC-Analyse einen weiteren Peak im comonomerarmen Bereich, jedoch ist ein hochkristalliner Peak in der CRYSTAF-Analyse nicht zu beobachten. Möglicherweise liegt dies an den geringen Anteilen dieser Fraktion in den Proben EVA 25 und 26 (EVA 24 zeigt hier in der Chromatographie das stärkste Detektorsignal).

Wie in Kapitel 2.1 erwähnt, hängt der Kristallisationsprozess neben dem Comonomergehalt auch noch vom Gehalt der Alkylverzweigungen ab. Die gleichzeitige Detektion der Gesamtpolymerkonzentration (anhand der C-H-Streckschwingung) und der Carbonylkonzentration (mittels Carbonylschwingung) kann zu einem besseren Verständnis der Abhängigkeit des Kristallisationsprozesses von den oben genannten chemischen Parametern führen. Um die Transparenz im Bereich der Carbonylschwingung zu optimieren wurde Tetrachlorethylen als Lösungsmittel verwendet. Die dazugehörigen CRYSTAF Kurven sind in Abb. 7.3 abgebildet.

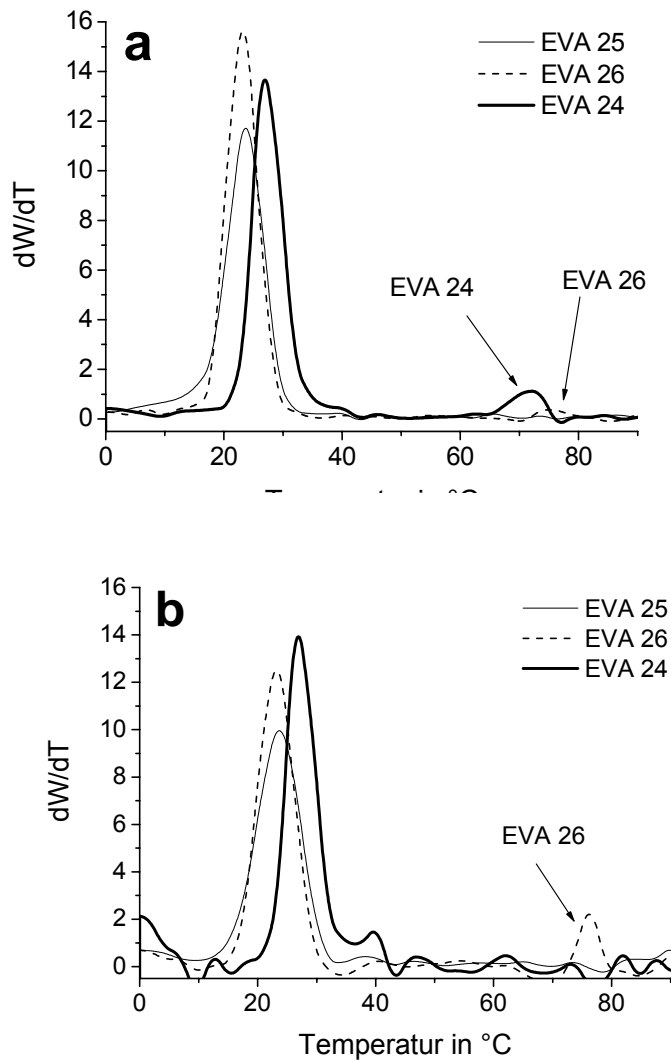


Abb. 7.3: Überlagerung der ersten Ableitung der a) Konzentrationsprofile von EVA 24-26 und b) der Carbonylprofile, gemessen mit CRYSTAF in Tetrachlorethylen.

Die Kristallisationstemperaturen sind in Tab. 7.2 zusammengefasst.

Tab. 7.2: Peak-Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ) gemessen in Tetrachlorethylen.

	Konzentrationsprofile		Carbonylprofile	
	$T_c$ in °C Peak 1	$T_c$ in °C Peak 2	$T_c$ in °C Peak 1	$T_c$ in °C Peak 2
EVA 24	23,8	-	23,7	-
EVA 25	23,2	72,5	23,3	76,2
EVA 26	27,0	72,1	27,0	-

Mit Tetrachlorethylen werden im Vergleich zu den Messungen in ODCB für alle Proben einheitliche Kristallisationspeaks zwischen 10 und 40 °C erhalten. Dies steht im Gegensatz zu den aus den Messungen mit ODCB erhaltenen CRYSTAF Profile. Die durch den Wechsel des Lösungsmittels hervorgerufene Änderung in der Kristallisationstemperatur kann nach Glöckner durch unterschiedliche Lösungsmittelstärken erklärt werden.<sup>124</sup> Eine Erklärung für die Monomodalität der Kristallisationsprofile bei Verwendung von Tetrachlorethylen konnte hingegen nicht gefunden werden. Wie schon in Abb. 7.2 beobachtet, zeigen EVA 24 und 26 zusätzliche Kristallisationspeaks zwischen 60 und 80 °C, EVA 25 jedoch nicht. Jedoch kann nur für EVA 26 ein zusätzlicher Kristallisationspeak mit der Carbonyl-Detektion identifiziert werden. EVA 24 zeigt diesen Peak nicht. Um die chemische Zusammensetzung der Proben EVA 24 - 26 eingehender zu untersuchen, wurden diese Proben mit Hilfe der präparativen TREF fraktioniert. Die erhaltenen Fraktionen wurden anschließend mit SEC, HPLC, HPLC-FTIR, der FTIR- und bei ausgewählten Proben mit der NMR-Spektroskopie charakterisiert.

**Tab. 7.3: Ergebnisse der TREF-Fraktionierung von EVA 24-26.**

	Elutionstemperatur		EVA 24	EVA 25	EVA 26
	T in °C		Anteil in Gew.-%	Anteil in Gew.-%	Anteil in Gew.-%
Fraktion 1	35		5,06	13,97	9,55
Fraktion 2	50		6,99	18,13	11,07
Fraktion 3	65		76,66	62,92	73,07
Fraktion 4	75		6,68	2,05	5,96
Fraktion 5	100		4,61	2,94	0,35

Der Hauptanteil der Proben EVA 24-26 eluiert zwischen 50 und 65 °C. Alle untersuchten Proben zeigen einen Anteil an hochkristallinen Fraktionen. Die Peakflächenverhältnisse der Carbonylbande (1730 cm<sup>-1</sup>) zur CH<sub>2</sub>-Bande (1450 cm<sup>-1</sup>) und der CH<sub>3</sub>-Bande (1371 cm<sup>-1</sup>) zur CH<sub>2</sub>-Bande der TREF-Fraktionen sind in Tab. 7.4 zusammengefasst.

**Tab. 7.4: Peakflächenverhältnisse der Carbonylbande vs. CH<sub>2</sub> (1730 cm<sup>-1</sup>/1450 cm<sup>-1</sup>) und CH<sub>3</sub> vs. CH<sub>2</sub> (1371 cm<sup>-1</sup>/1450 cm<sup>-1</sup>) der TREF Fraktionen.**

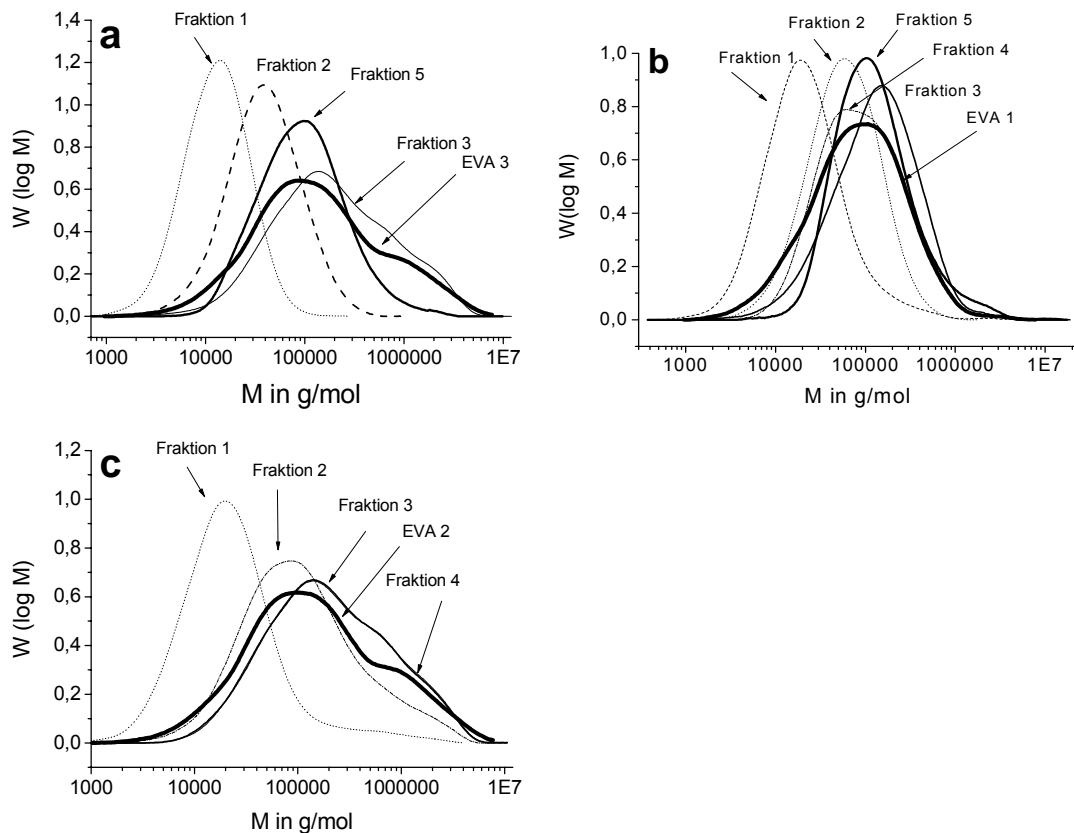
Probe	EVA 24		EVA 25		EVA 26	
	Peakflächenverhältnis		Peakflächenverhältnis		Peakflächenverhältnis	
	CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	Carbonyl/CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	Carbonyl/CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	Carbonyl/CH <sub>2</sub>
Fraktion 1	0,32	0,81	0,40	0,96	0,41	1,05
Fraktion 2	0,29	0,71	0,35	0,84	0,36	0,90
Fraktion 3	0,30	0,72	0,36	0,84	0,37	0,87
Fraktion 4	-	-	0,30	0,66	0,36	0,84
Fraktion 5	0,08	0,09	0,10	0,14	0,25	0,62

Für alle fraktionierten Proben zeigt die erste Fraktion den höchsten Carbonylindex und daraus folgend den höchsten VA-Anteil. Wie in der Tab. 7.4 dargestellt, kann für den Carbonyl- und den Methylindex eine Abnahme mit der Elutionstemperatur beobachtet werden. Dies bestätigt, dass die Trennung mit der TREF hauptsächlich auf der chemischen Zusammensetzung basiert. Daneben ist noch zu erwähnen, dass die Fraktionen 2 und 3 ähnliche Carbonyl- und Methylindices besitzen. Dies deutet auf ähnliche chemische Zusammensetzungen dieser Fraktionen hin. Die unterschiedlichen Elutionstemperaturen können durch Unterschiede in der Mikrostruktur erklärt werden.

Die Fraktion 5 der Proben EVA 24-26 zeigt deutliche Carbonylbanden und enthält somit VA. Dies erklärt den in der CRYSTAF beobachteten breiten Kristallisationspeak zwischen 88 – 75 °C von EVA 24. Es bestätigt weiterhin die Ergebnisse, die durch die Kopplung der HPLC mit der FTIR-Spektroskopie erhalten wurden. Bei der HPLC-FTIR wurde für die erste eluierende Fraktion für EVA 24 ein VA-Gehalt zwischen 0 und 3,5 Gew.-% und für EVA 24 und EVA 26 ein VA-Gehalt zwischen 2,8 und 3,5 Gew. % erhalten (vgl. Abb. 6.4 und Tab. 6.1).

Das Kristallisationsverhalten aus der Lösung wird in erster Linie durch die chemische Zusammensetzung und die Mikrostruktur bestimmt.<sup>23,125</sup> Ab einer Molmasse von 8 kg/mol<sup>126</sup> kann der Einfluss der Molmasse auf das Kristallisationsverhalten vernachlässigt werden. Aufgrund der breiten Molmassenverteilungen der analysierten Proben, die auch Anteile von niedermolekularen Fraktionen enthalten, sollte der Einfluss der Molmasse auf

das Kristallisationsverhalten nicht vollständig vernachlässigt werden. Die Molmassenverteilungen der TREF-Fraktionen sind in Abb. 7.4 dargestellt und die Molmassenmittelwerte in Tab. 7.5 zusammengefasst.



**Abb. 7.4:** Molmassenverteilungen der TREF-Fraktionen und der Gesamtproben von a) EVA 24, b) EVA 25 und c) EVA 26.

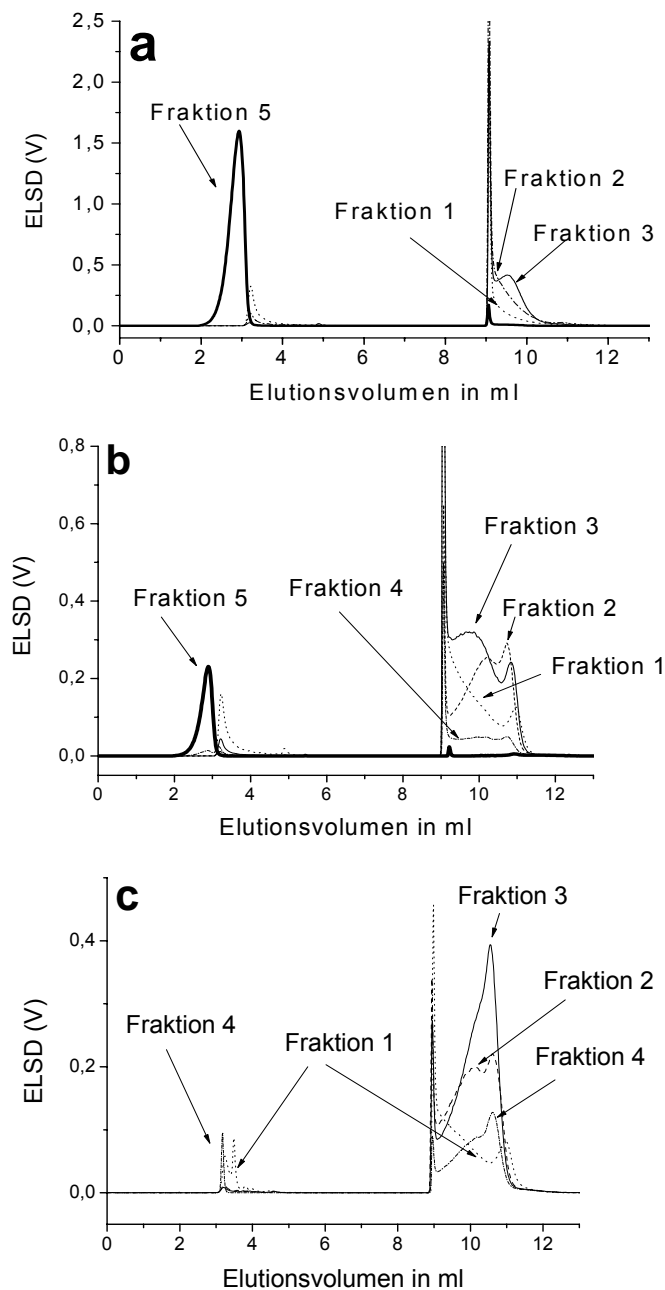
**Tab. 7.5:** Mittlere Molmassen und Polydispersitäten der TREF-Fraktionen.

Probe	EVA 24			EVA 25			EVA 26		
	$M_n$ in kg/mol	$M_w$ in kg/mol	PD	$M_n$ in kg/mol	$M_w$ in kg/mol	PD	$M_n$ in kg/mol	$M_w$ in kg/mol	PD
Fraktion 1	9,4	16,7	1,78	12,7	44,1	3,48	13,0	60,9	4,67
Fraktion 2	25,7	54,6	2,12	36,2	85,4	2,36	51,6	267	5,17
Fraktion 3	78,8	454	5,76	64,0	239	3,74	87,4	471	5,40
Fraktion 4	-	-	-	53,8	169	3,15	88,7	470	5,30
Fraktion 5	59,5	160	2,68	80,0	242	2,80	-	-	-

Für die ersten 3 Fraktionen wird eine Zunahme des  $M_w$  mit der Elutionstemperatur beobachtet. Interessant ist, dass die niedermolekularen Anteile der Gesamtprobe ausschließlich in den Fraktionen 1 und 2 wiederzufinden sind. Des Weiteren ist in diesem Zusammenhang von

Bedeutung, dass die hochmolekularen Anteile ( $> 1000 \text{ kg/mol}$ ) nicht in der Fraktion 5, sondern in den Fraktionen 3 und 4 gefunden werden.

Um die Ergebnisse der TREF-Analysen mit denen der HPLC zu korrelieren, wurden die erhaltenen Fraktionen mit Hilfe des vorher beschriebenen HPLC-Systems untersucht. Die dazugehörigen Chromatogramme sind in Abb. 7.5 dargestellt.

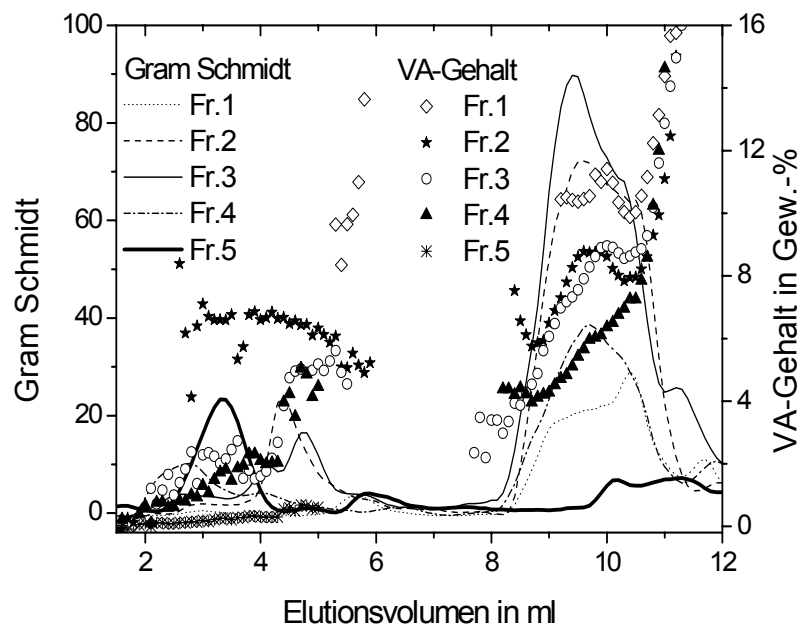


**Abb. 7.5:** Überlagerung der HPLC-Chromatogramme der TREF-Fractionen von a) EVA 24, b) EVA 25 und c) EVA 26; experimentelle Bedingungen siehe Abb. 7.1.

Die Fraktionen 1 bis 4 aller untersuchten Proben eluieren in zwei Peaks. Der erste Peak eluiert dabei zwischen 2,8 und 4,0 ml und der zweite Peak

zwischen 8,9 und 11,5 ml. Dies bedeutet, dass ein Teil der Fraktion nicht bzw. sehr schwach an der stationären Phase adsorbiert wird, während der andere Teil mit steigender Gradientenstärke eluiert. Dies hätte dann zur Folge, dass die TREF Fraktionen 1-4 (Elutionstemperatur 35, 50, 65 und 75 °C) Makromoleküle mit unterschiedlichen VA-Anteilen enthalten. Wie aus Kapitel 2.1 bekannt hängt das Kristallisationsverhalten in der TREF nicht nur vom Comonomeranteil (VA-Anteil) sondern auch von Alkylverzweigungen, dem Blockcharakter und der Molmasse ab. Somit kann es auf Grund von unterschiedlicher Konzentration an Alkylverzweigungen zu einer Cokristallisation von unterschiedlichen Makromolekülen mit verschiedenem VA-Gehalt kommen.

Für die TREF-Fraktion 5 von EVA 24 und EVA 25 wurde ein einzelner Peak zwischen 2,0 und 3,2 ml Elutionsvolumen beobachtet. Dieses chromatographische Verhalten lässt auf ein Copolymer mit einem geringen VA-Anteil bzw. PE-Homopolymer, welches nicht mit der stationären Phase wechselwirkt, schließen. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, auf den höheren Anteil an der später eluierenden Fraktion in der TREF-Fraktion 2 im Vergleich zur Fraktion 1 hinzuweisen. Dies kann zum einen das Ergebnis eines höheren VA-Gehaltes in der zweiten TREF-Fraktion sein, was jedoch den Ergebnissen der IR-Analyse (vgl. Tab. 7.3) widerspricht. Dieser Unterschied im Elutionsverhalten der zwei Fraktionen kann aber auch durch unterschiedliche Kurzkettenverzweigungen, Mikrostruktur und Molmasse hervorgerufen werden. Diese Parameter beeinflussen neben dem VA-Gehalt das Kristallisationsverhalten in der TREF. Es kann spekuliert werden, dass insbesondere bei der ersten TREF-Fraktion mit einer Molmasse zwischen 9 und 13 kg/mol die Molmasse einen Einfluss auf die TREF-Fraktionierung hat. Um die Zusammensetzung der in der HPLC eluierenden Fraktionen zu untersuchen, wurden diese via LC-Transform Interface mit der IR-Spektroskopie gekoppelt. Die Ergebnisse der HPLC-FTIR-Untersuchung an EVA 25 sind in Abb. 7.6 dargestellt.



**Abb. 7.6:** Überlagerung der HPLC-FTIR-Ergebnisse der TREF-Fraktionen von EVA 25; experimentelle Bedingungen siehe Abb. 6.2.

Überraschend ist, dass die aus der TREF erhaltenen Fraktionen, die eigentlich eine enge chemische Zusammensetzungsverteilung aufweisen sollten, in der HPLC-FTIR in zwei unterschiedlich eluierende Fraktionen aufgetrennt werden. Dabei umfasst der Comonomergehalt einen weiten Bereich. Die VA-Gehalte der TREF-Fraktionen gemessen mit der NMR-Spektroskopie sowie der VA-Gehalt am Peakmaximum und die Polydispersität des VA-Gehaltes gemessen mit der HPLC-FTIR sind in Tab. 7.6 zusammengefasst.

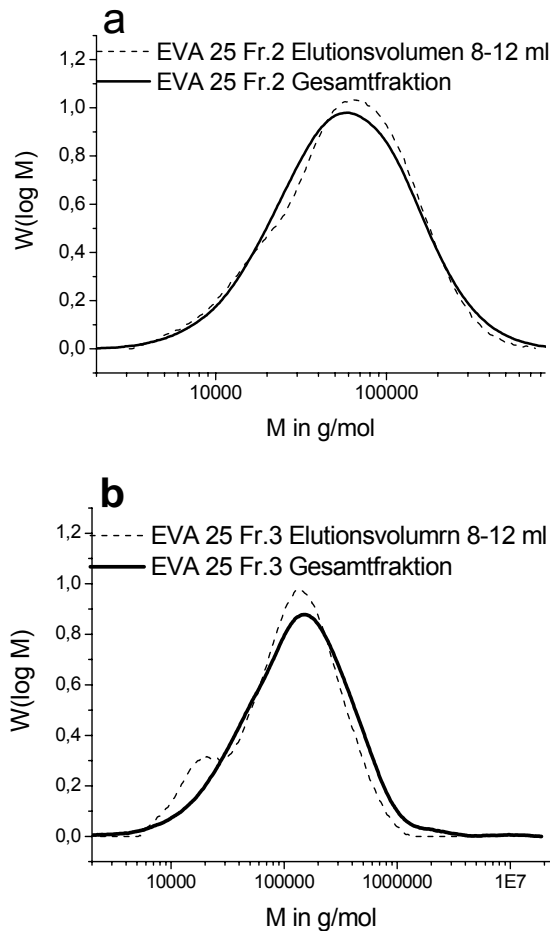
**Tab. 7.6:** Mittlerer VA-Gehalt und die VA-Verteilung gemessen mit der HPLC-FTIR und der mittlere VA-Gehalt gemessen mit der NMR-Spektroskopie.

Probe	Mittlerer VA-Gehalt in Gew.-% (FTIR)	Mittlerer VA-Gehalt in Gew.-% (NMR)	Schwankungsbreite des VA-Gehalts in Gew.-% (LC-FTIR)
Fraktion 1	10,5	10,5	9,5 – 11,0
Fraktion 2	8,5	8,9	7,0 - 10,0
Fraktion 3	8,6	8,6	4,5 – 9,5
Fraktion 4	6,0	7,5	1,0 – 8,0
Fraktion 5	0,5	3,1	0,0 - 1,0

Die mittels HPLC-FTIR ermittelten VA-Gehalten weichen für die Fraktionen 1-4 um 1,5 Gew.-% von den mit der NMR-Spektroskopie gemessenen Gehalten ab. Speziell für die Fraktionen 1-3 fand sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den mit der HPLC-FTIR ermittelten VA-Gehalten und denen aus der NMR-Analyse. Bei den Fraktionen 4 und 5 beträgt die Abweichung der beiden Messmethoden jedoch 1,5 Gew.-% (Fraktion 4) bzw. 2,6 Gew.-% (Fraktion 5). Bei der Fraktion 5 lassen sich diese Abweichungen durch ein geringes Signal-zu-Rausch-Verhältnis im NMR- und im FTIR-Spektrum erklären. So würde bei einem Signal-zu-Rausch-Verhältnis von z.B. 2,5 der gemessene Wert mit einer Standardabweichung von bis zu 40 % vom tatsächlichen Wert abweichen.<sup>127,128</sup>

Interessant an den erhaltenen Ergebnissen ist die Tatsache, dass für gleiche Elutionsvolumina, speziell in den zwei Peaks unterschiedliche VA-Gehalte bestimmt werden. Während für Fraktion 2 und 3 bei analogen Elutionsvolumina ähnliche VA-Gehalte bestimmt werden zeigt die Fraktion 1 einen höheren und die Fraktion 4 einen niedrigeren VA-Gehalt. Für Fraktion 1 kann dies durch die geringere Molmasse hervorgerufen werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.4 und den theoretischen und experimentellen Arbeiten von Brun und Alden.<sup>113</sup> Der geringere VA-Gehalt bei der Fraktion 4 kann durch schwach adsorbierende Fraktionen erklärt werden, welche bei sehr kleinem Anteil des desorbierenden Lösungsmittels zu Beginn des Gradienten (Cyclohexanon) schlagartig desorbiert werden.

Um diese Vermutung zu verifizieren, ist die Bestimmung von Molmassen und des VA-Gehaltes (NMR-Spektroskopie) einzelner Elutionsvolumina erforderlich. Dazu wurden die TREF-Fraktionen 2 und 3 von EVA 25 mit der HPLC-FTIR untersucht. Um eine höhere Filmdicke zu erreichen, wurden die Germaniumscheiben via Doppelauftragung besprüht. Die Polymerfilme wurden von den Germanium-Scheiben abgetragen und anschließend das zwischen 8 und 12 ml eluierte Material mittels SEC und <sup>1</sup>H-NMR untersucht. Die Molmassenverteilungen der abgetragenen Polymerfraktionen sind in Abb. 7.7 dargestellt.

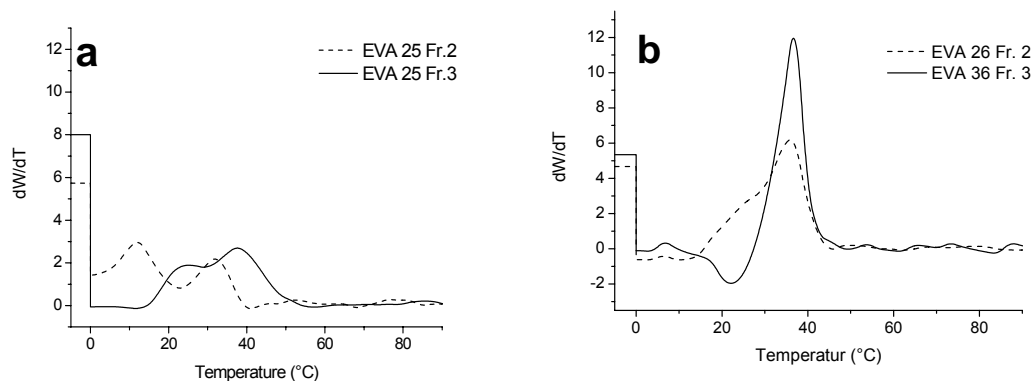


**Abb. 7.7: Molmassenverteilungen der HPLC-Fraktion zwischen 8 und 12 ml und der Gesamtfraktion von a) EVA 25 TREF-Fraktion 2 und b) EVA 25 TREF-Fraktion 3.**

Die Molmassenverteilungen der HPLC-Fraktionen zwischen 8 und 12 ml zeigen für beide TREF-Fraktionen eine bimodale Molmassenverteilung mit einer zusätzlichen Schulter im niedermolekularen Bereich. An Hand des vorliegenden Adsorption-Desorptions-Mechanismus wäre eine, im Vergleich zur Gesamtfraktion, höhere Molmasse zu erwarten. Jedoch wird bei beiden Molmassenverteilungen eine Zunahme im niedermolekularen Bereich beobachtet. Dies könnte an den drastischen Bedingungen wie hohe Temperaturen (129°C) und einer Sprühzeit von 2 x 36 min liegen. Als Folge wäre ein Molmassenabbau wahrscheinlich. Diese Annahme wird durch die NMR-Spektroskopie noch bestätigt. Es wurde ein VA-Gehalt von 8,2 Gew.-% für diese Fraktion bestimmt. Im Vergleich, zu der nicht aufgesprühten TREF-Fraktion (8,9 Gew.-% VA) wird für die HPLC-Fraktion, welche zwischen 10 und 13 ml eluiert, ein höherer Ethylen-Gehalt gemessen, obwohl aus der HPLC-FTIR Analyse ein niedriger Ethylen-Anteil zu erwarten wäre. Durch die

Abspaltung der Essigsäure, einer typischen Abbaureaktionen von EVA-Copolymeren, könnte es zur Verringerung des VA-Gehaltes gekommen sein.<sup>129</sup>

Des Weiteren ist es wichtig zu erwähnen, dass für die Fraktionen 2-4 ein Anstieg des VA-Gehaltes mit dem Elutionsvolumen zu beobachten ist. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu der Erwartung, chemisch enge Verteilungen aus den TREF Fraktionen zu erhalten. Somit kann dieses Result entweder an der Beteiligung von Alkylseitenketten, welche sich nicht an dem Retentionsverhalten in der HPLC beteiligen jedoch das Kristallisationsverhalten in der TREF beeinflussen, oder an einer unvollständigen TREF-Fraktionierung z.B. durch Cokristallisation liegen. Anantawaraskul et al. konnte bei CRYSTAF Messungen für Blends aus verschiedenen Ethylen/1-Olefin Copolymeren mit kleiner werdendem  $\Delta T_C$  ein Anstieg der Cokristallisation beobachten.<sup>130</sup> Um den Effekt der Cokristallisation zu untersuchen, wurden die TREF Fraktionen 2 und 3 von EVA 25 und 26 mit der CRYSTAF untersucht. Die dazugehörigen CRYSTAF Kurven sind in Abb. 7.8 abgebildet.



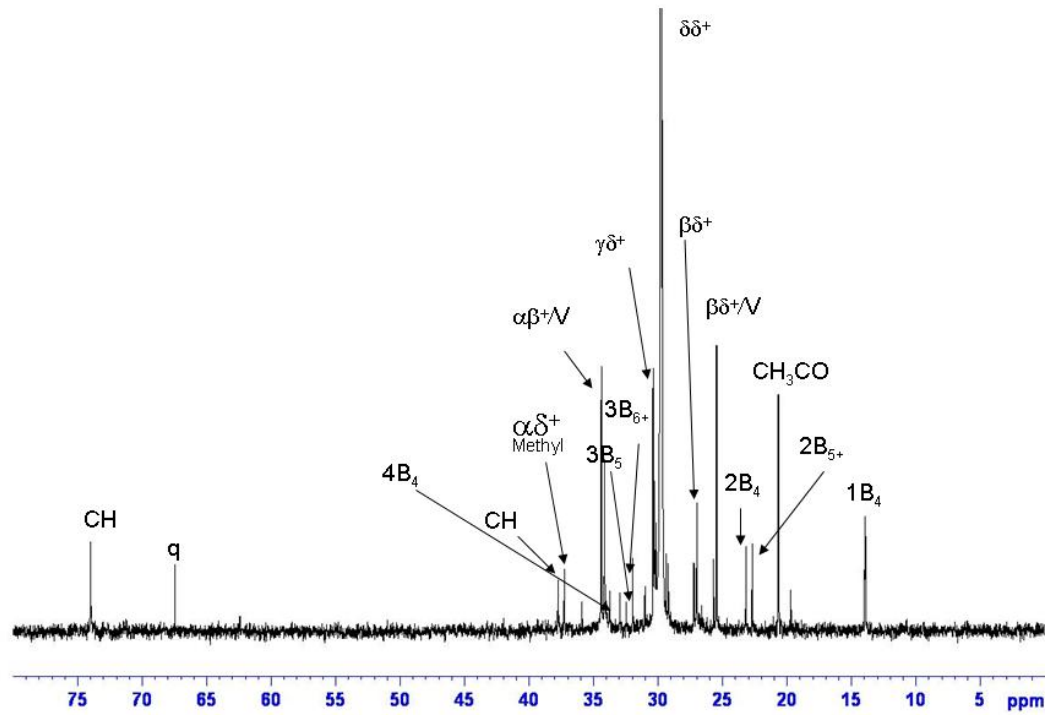
**Abb. 7.8: Überlagerung der ersten Ableitung der Konzentrationsprofile der Fraktionen 2 und 3 von a) EVA 25 und b) EVA 26, gemessen mit CRYSTAF in ODCB.**

Alle Fraktionen zeigen einen amorphen Anteil, welcher nicht kristallisiert. Darüber hinaus zeigen die Fraktionen 2 und 3 von EVA 25 und die Fraktion 2 von EVA 26 eine Bimodalität in dem Kristallisationsprofil. Dies ist ein Hinweis auf Heterogenitäten in den Fraktionen. Für die Fraktionen von EVA 26 werden engere Kristallisationsprofile erhalten als für EVA 25. Diese Ergebnisse bestätigen die Vermutung, dass die Trennung mit der TREF nicht

vollständig war und die TREF Fraktionen eine Heterogenität in der Verteilungszusammensetzung aufweisen.

Um einen möglichen Einfluss der Mikrostruktur und der Kurzkettenverzweigungen auf das Elutionsverhalten in der Gradienten-HPLC bzw. auf die CRYSTAF zu untersuchen, wurden die Proben EVA 24-26 sowie die TREF-Fraktionen 1-3 (EVA 25) mittels quantitativer  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie analysiert. Die NMR-Spektren von EVA 24 und 25 sind in Abb. 7.9 dargestellt und die daraus berechneten Anteile der Triaden und die Verzweigungsgrade in Tab. 7.7 und 7.8 zusammengefasst. Die Zuordnung der einzelnen Signale sowie die Berechnungen basieren auf früher veröffentlichten Vorgehensweisen.<sup>42</sup>

**a**



**b**

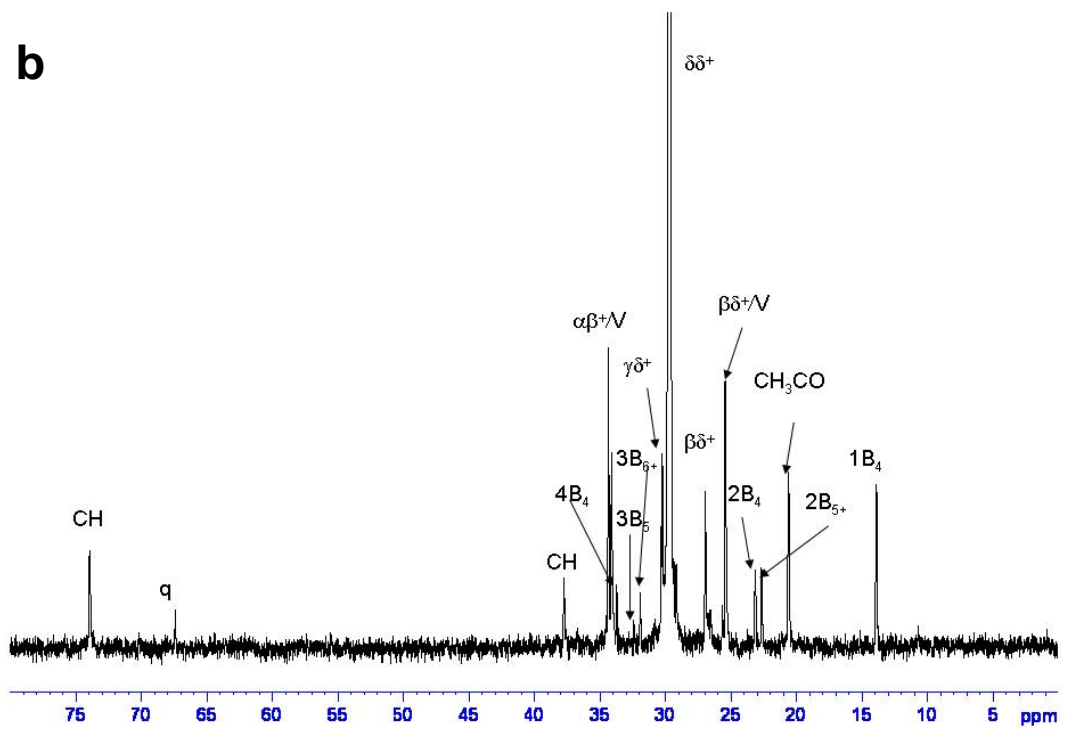


Abb. 7.9: <sup>13</sup>C-NMR Spektren von a) EVA 25 und b) EVA 26.

**Tab. 7.7: Anteil der Triaden in mol % für EVA 24 – 26.**

Probe	EEE in mol %	VEE in mol %	Triaden		
			VEV in mol %	EVE in mol %	EVV in mol %
EVA 24	94,8	4,3	0	1,5	0
EVA 25	93,3	5,2	0	2,0	0
EVA 26	92,5	5,6	0	2,4	0
EVA 25 (Fr. 1)	92,3	6,0	0	3,0	0
EVA 25 (Fr. 2)	91,3	5,9	0	3,0	0
EVA 25 (Fr. 3)	92,2	5,4	0	2,7	0

**Tab. 7.8: Alkylverzweigungen der EVA Copolymere**

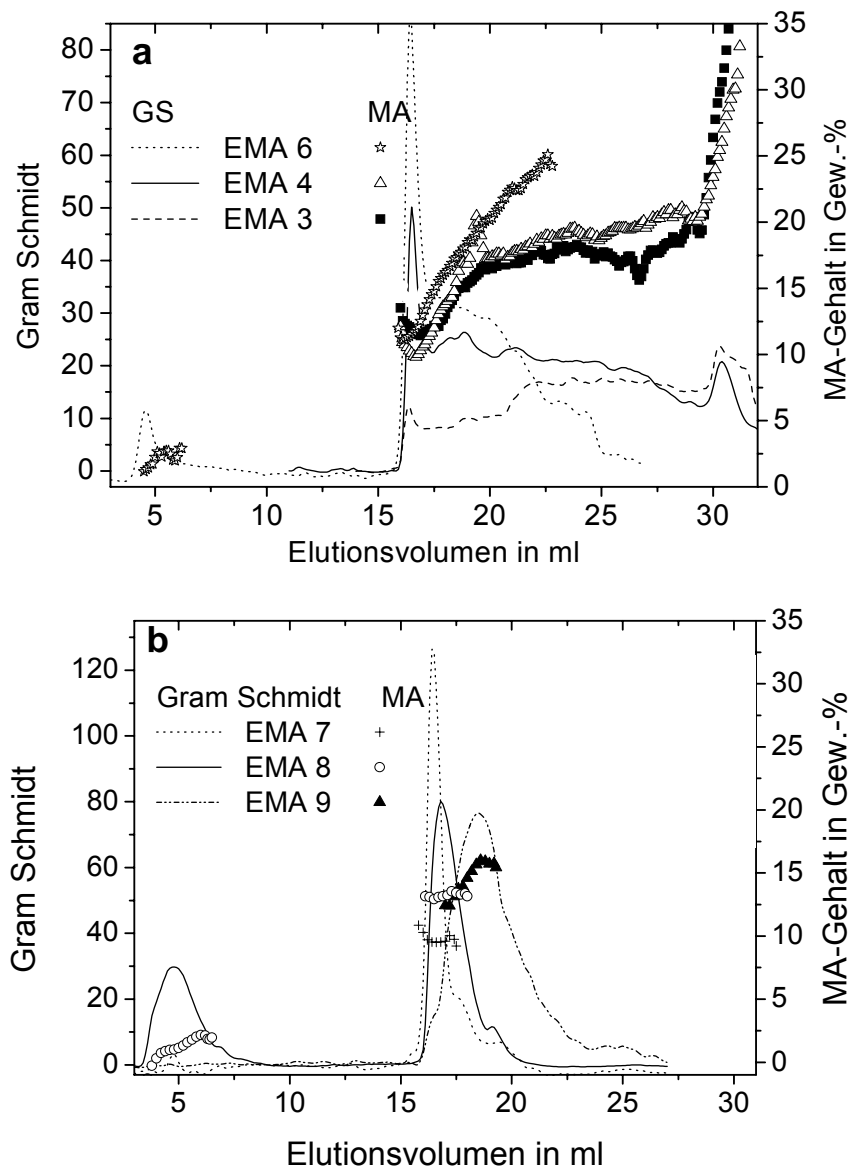
Probe	Verzweigungstyp / Anzahl pro 1000 C					Gesamt <sub>Total</sub>
	Methyl	Ethyl	Butyl	Amyl	Hexyl+	
EVA 24	-	-	9,6	3,7	9,4	23,0
EVA 25	3,5	-	6,4	2,4	4,4	16,5
EVA 26	-	-	7,0	1,7	3,8	12,5
EVA 25 (Fr. 1)	3,9	-	8,9	2,5	7,1	22,4
EVA 25 (Fr. 2)	3,7	-	6,3	1,9	4,7	16,6
EVA 25 (Fr. 3)	3,3	-	6,2	1,9	3,5	14,9

Der Einfluss der Mikrostruktur kann im Falle der analysierten Proben auf Grund der ähnlichen Blockstrukturen und der Abwesenheit von EVV- und VVV-Triaden vernachlässigt werden. Für die Kristallisation in der TREF spielen jedoch die Kurzkettenverzweigungen eine signifikante Rolle. Die geringere Anzahl an Kurzkettenverzweigungen für EVA 26 im Vergleich zu EVA 25 könnte ein Grund für das unterschiedliche Kristallisationsverhalten dieser Proben sein. In diesem Zusammenhang soll jedoch noch erwähnt werden, dass ausschließlich bei EVA 25 Methylverzweigungen detektiert wurden, was darauf hindeutet, dass Propylen als Kettenübertragungsmittel eingesetzt wurde.<sup>42</sup>

Für die TREF-Fractionen 1-3 der Probe EVA 25 wurde eine Abnahme des Anteils der Alkylverzweigungen mit ansteigender Elutionstemperatur beobachtet. Somit besitzt Fraktion 1 die höchste Anzahl an Alkylverzweigungen pro 1000 C-Atome. Auch Fraktion 2 besitzt einen höheren Verzweigungsgrad als die Gesamtprobe und Fraktion 3.

## 7.2 EMA-Copolymere

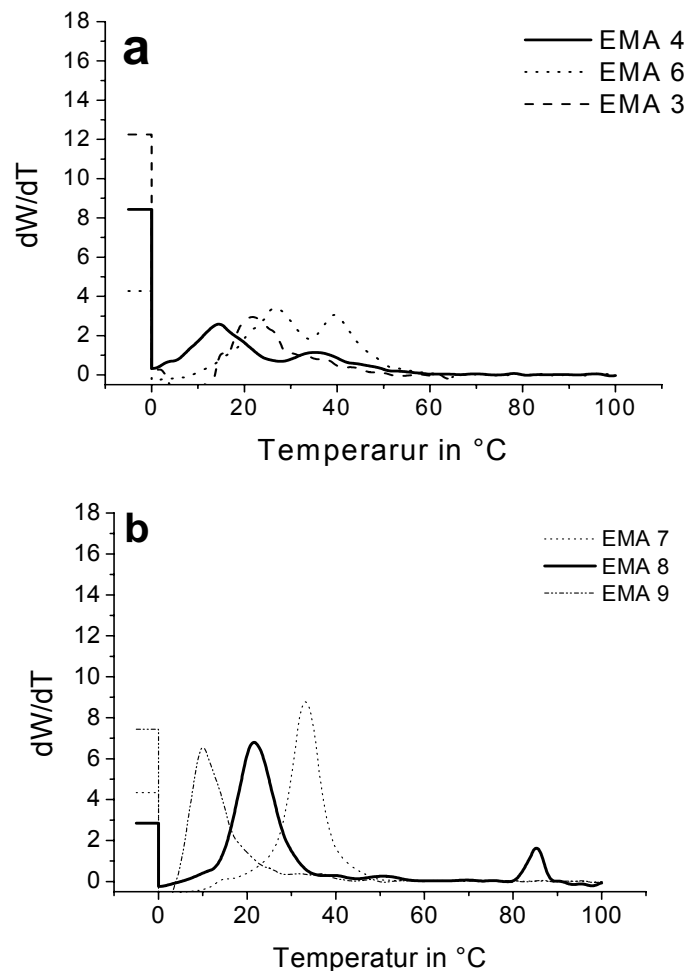
In gleicher Weise wie die EVA-Copolymere wurden auch EMA-Copolymere mit der CRYSTAF untersucht und die erhaltenen Kristallisationsprofile mit den Elugrammen der HPLC verglichen. Die erhaltenen Elugramme sind in Abb. 7.10 dargestellt.



**Abb. 7.10:** HPLC-FTIR-Analyse von a) EMA 3,4 und 6 und b) EMA 7-9. Experimentelle Bedingungen siehe Abb. 5.2 und 6.6.

Wie in Abb. 7.10 zu erkennen ist, weisen die Proben EMA 3,4 und 6 breite und die Proben 7-9 relativ enge chemische Zusammensetzungsverteilungen auf. Diese EMA-Copolymere wurden mit der CRYSTAF untersucht. Die ersten Ableitungen der in ODCB erhaltenen Konzentrationsprofile dieser

Copolymere sind in Abb. 7.11 dargestellt.

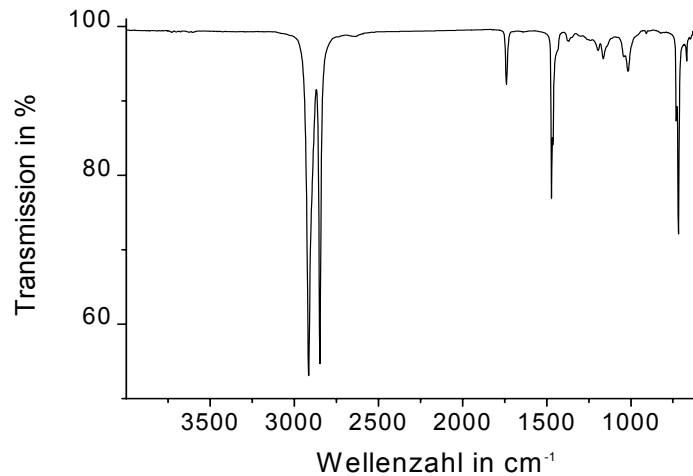


**Abb. 7.11:** Überlagerung der ersten Ableitungen der Konzentrationsprofile von a) EMA 4, 3 und 6 und b) EMA 7-9, gemessen in ODCB.

Breite multimodale Kristallisationsprofile wurden für EMA 3,4 und 6 beobachtet. Dagegen zeigen EMA 7–9 schmale Profile. Der Anteil der löslichen Fraktion nimmt mit zunehmendem Comonomergehalt im Copolymer zu. Für EMA 7–9 korreliert die Abnahme der Kristallisationstemperatur des Hauptpeaks mit dem MA-Gehalt. Diese beträgt für EMA 7 (9 Gew.-% MA) 33 °C, für EMA 8 (14 Gew.-% MA) 25 °C und für EMA 9 (18 Gew.-% MA) 10 °C. Ein zusätzlicher Kristallisationspeak wird für EMA 8 bei 85 °C beobachtet. Dies bedeutet, dass diese Probe entweder leicht verzweigtes PE-Homopolymer oder ein Copolymer mit einem geringen Acrylatanteil enthält. Für unverzweigtes HDPE wird hingegen ein Kristallisationspeak bei 87 °C erwartet.<sup>123</sup>

Um diese hochkristallinen Fraktionen in EMA 8 eingehender zu charakterisieren, wurden diese Proben mit der TREF präparativ fraktioniert.

Die zwischen 75–100 °C eluierende Fraktion wurde isoliert und anschließend mit der FTIR-Spektroskopie analysiert (Abb. 7.12).



**Abb. 7.12. IR-Spektrum der TREF-Fraktion (75 - 100 °C) von EMA 8.**

Das IR-Spektrum in Abb. 7.12 zeigt deutlich die Bande der Carbonylschwingung bei  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Somit kann ein MA-Anteil in der Fraktion festgestellt werden. Dies bestätigt die Resultate der HPLC-FTIR Analyse, die 0-2 Gew.-% MA für EMA 8 im ersten eluierenden Peak nachweisen konnte.

### 7.3 Fazit

Wie bereits erwähnt, ist bei einem Vergleich der Resultate von CRYSTAF bzw. TREF mit denen der HPLC zu beachten, dass die Trennung bei den ersten beiden Methoden auf der Kristallisation der längsten Ethylensequenzen basiert. Im Gegensatz dazu wird die Trennung bei der Wechselwirkungschromatographie durch die Adsorption der polaren Komponente an der stationären Phase bestimmt. Daher sind die vergleichbaren Ergebnisse von TREF und CRYSTAF einerseits und der HPLC andererseits im Hinblick auf die chemische Zusammensetzungsverteilung der analysierten Proben erwähnenswert. So konnten bei den EMA-Copolymeren zwei Sätze von Proben, einer mit einer engen und einer mit einer breiten Verteilung, unterschieden werden. Zusätzlich wurden mit beiden Methoden Acrylat- bzw. Vinylacetat-arme Fraktionen gefunden. Ein entscheidender Vorteil der Wechselwirkungschromatographie ist die Möglichkeit, amorphe Proben zu untersuchen, die

mittels TREF oder CRYSTAF nicht analysiert werden können. Ein interessanter Aspekt ist die Tatsache, dass TREF-Fractionen, die chemisch eng verteilt sein sollten, mittels HT-HPLC in Bereiche, welche mit dem Gradienten und welche die in der Nähe des Totvolumens eluieren, aufgetrennt werden können. Diese Fractionen unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzungsverteilung. Hier sind weitere Arbeiten erforderlich, um den Einfluss der Molmasse und Mikrostruktureffekte wie die Blocklängenverteilung auf die verschiedenen Fraktionierungstechniken näher zu untersuchen. Dies ist notwendig, da beide Techniken auf unterschiedlichen Trennmechanismen beruhen, nämlich der Adsorption der polaren Comonomereinheiten mit der stationären Phase bei der HT-HPLC und der Kristallisation der längsten Ethylensequenzen bei CRYSTAF und TREF.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Bestimmung der Verteilung der chemischen Zusammensetzung entlang und senkrecht zur Molmasse ist essentiell zur Erarbeitung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen bzw. zur Kontrolle des Reaktionsprozesses. Hierzu ist eine leistungsstarke Analytik notwendig, mit der es möglich ist, Heterogenitäten in der chemischen Zusammensetzung von komplexen Proben zu bestimmen. Bei CRYSTAF und TREF, welche in der Polyolefinanalytik zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzungsverteilung verwendet werden, benötigt eine Messung mehrere Stunden. Darüber hinaus sind diese Methoden auf die Messung von kristallinen bzw. teilkristallinen Polymeren beschränkt. Somit kann mit diesen Techniken die chemische Zusammensetzungsverteilung von Polymeren mit einem hohen Comonomeranteil, welche vollständig bzw. teilweise amorph sind, nicht mehr bzw. nur unbefriedigend bestimmt werden. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, flüssigchromatographische Methoden zu entwickeln, mit denen es möglich ist, Copolymere aus Ethylen und polaren Comonomeren (Vinylacetat und Ester der Acrylsäure) nach dem Comonomeranteil zu trennen. Diese Methoden sollen anders als CRYSTAF oder TREF sowohl kristalline als auch amorphe Fraktionen nach der Comonomerzusammensetzung trennen können. Zur Entwicklung von chromatographischen Systemen bei erhöhten Temperaturen konnte auf den innerhalb der Doktorarbeit von L.-C. Heinz entwickelten HT-Chromatographen (PL-XT-220) zurückgegriffen werden.

Im ersten Teil der Arbeit wurde ein Trennverfahren für Ethylen-Vinylacetat-Copolymere erarbeitet. Durch Trübungstitrationsmessungen konnten geeignete Lösemittel (u.a. TCB, ODCB, Cyclohexanon) ermittelt werden, die die beiden Homopolymere Polyethylen und Polyvinylacetat gleichermassen lösen. Aber auch selektive Lösemittel wie z.B. EGMBE für PVAc oder Decalin für PE konnten gefunden werden. Ein Screening von stationären Phasen ergab, dass bei der Verwendung von unmodifiziertem Kieselgel eine Adsorption von EVA-Copolymeren beobachtet wird, während Polyethylen nicht adsorbiert. Auf diese Weise konnten geeignete Lösemittelpaare sowie

die dazugehörigen stationären Phasen zur Adsorption/Desorption von EVA-Copolymeren und den zugehörigen Homopolymeren identifiziert werden.

Zur Trennung der EVA-Copolymere wurde erfolgreich die Gradienten-Wechselwirkungschromatographie eingesetzt. Durch den Einsatz von TCB/Cyclohexanon bzw. Decalin/Cyclohexanon als mobile Phasen konnten EVA-Copolymere erfolgreich bei 140 °C nach steigendem VA-Gehalt getrennt werden. Der Trennmechanismus beruht auf der Adsorption und der anschließenden selektiven Desorption der Copolymeren. Unter diesen Bedingungen eluiert PE im SEC-Modus. Insgesamt war es schwierig, geeignete chromatographische Bedingungen für die vollständige Adsorption von EVA-Copolymeren mit einem geringen VA-Anteil zu erreichen. Eine weitere große Herausforderung war es, eine ausreichend hohe Trennleistung bei der Fraktionierung von EVA-Copolymeren mit niedrigen VA-Gehalten zu erzielen. Dies gelang jedoch mit dem Kieselgel Polygosil 1000 als stationärer Phase und einem Gradienten aus Decalin und Cyclohexanon.

Die Untersuchungen zeigten, dass für PVAc als auch für EVA-Copolymere mit einer geringen molekularen Masse das Elutionsvolumen neben der chemischen Zusammensetzung auch von der Molmasse abhängig ist, während das Elutionsverhalten bei höherer molarer Masse mehr und mehr unabhängig von der Molmasse wird. Eine Quantifizierung der eluierenden Copolymerfraktionen wurde durch entsprechende Kalibration des verwendeten ELSD-Detektors erreicht. Dessen Signalintensität hängt u.a. von der mobilen Phase, der Molmasse und der chemischen Zusammensetzung des Analyten ab.

Zur Trennung von EMA-, EBA-, EEA- und EEHA-Copolymeren nach dem Comonomeranteil wurden die für EVA-Copolymere entwickelten HPLC-Methoden dem chromatographischen Verhalten des jeweiligen Copolymeren angepasst. Dabei gelang es ebenfalls, Trennverfahren zu entwickeln, die die Copolymere nach steigendem Anteil des polaren Comonomeren trennen. Die Trennung basiert bei den verwendeten chromatographischen Systemen Kieselgel/Decalin/Cyclohexanon bzw. Dibenzylether auf der vollständigen

Adsorption dieser Copolymeren und der anschließenden kontrollierten Desorption durch den Lösungsmittelgradienten. Mit Hilfe dieser chromatographischen Methoden konnten für EMA- und EBA-Copolymeren Probenserien sehr unterschiedlicher Zusammensetzung identifiziert werden. Diese unterscheiden sich in der Breite der chemischen Zusammensetzungsverteilung. So eluierten die Proben der Hersteller *Arkema* und *ExxonMobil* in relativ schmalen Peaks, während die Proben des Herstellers *DuPont* breite Elutionspeaks lieferte. Die untersuchten Proben wiesen darüber hinaus noch Fraktionen mit einem geringen Acrylatanteil bzw. PE-Fraktionen auf. Ähnlich wie bei dem verwendeten chromatographischen System zur Trennung von EVA-Copolymeren hängt das ELSD-Detektorsignal stark von der Zusammensetzung der mobilen Phase ab. Daneben ist das ELSD-Signal von der chemischen Zusammensetzung der Probe sowie der Konzentration der Probe abhängig. Dies erschwerte im vorliegenden Fall die quantitative Bestimmung der untersuchenden Copolymerfraktionen erheblich und erforderte umfangreiche Untersuchungen zur Detektorkalibration.

Bei einem Vergleich von Copolymeren des Ethylens mit unterschiedlichen polaren Comonomeren (VA, MA, EHA und BA) im gleichen chromatographischen System (stationäre Phase: Perfectsil 300, mobile Phase: Gradient: Decalin/Cyclohexanon) wurde eine Abhängigkeit des Elutionsverhaltens von der Kettenlänge des Acrylatrestes beobachtet. So adsorbieren EBA- und EEHA-Copolymere schwächer an der stationären Phase als EMA-Copolymere. Dies kann durch die stärkere Abschirmung und somit eine geringere Polarität des BA im Vergleich zum MA erklärt werden. Hingegen eluieren EMA- und EVA-Copolymere ähnlich. Somit zeigen Acetat- und Acrylateinheiten eine ähnliche Adsorptionstendenz in dem untersuchten chromatographischen System.

Um die Kopplung der HT-HPLC mit der FTIR-Spektroskopie mittels LC-Transform zu verwirklichen, wurden geeignete Auftragebedingungen, mit denen ein homogener Polymerfilm auf der Germaniumscheibe erreicht wird, entwickelt. Bei einem Lösungsmittel-Gradienten aus Decalin/n-Decanol kann dies für EVA-Copolymere durch Temperaturgradienten an der Sprühdüse

erreicht werden. Bei Verwendung eines Gradienten aus Decalin/Cyclohexanon kann ein homogener Polymerfilm durch Aufreinigung der Eluenten mittels Vakuumdestillation und einer Sprühdüsentemperatur von 129 °C erzielt werden. Durch Kopplung der HPLC mit der FTIR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die HPLC tatsächlich eine saubere Trennung nach der chemischen Zusammensetzung liefert. Damit ist es möglich, die chemische Zusammensetzung der Copolymere an jedem Punkt der chromatographischen Trennung zu bestimmen. Dies ermöglicht es erstmals, einem bestimmten Elutionsvolumen eine Copolymerzusammensetzung zuzuordnen und damit die chemische Zusammensetzungsverteilung darzustellen. Für bestimmte EVA- und EMA-Copolymere konnten Fraktionen von PE-Homopolymer in den Proben nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse zeigen in eindrucksvoller Weise die Möglichkeiten der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten HPLC-FTIR-Methoden zur Charakterisierung von EVA- bzw. EMA- und EBA-Copolymeren.

Wie bereits erwähnt, ist bei einem Vergleich der Resultate von CRYSTAF bzw. TREF mit denen der HPLC zu beachten, dass die Trennung bei den ersten beiden Methoden auf der Kristallisation der längsten Ethylensequenzen im Copolymeren basiert. Im Gegensatz dazu wird die Trennung von EVA, EMA und EBA bei der Wechselwirkungschromatographie durch die Adsorption der polaren Komponenten an der stationären Phase bestimmt. Daher sind die vergleichbaren Ergebnisse von TREF und CRYSTAF einerseits und der HPLC andererseits im Hinblick auf die chemische Zusammensetzungsverteilung (CCD) der analysierten Proben erwähnenswert. So konnten bei EMA- und EBA-Copolymeren deutlich unterschiedliche Probenserien identifiziert werden. Ein Probensatz wies eine enge CCD auf während ein anderer Probensatz eine wesentlich breitere Zusammensetzungsverteilung aufwies. Zusätzlich wurden mit beiden Methoden Acrylat- bzw. Vinylacetat-arme Fraktionen gefunden. Diese Informationen sind von erheblicher Bedeutung, da sie die Anwendungseigenschaften der Materialien wesentlich beeinflussen.

Neben der schnelleren Analyse der CCD ist ein entscheidender Vorteil der Wechselwirkungschromatographie die Bestimmung der CCD sowohl von amorphen als auch von teilkristallinen Fraktionen. Mit der CRYSTAF bzw. TREF kann nur die CCD der teilkristallinen bzw. kristallinen Fraktionen der Probe bestimmt werden. Ein interessanter Aspekt ist die Tatsache, dass TREF-Fraktionen, die enge eine CCD aufweisen sollten, mittels HT-HPLC in unterschiedliche Fraktionen getrennt werden können. Diese unterscheiden sich in ihrer CCD. Hier sind weitere Arbeiten erforderlich, da beide Techniken auf unterschiedlichen Trennmechanismen beruhen, nämlich der Adsorption der polaren Comonomereinheiten mit der stationären Phase bei der HT-HPLC und der Kristallisation der längsten Ethylensequenzen bei CRYSTAF bzw. TREF.

Für zukünftige Arbeiten ist es daher wichtig, den Einfluss der Molmasse auf die chromatographische Trennung genauer zu untersuchen. Dazu ist es notwendig, die einzelnen Fraktionen der HPLC-Trennung bezüglich ihre Molmasse mit der SEC zu analysieren. Hierzu sollte die HPLC mit der SEC in der sogenannten Zweidimensionalen (2D) Chromatographie gekoppelt werden. Den Einfluss der Molmasse auf das Kristallisationsverhalten kann mit der TREF-SEC untersucht werden. Somit kann der Parameter Molmasse in Hinblick auf einen Vergleich der Methoden CRYSTAF, TREF und Wechselwirkungschromatographie besser verstanden werden. Um den Einfluss von Blocklängenverteilungen auf das chromatographische System besser zu verstehen ist es notwendig, geeignete Modellpolymere herzustellen und diese dann mit den in dieser Arbeit beschriebenen chromatographischen Systemen zu untersuchen.

## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Lösungsmittel und Chemikalien

- 1,2-Dichlorbenzol, ACROS (Geel, Belgien)
- 1,2,4-Trichlorbenzol, ACROS (Geel, Belgien)
- 1-Decanol, Merck (Hohenbrunn)
- 2-Hexyl-Decanol, Merck (Hohenbrunn)
- Benzol- $d_6$ , Euriso-top (Yvette, Frankreich)
- Cyclohexanon (99,8%), ACROS (Geel, Belgien)
- Dibenzylether, Merck (Hohenbrunn)
- Diethylenglycolmonobutylether, Merck (Hohenbrunn)
- Di-iso-butylketon, Merck (Hohenbrunn)
- Dimethylsulfoxid, Merck (Hohenbrunn)
- Diphenylether, Merck (Hohenbrunn)
- Diphenylmethan, Merck (Hohenbrunn)
- Decalin (Decahydronaphthalin), Merck (Hohenbrunn)
- Ethylenglycolmonobutylether, Merck (Hohenbrunn)
- Ethylenglykolmonopropylether, Merck (Hohenbrunn)
- Methanol, VWR (Leuven, Belgien)
- Nitrobenzol- $d_5$ , ACROS (Geel, Belgien)
- Tetrachlorethan- $d_4$ , ACROS (Geel, Belgien)
- Tetrachlorethylen, VWR (Leuven, Belgien)
- Tetrahydrofuran, BASF (Ludwigshafen), nach Trocknung und Destillation des technischen Produktes
- Xylol (reagent grade), Scharlau (Barcelona, Spanien)

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden, wenn nicht anders vermerkt, in der Qualitätsstufe „zur Synthese“ eingesetzt. Cyclohexanon wurde mittels Vakuumdestillation gereinigt.

Zum Stabilisieren der mobilen Phase TCB und des Lösungsmittels TCB wurde 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) (Merck, Hohenbrunn) verwendet.

## 9.2 Analytische Methoden

### 9.2.1 HT-HPLC

Das HT-Gradienten-HPLC-System PL XT-220 (Polymer Laboratories, Varian Inc, Church Stretton, England) wurde verwendet. Das Lösen und die Injektion der Proben wurden mit dem Autosampler PL-XTR (Polymer Laboratories) durchgeführt. Die Temperatur des Probenvorbereitungsblockes, der Injektionsnadel, des Injektionsventils und der Transferkapillare zwischen Autosampler und Säulenofen sowie die Temperatur des Säulenofens betrug 140 °C. Die Flussrate betrug 1 ml/min. Die Proben wurden für 2 Stunden in TCB oder Decalin bei einer Probenkonzentration von 1-1,2 mg/ml und einer Temperatur von 140 °C gelöst. 50 µl der Polymermischung wurden injiziert. Als Detektoren wurde entweder ein modifizierter ELSD (evaporative light scattering detector) PL-ELS 1000 (Polymer Laboratories) oder ein LC-Transform FTIR Interface (Series 300, Lab Connections, Carrboro, USA) verwendet. Beim ELSD wurde eine Vernebelungstemperatur (nebulization temperature) von 160 °C, einer Verdampfungstemperatur (evaporation temperature) von 270 °C und 1,5 l/min Pressluft eingesetzt. Bei dem LC-Transform Interface betrug die Temperatur der Plattform, auf der die Germaniumscheibe (stage temperature) aufliegt, sowie die der Transferkapillare 150 °C. Die Temperatur der Sprühdüse (nozzle temperature) wurde entweder mit einem Gradienten variiert bzw. eine Temperatur von 129 °C eingestellt. Die Rotationsgeschwindigkeit der Germaniumscheibe betrug 10 Grad/min. Die FTIR-Spektroskopie des aufgetragenen Eluats wurde mit einem Nicolet Protegè 460 Magna-IR Technology Spectrometer (Thermo Electron, Waltham, USA) durchgeführt. Dabei wurde in der Regel eine Auflösung von einem Messpunkt pro Grad verwendet. Die FTIR-Spektren wurden mit 16 Scans aufgenommen. Zur Datenaufnahme und zur Verarbeitung der Daten aus der FTIR-Analyse wurde die Omnic-Software (Thermo Electron) verwendet. Zur Datenaufnahme und zur Verarbeitung der Daten wurde die WinGPC-Software (Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Deutschland) eingesetzt.

### **9.2.2 HT-SEC**

Die SEC-Messungen der Proben wurden mit dem Chromatographen PL 220 (Polymer Laboratories) mit einem RI-Detektor bei einer Ofentemperatur von 150 °C durchgeführt. Es wurde ein „Mixed-Bed“-Säulensatz bestehend aus vier Mixed A-Säulen (Polymer Laboratories) verwendet. Als Eluent wurde mit BHT stabilisiertes TCB eingesetzt. Die Flussrate betrug 1 ml/min. Die Säulen wurden mit eng verteilten Polystyrolstandards kalibriert.

### **9.2.3 CRYSTAF**

Für die Fraktionierung der Proben wurde ein CRYSTAF Model 200 (PolymerChar, Valencia, Spanien) bei einer Kühlrate von 0,1 °C/min verwendet. 20 mg der Probe wurde in 40 ml 1,2-Dichlorbenzol (ODCB) gelöst. Ein Infrarot-Detektor, welcher die Adsorption der C-H-Dehnschwingung misst, wurde eingesetzt.

### **9.2.4 TREF**

Zur präparativen Fraktionierung der Proben wurde ein präparatives TREF Model PREP (PolymerChar, Valencia, Spanien) verwendet. 600 mg der Probe wurden bei 130 °C in 200 ml ODCB gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit einer Kühlrate von 0,1 °C/min auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Die Elution erfolgte mit dem gleichen Lösungsmittel bei einer Heizrate von 20 °C/min und es wurde bei 35, 50, 65, 75 und 100 °C Fraktionen gesammelt. Aus diesen Fraktionen wurde das Polymer mit Methanol ausgefällt, abgetrennt und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

### **9.2.5 NMR**

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden an 9,4 Tesla NMR-Spektrometern aufgenommen, einem Bruker AVANCE 400 (Bruker BioSpin GmbH,

Rheinstetten, Deutschland) sowie einem Varian Mercury VX 400 (Varian, Inc., Palo Alto, USA). Zur Aufnahme quantitativer  $^1\text{H}$ -entkoppelter  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren war die „Inverse gated decoupling“ Pulssequenz angewendet worden.

Alle Proben bis auf die TREF-Fractionen der Proben EVA 24-26 sind an einem Bruker-Gerät mit einem 5 mm Breitbandkopf (BBO) vermessen worden. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Larmor-Frequenz von 400,11 MHz) wurden mit einem Anregungswinkel von  $30^\circ$ , einer Aufnahmezeit von 3,9 s (64K Datenpunkte, 8300 Hz Spektralbreite) und einem Relaxationsintervall von 5 s aufgenommen. Für die  $^{13}\text{C}$ -NMR Messungen (Larmor-Frequenz von 100,62 MHz) wurden ein Anregungswinkel von  $30^\circ$ , eine Aufnahmezeit von 1,4 s (64K Datenpunkte, 24000 Hz Spektralbreite) und ein Relaxationsintervall von 7 s verwendet.

Die TREF-Fractionen wurden am Varian-Gerät mit einem 5 mm 4-Kern-Probenkopf (4nuc) vermessen. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Larmorfrequenz von 100,62 MHz für  $^{13}\text{C}$  und von 400,11 MHz für  $^1\text{H}$ ) wurden mit einem Anregungswinkel von  $90^\circ$ , einer Aufnahmezeit von 1,3 s (64K Dateien, 25000 Hz Spektralbreite) und einem Relaxationsintervall von 7 s aufgenommen.

Die Anzahl der akkumulierten Scans wurde der Probenkonzentration angepasst. Die Prozessierung der FIDs erfolgte mit einfacher Nullen-Addition und exponentieller Multiplikation ( $\text{lb}=0,3$  Hz für  $^1\text{H}$  und  $\text{lb}=1$  Hz für  $^{13}\text{C}$ ). Phasen- und Basislinienkorrektur der fourier-transformierten Spektren erfolgten manuell.

Die Proben wurden in einer Benzol- $d_6$  - TCB Lösung (Mischungsverhältnis von 1:6) oder in Tetrachlorethan- $d_2$  bei  $80^\circ\text{C}$  gelöst. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  durchgeführt (Ausnahme: Probe EVA 1 und 24 und EMA 8, gelöst bei  $130^\circ\text{C}$  und gemessen bei  $110^\circ\text{C}$ ).

### **9.2.6 FTIR**

Die FTIR-Spektroskopie der Proben wurde im ATR (attenuated total reflectance)-Modus eines Nicolet Nexus 670 (Thermo Electron, Waltham, USA) FTIR-Spektrometers durchgeführt. Es wurden 64 Scans mit einer spektralen Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  ausgewertet.

## 10 Verwendete Abkürzungen und Symbole

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
[ $\eta$ ]	intrinsische Viskosität
BA	Butylacrylat
BBO	Breitbandkopf ( <i>broadband observe</i> )
CCD	chemische Zusammensetzungsverteilung ( <i>chemical composition distribution</i> )
CEF	<i>Crystallization Elution Fractionation</i>
CRYSTAF	<i>Crystallization Analysis Fractionation</i>
CITREF	<i>Critical Isobaric Temperature Rising Elution Fractionation</i>
$\Delta G$	freie Gibbs-Energie
$\Delta H$	Enthalpieänderung
$\Delta H_u$	Schmelzwärme
$\Delta S$	Entropieänderung
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E	Ethylen
EB	Ethylen-Butylen
EEHA	Ethylen-2-Ethylhexylacrylat
EGMBE	Ethylenglycolmonobutylether
EHA	2-Ethylhexylacrylat
ELSD	verdampfender Lichtstreuendetektor ( <i>evaporative light scattering detector</i> )
EMA	Ethylen-Methylacrylat
EP	Ethylen-Propylen
EVA	Ethylen-Vinylacetat
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
Gew.-%	Gewichtsprozent
HDPE	<i>high density polyethylene</i>
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie

HT	Hoch-Temperatur
IR	Infrarot
$K_D$	Verteilungskoeffizient
LAC	Adsorptionschromatographie
LC	Flüssigchromatographie
LCB	Langkettenverzweigung ( <i>long chain branching</i> )
LC-CC	Chromatographie unter kritischen Bedingungen der Adsorption
LLDPE	<i>linear low density polyethylene</i>
LDPE	<i>low density polyethylene</i>
$M_n$	zahlenmittlere Molmasse
$M_p$	Molmasse im Peakmaximum
$M_w$	gewichtsmittlere Molmasse
MALLS	Mehrwinkellaserlichtstreuer
MDFI	Fließverbesserer für das Mitteldestillat ( <i>Middle distillate flow improver</i> )
Mio.	Millionen
Mol.-%	Molprozent bzw. Stoffmengenprozent
MMA	Methylmethacrylat
NMR	Kernmagnetische Resonanz ( <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )
$N_2$	Molfraktion des Comonomeren
ODCB	1,2-Dichlorbenzol
p	molare Fraktion der kristallisierenden Einheit
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVAc	Polyvinylacetat
RI	Brechungsindex-Detector ( <i>refractive index</i> )
ROP	Ringöffnende Polymerisation
$R_g$	Trägheitsradius ( <i>radius of gyration</i> )
SCB	Kurzkettenverzweigung ( <i>short chain branching</i> )
SCF	überkritische Flüssigkeit ( <i>supercritical fluid</i> )

SDV	Styrol-Divinylbenzol-Copolymer
SEC	Größenausschlußchromatographie ( <i>Size Exclusion Chromatography</i> )
T	Temperatur
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TREF	<i>Temperature Rising Elution Fractionation</i>
$T_m$	Schmelzpunkt des Copolymers
$T_0^m$	Schmelzpunkt des Homopolymers
$T_t$	Trübungstemperatur
$V_0$	Zwischenkornvolumen
$V_P$	Porenvolumen
$V_R$	Retentionsvolumen
$V_l$	molares Volumen des Comonomers
$V_u$	molares Volumen der Wiederholungseinheit des Monomers
VA	Vinylacetat
Vol.-%	Volumenprozent
$u_l$	Volumenfraktion des Comonomeren
$\chi_l$	Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter

## 11 Literatur

---

- 1 Broschüre: Present status of ethylene-vinyl acetate copolymer (market overview China) **2003**, [http://goliath.ecnext.com/coms2/gi\\_0199-3334184/Present-status-of-ethylene-vinyl.html](http://goliath.ecnext.com/coms2/gi_0199-3334184/Present-status-of-ethylene-vinyl.html).
- 2 R. T. Chou, M. Y. Keating, L. J. Hughes, *Annu. Tech. Conf.-Soc. Plast. Eng.* **2002**, 2, 1832.
- 3 T. F. McKenna, J. B. P. Soares, L. C. Simon, *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, 290, 507.
- 4 EP. 1.990.907.217 (1992), Bowthorpe-Hellermann Limited, invs.: E. Cole.
- 5 JP. 2.004.161.881 (2004) Tosoh Corporation, invs.: T. Kaneko, Y. Tanaka.
- 6 KR. 1.020.047.008.833 (2003) H.-D. Park, M. Yagnick, invs.: H.-D. Park, M. Yagnick.
- 7 US. 6,726,985 (2004) N. Amitai, D. Lim, S. Levine, invs.: N. Amitai, D. Lim, S. Levine .
- 8 AT. 96,810,589 (1997) Nowiteck Establishment, Li, invs.: M. Zigerlig.
- 9 US. 6,765,054 (2004) H.B. Fuller Licensing & Financing Inc., invs. : C.A. Jones, L. Chernyak.
- 10 DE. 196,22,052.1 (1996) BASF Aktiengesellschaft, invs.: B. Wenderoth, L. Uzelac, D. Faul, G. Dralle-Voss.
- 11 E. Marie, Y. Chevalier, F. Eydoux, L. Germanaud, P. Flores; *J. Coll. Inter. Sci.* **2005**, 290, 406.
- 12 US. 4,445,641 (1984) Chernoff, Vilhauer, McClung, Birdwell & Stenzel, invs.: R. W. Baker, Y. Ninomiya.
- 13 J. Jin Kim, S.-C. Shin, *International Journal of Pharmaceutics* **2004**, 273, 23.
- 14 US. 5,686,099 (1997) Noven Pharmaceuticals, Inc., invs.: S. Sablotsky, J. A. Gentile.
- 15 US. 5,019,400 (1991) Enzytech, Inc., invs.: W. R. Gombotz, M. S. Healy, L. R. Brown.
- 16 M. J. Roedel, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 75, 6110.

- 
- 17 R. Bryaskova, N. Willet, P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, C. Detrembleur, *J. Poly. Sci: Part A, Poly. Chem.* **2007**, 45, 2532.
- 18 S. E. Lehman, K. B. Wagener, L. Saunders Baugh, S. P. Rucker, D. N. Schulz, M. Varma-Nair, E. Berluche, *Macromolecules* **2007**, 40, 2643.
- 19 L. Wild, *Adv. Polym. Sci.* **1991**, 98, 1.
- 20 L. Wild, *Trends Polym. Sci.* **1993**, 1, 50.
- 21 B. Monrabal, "Chemical Composition Distribution Analysis in Polyolefins : Introduction to Crystallization Analysis Fractionation" in: *New Trends in Polyolefin Science and Technology*, S. Hosoda, Ed., Research Signpost 1996, p. 119.
- 22 B. Monrabal, "Temperature Rising Elution Fractionation and Crystallization Analysis Fractionation" in: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Meyers, R. A. Ed., Wiley, New York 2000, p. 8074.
- 23 S. Anantawaraskul, J.B.P. Soares, P.M. Wood Adams, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 182, 1.
- 24 G. Glöckner, *Gradient HPLC of Copolymers and Chromatographic Cross-Fractionation*, 1<sup>st</sup> edition, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1991.
- 25 H. Pasch, B. Trathnigg, *HPLC of Polymers*, 1<sup>st</sup> edition, Springer, Berlin 1997.
- 26 W. Radke, "Structure-Property Correlation and Characterization Techniques" in: *Macromolecular Engineering*, Vol. 3, K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler, Eds., Wiley, Weinheim 2007, p. 1881.
- 27 R. Botham, C. Thies, *J. Polym. Sci. Part C* **1979**, 33, 369.
- 28 M. Kawaguchi, A. Inoue, A. Takahashi, *Polym. J.* **1983**, 15, 537.
- 29 M. Kawaguchi, A. Funayama, S.-I. Yamauchi, A. Takahashi, T. Kato, *J. Coll. & Interf. Sci.* **1987**, 121, 130.
- 30 L.-C. Heinz, T. Macko, A. Williams, S. O'Donohue, H. Pasch, *LCGC-The Column* **2006**, 2, 13.
- 31 L.-C. Heinz, T. Macko, H. Pasch, M.S. Weiser, R. Mülhaupt, *Int. J. Polym. Anal. & Char.* **2006**, 11, 47.
- 32 L.-C. Heinz, S. Graef, T. Macko, R. Brüll, S. Balk, H. Keul, H. Pasch, *e-polymers* **2005**, no. 054.

- 
- 33 L.-C. Heinz, H. Pasch, *Polymer* **2005**, 46, 12040.
- 34 A. Albrecht, L.-C. Heinz, H. Pasch, D. Lilge, *Macromol. Symp.* **2007**, 257, 46.
- 35 E. A. Grulke in: J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke (Ed.) „Polymer Handbook”, 4<sup>th</sup> edition, Wiley, New York **1999**, VII 677.
- 36 T. Macko, R. Brüll, H. Pasch, *Chromatographia* **2003**, 57, 39.
- 37 F. Francuskiewicz, „*Polymer Fractionation*“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994.
- 38 J.M. Barrales-Rienda, A. Bello, P. Bello, G.M. Guzman in: J. Brandrup, E. H. Immergut, E.A. Grulke (Ed.): *Polymer Handbook*, 4<sup>th</sup> edition, Wiley, New York 1999, VII 327.
- 39 M. Buback, M. Busch, T. Dröge, F.-O. Mähling, C. Prellberg, *Eur. Polym. J.* **1997**, 33, 375.
- 40 F.M. Mirabella, *J. Poly. Sci. Part B: Poly. Phys.* **1982**, 20, 2309.
- 41 J.R. Ebon, S.H. Kandil, K.J. Morgan, *J. Poly. Sci. Part A: Poly. Chem.* **1979**, 17, 2783.
- 42 J.C. Randall, *Macromol. Chem. Phys.* **1989**, 29, 201.
- 43 M.D. Bruch, W.G. Payne, *Macromolecules* **1986**, 19, 2712.
- 44 E.F. McCord, W.H. Shaw, Jr., R.A. Hutchinson, *Macromolecules* **1997**, 30, 246.
- 45 M.H.C.M. Van Boxtel, M. Busch, S. Lehmann, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 313.
- 46 W. Holtrup, *Makromol. Chem.* **1977**, 178, 2335.
- 47 J.M. Barrales-Rienda, A. Bello, P. Bello, G.M. Guzman, “Fractionations of Polymers”, VII/327, IN: J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, Eds., *Polymer Handbook*. 4th edition, Wiley & Sons, New York, 1999.
- 48 A. Lehtinen, R. Paukkeri, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1539.
- 49 J.A. Pratt, S.-H. Lee, M.A. McHugh, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 49, 953.
- 50 W.M. Salzman, N.F. Sheppard, M.A. McHugh, R.B. Dause, A.M. Dodrill, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 48, 1493.
- 51 M.A. McHugh, V.J. Krukonis, J.A. Pratt, *Trends Polym. Sci.* **1994**, 2, 301.

- 
- 52 M.A. McHugh, V.J. Krukoniš, *Supercritical Fluid Extraction: Principle and Practise*, 2<sup>nd</sup> edition, Butterworths, Boston, 1993.
- 53 B. Folie, M. Kelchtermans, J.R. Shutt, H. Schonemann, V. Krukoniš, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 64, 2015.
- 54 P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, Chapters XII, XIII, **1953**.
- 55 M.L. Huggings, H. Okomoto, *Polymer Fractionation*, ed. M.J. Cantow, Academic Press, New York, Chapter A, **1967**.
- 56 P.J. Flory, *Trans. Faraday Soc.* **1948**, 51, 848.
- 57 US. 5,030,713 (1972) Quantum Chemical Corporation, invs.: L. Wild, D.C. Knobeloch.
- 58 V. Desreux, M.C. Spiegels, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1950**, 59, 476.
- 59 K. Shirayama, T. Okada, S.-I. Kita, *J. Poly. Sci. A*, **1965**, 3, 907.
- 60 B. Monrabal, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 52, 491.
- 61 D.R. Burfield, N. Kashiwa, *Makromol. Chem.* **1985**, 186, 2657.
- 62 L. Wild, D. Ryle, D. Knobeloch, I.R. Peat, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1982**, 20, 441.
- 63 E.C. Kelusky, R.E. Murray, *Polym. Eng. Sci* **1987**, 27, 1562.
- 64 J.B.P. Soares, A.E. Hamielec "Temperature Rising Elution Fractionation" in: R. A. Pethrick, J. V. Fawkins "Modern techniques for polymer characterisation" Wiley & Sons, New York, 1999.
- 65 E.P. Savitski, G.B. Calfisch, C.M. Killian, M.D. Meadows, J.H. Merkley, B.J. Huff, *J. Appl. Poly. Sci.* **2003**, 90, 722.
- 66 J.P. Tomba, J.M. Carella, J.M. Pastor *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **2005**, 43, 3083.
- 67 A.G. Boborodea, D. Daoust, A.M. Jonas, C. Bailly, *LCGC North America* **2004**, 22, 53.
- 68 H. Zhu, B. Monrabal, C.C. Han, D. Wang, *Macromolecules* **2008**, 41, 826.
- 69 US. 6,260,407 (2001), Symyx Technologies, Inc., invs.: M. Petra, A. Safir, R.B. Nielsen, D.G. Cameron, E.D. Carlson, T.S. Lee.
- 70 B. Monrabal, J. Sancho-Tello, N. Mayo, L. Romero, *Macromol. Symp.* **2007**, 257, 71.
- 71 S. Nakano, Y. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, 26, 4217.

- 
- 72 A. Ortin, B. Monrabal, J. Sancho-Tello, *Macromol. Symp.* **2007**, 257, 13.
- 73 US. 5,222,390 (1993) The Dow Chemical Company, invs.: B. Monrabal.
- 74 B. Monrabal, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 52, 491.
- 75 R. Brüll, N. Luruli, H. Pasch, H.G. Raubenheimer, E. Rotimi Sadiku, R. Sanderson, A.J. van Reenen, U.M. Wahner, *e-polymers* **2003**, no. 061.
- 76 S.M. Graef, R. Brüll, H. Pasch, U.M. Wahner, *e-polymers* **2003**, no. 005.
- 77 R. Brüll, V. Grumel, H. Pasch, H.G. Raubenheimer, R. Sanderson, U.M. Wahner, *Macromol. Symp.* **2002**, 178, 81.
- 78 J. B. Soares, S. Anantawaraskul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **2005**, 43, 1557.
- 79 C. Gabriel, D. Lilge, *Polymer* **2001**, 42, 297.
- 80 H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, J.-G. Zilliox, *J. Chim. Phys.* **1966**, 63, 1507.
- 81 H.G. Elias, „*Makromoleküle*“ 5. Aufl., Hüthig & Wepf, Basel–Heidelberg 1990, p. 102.
- 82 S. Mori, H.G. Barth, *Size Exclusion Chromatography*, Springer, Berlin 1999.
- 83 H.G. Barth, *LC&GC* **2003**, 16, 46.
- 84 C. Gabriel, D. Lilge, H.M. Laun, M. Rüllmann, D. Schulze, C. Friedrich, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 249.
- 85 C. Lecacheux, J. Leslec, C. Quivoron, H. Beniot, *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 1569.
- 86 Y. Yu, P.J. DesLauriers, D.C. Rohlfig, *Polymer* **2005**, 46, 5165.
- 87 U.-D. Standt, *Angew. Makromol. Chem.* **1987**, 150, 13.
- 88 U. Fölster, W. Herres, *Farbe + Lack* **1983**, 89, 417.
- 89 G.W. Somsen, C. Gooijer, U.A.Th. Brinkman, *J. Chromatogr. A*, **1999**, 856, 213.
- 90 K. Tribe, G. Saunders, R. Meißner, *Macromol. Symp.* **2006**, 236, 228.
- 91 P.J. Deslauriers, D.C. Rohlfig E.T. Hsieh, *Polymer* **2002**, 43, 159.

- 
- 92 Broschüre, "IR5-MCT High Sensitivity 5 Wavelength Infrared Detector for Composition Analysis and High Throughput GPC", **2007**, www.polymerchar.com.
- 93 P Cheung, S.T. Balke, T.C. Schunk, T.H. Mourey, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* **1993**, 52, 105.
- 94 T.C. Schunk, S.T. Balke, P. Cheung, *J. Chromatogr.* **1994**, 661, 227.
- 95 J.M. Willis, J.L. Dwyer, M.X. Liu, *Intern. GPC Symp. '94*, Lake Buena Vista, USA, 1994.
- 96 P. Tackx, S. Bremmers, E. Gelade, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2000**, 6, 147.
- 97 A. Faldi, J.B.P. Soares, *Polymer* **2001**, 41, 3057.
- 98 N. Luruli, L.-C. Heinz, V. Grumel, R. Brüll, H. Pasch, H.G. Raubenheimer, *Polymer* **2006**, 47, 56.
- 99 T. Macko, U.Schulze, R. Brüll, A. Albrecht, H. Pasch, T. Fónagy, L. Häussler, B. Iván, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 404.
- 100 S. de Goede, R. Brüll, H. Pasch, U. M. Wahner, *e-polymers* **2003**, No. 005.
- 101 L. Verdurmen-Noël, L. Baldo, S. Bremmers, *Polymer* **2001**, 41, 5523.
- 102 S. de Goede, R. Brüll, H. Pasch, N. Marshall, *e-polymers* **2004**, No. 012.
- 103 G. Glöckner, *Adv. Polym. Sci.* **1986**, 79, 159.
- 104 L.-C. Heinz, Doktorarbeit, TU Darmstadt, **2003**.
- 105 T. Macko, H. Pasch, Y. V. Kazakevich, A. Y. Fadeev, *J. Chromatogr. A* **2003**, 988, 69.
- 106 T. Macko, H. Pasch, J. F. Denayer, *J. Sep. Sci.* **2005**, 28, 59.
- 107 T. Macko, H. Pasch, J. F. Denayer, *J. Chromatogr. A* **2003**, 1002, 55.
- 108 T. Macko, J. F. Denayer, H. Pasch, L. Pan, J. Li, A. Raphael, *Chromatographia* **2004**, 59, 461.
- 109 S.M. Auerbach, K. Carrado, P.K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker, New York 2003.
- 110 T. Macko, J.F. Denayer, H. Pasch, *J. Chromatogr.* **2006**, 1115, 81.
- 111 M.A. Bashir, A. Brüll, W. Radke, *Polymer* **2005**, 46, 3223.
- 112 Y. Brun, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **1999**, 22, 3027.
- 113 Y. Brun, P. Alden, *J. Chromatogr. A* **2002**, 966, 25.

- 
- 114 C. Kisparissidis, A. Baltsas, S. Papadopoulos, J.P. Congalidis, J.R. Richards, M.B. Kelly, Y. Ye, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 2592.
- 115 J. Nawrocki, *J. Chromatogr. A* **1997**, 779, 29.
- 116 B.T. Mathews, P.D. Hogginson, R. Lyons, J.C. Mitchell, N.W. Sach, M.J. Snowden, M.R. Taylor, A.G. Wright, *Chromatographia* **2004**, 60, 625.
- 117 R. Schultz, H. Engelhardt, *Chromatographia* **1990**, 29, 517.
- 118 A. Albrecht, R. Brüll, T. Macko, H. Pasch, *Macromolecules* **2007**, 40, 5545.
- 119 A. Albrecht, R. Brüll, T. Macko, P. Sinha, H. Pasch, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 1909.
- 120 J. Adrian, E. Esser, G. Hellmann, H. Pasch, *Polymer* **2000**, 41, 2439.
- 121 Marks, J.E.; *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press Inc., 1999, p 781.
- 122 D.V. Howe, "Polypropylene, isotactic", in *Polymer Data Handbook*, 1<sup>st</sup> edition, J. E. Mark, Ed., Oxford University Press Inc., New York 1999, p. 781.
- 123 S. Anantawaraskul, J.B.P. Soares, P. Jirachathron, J. Limtrakul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **2006**, 44, 2749.
- 124 G. Glöckner, *J. Appl. Polym. Symp.* **1990**, 45, 1.
- 125 S. Anantawaraskul, J.B.P. Soares, P.M. Wood-Adams, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 182, 1.
- 126 J. Nieto, T. Oswald, F. Blanco, J.B.P. Soares, B. Monrabal, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **2001**, 39, 1616.
- 127 F. Malz, H. Jancke, *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.* **2005**, 38, 813.
- 128 D. L. Rabenstein, D. A. Keire, *Pract. Spectrosc.* **1991**, 11, 332.
- 129 A. Marcilla, A. Gómez, S. Menarques, *J. Appl. Pyrolysis*, **2005**, 74, 224.
- 130 S. Anantawaraskul, J.B.P. Soares, P.M. Wood Adams, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 771.

---

## **Lebenslauf**

Name: Andreas Albrecht  
Geburtsdatum: 10.Juni.1977  
Geburtsort: Ochsenhausen  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

### **Schulbildung**

1983 - 1988 Grund- und Hauptschule Aitrach  
1988 - 1997 Marianum Buxheim, Gymnasium des Schulwerks der  
Diözese Augsburg  
Juni 1997 Abitur

### **Zivildienst**

1997-1998 St. Gallus Hilfe gGmbH für behinderte Menschen

### **Akademische Ausbildung**

Oktober 1998 – Fachhochschule Isny i. Allgäu ( Studiengang:  
Dezember 2002 Chemieingenieur)  
Diplomarbeit: Untersuchungen zum Freisetzungs-  
verhalten von neuartigen Cetorelix Komplexen und die  
elektrophoretische Charakterisierung von Cetorelix und  
seinen Komplexen.  
Oktober 2003- Masterstudiengang im Fachbereich Chemie an der  
Dezember 2005 Technische Universität Braunschweig  
Masterarbeit: Synthese von Polyolen aus  
nachwachsenden Rohstoffen für den Einsatz in  
Polyurethan Klebstoffen  
ab Februar 2006- Promotion am Deutschen Kunststoff Institut in  
Darmstadt unter der Betreuung von Herrn Prof. H.  
Pasch; Thema: Hochtemperatur HPLC-FTIR von  
Copolymeren aus Ethylen und polaren Comonomeren.

---

Andreas Albrecht  
Sieboldstr. 18  
64293 Darmstadt

28.November.2008

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 28. November 2008

---

Andreas Albrecht  
Sieboldstr. 18  
64293 Darmstadt

28.November.2008

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 28. November 2008