

Herstellung pfropfpolymerisierter  
Ionenaustauscher mit Aufklärung des  
Reaktionsmechanismus

**- Dissertation –**

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der

Philipps-Universität Marburg

(Hochschulkenziffer 1180)

vorgelegt von

M. Sc. Achim Kaltz

geboren am 15.01.1989

in Euskirchen.

Marburg/Lahn 2017

Erstgutachter : Prof. Dr. Seubert

Zweitgutachter: Prof. Dr. Koert

Einreichungsdatum : 02.11.2017

Disputation : 19.12.2017



Die vorliegende Arbeit wurde vom 01. Januar 2014 bis zum 30. September 2017 unter Leitung von Prof. Dr. Andreas Seubert am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkenziffer 1180) angefertigt.



## Danksagung

Ich bedanke mich an dieser Stelle vielmals bei allen Personen, die mich während meiner Arbeit und meines Studiums unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. Seubert gilt dabei mein besonderer Dank für die Überlassung des interessanten Forschungsthemas, die Bereitstellung meines Arbeitsplatzes sowie die gute und freundliche Unterstützung während meiner gesamten Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Koert danke ich vielmals für die Übernahme des Korreferats.

Bei der Fa. Metrohm AG, Herisau CH, bedanke ich mich vielmals für die Bereitstellung der ionenchromatographischen Geräte und die finanzielle Unterstützung meines Projekts. Dr. Anne Riess, Dr. Ulrich Pahl und Jonas Wichert möchte ich außerdem für die freundliche und gute Zusammenarbeit danken.

Dem gesamten Arbeitskreis Seubert danke ich für die wunderbare Zusammenarbeit, die gegenseitige Unterstützung und das schöne Arbeitsklima. Dabei danke ich besonders Lea Bohra, Dorothee Nehles, Jonathan Tripp, Friedrich Bönisch, Christian Winter und Erik Köhler für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und den Spaß bei der Arbeit, den wir gemeinsam haben konnten. Rüdiger Penzel danke ich für niveauvolle Freitag-nachmittage und seine technische Unterstützung während der gesamten Arbeit.

Kristian Lungfiel, Lea Bohra, Tobias Weimer und Florian Käfer möchte ich außerdem für die Her- und Bereitstellung der verwendeten PS/DVB-Polymere danken. Meinen Forschungspraktikanten Zhang Bo, Jens Prothmann, Dominic Mähler, Martin Arnold und Selina Schneider danke ich für die geleistete Zuarbeit.

Für die Hilfe beim Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Dorothee Nehles und Lea Bohra vielmals.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich während meines gesamten Studiums unterstützt haben. Mein besonderer Dank gebührt dabei meiner Frau Sarah, die mir während meiner Arbeit immer zur Seite stand. Auch meinen Eltern und Schwiegereltern danke ich für die durchgehende Unterstützung und Bestärkung während meiner Arbeit.

---

# Kurzzusammenfassung

Achim Kaltz

## **Herstellung pfpolymerisierter Ionenaustauscher mit Aufklärung des Reaktionsmechanismus**

Schlüsselwörter: Ionenchromatographie, Pfpolymerisation, Synthese, Anionenaustauscher, Kettenlänge, Mechanismus, Selektivität

In dieser Arbeit wurde eine reproduzierbare Methode zur Herstellung von Anionenaustauschern auf Basis von Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymeren entwickelt und diese eingehend untersucht. Die Methode beruht auf der radikalischen Pfpolymerisation ionischer Styrolerivate mithilfe eines Radikalstarters an den vinylischen Doppelbindungen des Grundmaterials.

Diese Untersuchungen hatten das Ziel Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und den Eigenschaften der Anionenaustauscher zu identifizieren und diese mithilfe der Methode zu steuern. Es konnte identifiziert werden, dass die radikalische Pfpolymerisation sowohl in freier Lösung als auch auf der Oberfläche des Polymer initiiert werden kann und dass sowohl Radikalstarter als auch das verwendete organische Lösungsmittel den Ort der Initiierung beeinflussen. Es gelang außerdem den Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Selektivität und die Trenneffizienz, sowie die chemische Struktur der Anionenaustauscher zu identifizieren. Dabei konnte gezeigt werden, dass auf der Polymeroberfläche nur sehr kurze Ketten an Austauschergruppen generiert werden und die Kettenlänge in diesem Bereich keinen Einfluss auf die Selektivität besitzt.

Weitere Untersuchungen der Austauscher konnten stattdessen Hinweise darauf liefern, dass die zur Pfpolymerisation parallel ablaufende Oxidation des Grundpolymers durch den Radikalstarter die Selektivität der Austauschermaterialien bestimmt.

---



# Abstract

Achim Kaltz

## **Preparation of graft-polymerized ion-exchangers and investigation of the reaction mechanism**

Keywords: ion chromatography, grafting, graft-polymerization, synthesis, anion exchangers, chain-length, mechanism, selectivity

A stable method to prepare anion exchangers based on polystyrene/divinylbenzene-copolymers was developed and further investigated. For the functionalization ionic styrene-derivatives were grafted onto the surface of the copolymer using its vinylic double bonds.

Connections between the chemical structure and the ion exchanger properties were to be identified to possibly control the exchanger properties by using this method. It was possible to identify whether the graft-polymerization was initialized on the polymer-surface or in the bulk solution. This could be influenced by using different organic solvents or different radical initiators. Additionally the influence of different method parameters on the selectivity and performance, as well as on the chemical structure of the anion exchangers was identified. It could be shown that only very short chains of anion exchanger groups were grafted onto the polymer and that the chain length did not influence the selectivity for the observed chain lengths.

Further analysis of the polymer hinted that instead of the graft-polymerization process the oxidation of the polymer by the radical initiator was a key to selectivity control.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>XI</b>
<b>1 Einleitung und Aufgabenstellung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen der Ionenaustauschchromatographie .....</b>	<b>5</b>
2.1 Chromatographische Grundlagen und Kenngrößen .....	5
2.1.1 Chromatographische Trennleistung – Klassische Theorie .....	9
2.1.2 Chromatographische Trennleistung – Kinetische Theorie .....	11
2.2 Anionenaustauschchromatographie .....	13
2.2.1 Retentionsmodell des Anionenaustauschs .....	13
2.2.2 Thermodynamische Einflüsse in der Ionenchromatographie .....	17
2.3 Analyten in der Anionenchromatographie.....	19
2.4 Apparativer Aufbau der Ionenchromatographie .....	21
2.4.1 Suppressionsmethoden in der Anionenchromatographie .....	22
2.4.2 Detektionsmethoden in der Anionenchromatographie .....	25
<b>3 Stationäre Phasen in der Anionenaustauschchromatographie .....</b>	<b>27</b>
3.1 Trägermaterialien.....	27
3.1.1 Silicamaterialien .....	28
3.1.2 Polyvinylalkohole und Polymethacrylate .....	29
3.1.3 Polystyrol/Divinylbenzol- und Ethylvinylbenzol/Divinylbenzol- Copolymere (PS/DVB, EVB/DVB) .....	30
3.1.4 Weitere Trägermaterialien.....	31
3.2 Funktionelle Gruppen .....	31
3.3 Funktionalisierungsmethoden für PS/DVB und EVB/DVB.....	34
3.3.1 Funktionalisierung in direkter Nähe zur Polymeroberfläche .....	34
3.3.2 Latex- und polyelektrolytische Funktionalisierung.....	36
3.3.3 <i>Hyperbranched</i> -Funktionalisierung.....	38
3.3.4 Pfropfpolymerisation .....	40
<b>4 Die radikalische Pfropfpolymerisation zur Herstellung von Anionenaustauschern .....</b>	<b>43</b>
4.1 Grundlagen.....	43
4.1.1 Entwicklung der Methode .....	45
4.1.2 Trägermaterialien.....	47
4.1.3 Radikalstarter.....	48
4.1.4 Ionische Monomere .....	50

---

4.2	Mechanistische Untersuchungen .....	51
<b>5</b>	<b>Entwicklung einer reproduzierbaren Methode für die Herstellung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher .....</b>	<b>55</b>
5.1	Automatisierung der Funktionalisierung .....	56
5.2	Überarbeitung der Reaktionsführung.....	62
5.3	Einfluss und Kontrolle der Lösungsmittel-Konzentration.....	65
5.3.1	Bestimmung und Einfluss der Aceton-Konzentration.....	66
5.3.2	Kontrolle der Aceton-Konzentration.....	70
5.4	Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel.....	74
5.4.1	Kontrolle der DMSO-Konzentration.....	74
5.4.2	Einfluss von DMSO auf die Eigenschaften der Anionenaustauscher .....	78
5.5	Variationen des Spülschritts mit Schutzgas.....	80
5.5.1	Variation der Temperatur während des Spülschritts .....	80
5.5.2	Auslassen des Spülschritts.....	82
5.6	Abschließende Reaktionsführung und Reproduzierbarkeit .....	85
<b>6</b>	<b>Stabilität der hergestellten Anionenaustauscher .....</b>	<b>87</b>
6.1	Untersuchung der Ursachen für einen Kapazitätsverlust.....	88
6.1.1	Behandlung mit Lösungen unterschiedlicher Ionenstärke.....	90
6.1.2	Behandlung mit Anteilen an organischem Lösungsmittel.....	93
6.2	Einfluss von Trocknungstemperatur und –dauer .....	95
6.2.1	Einfluss der Trocknungsdauer bei 60 °C.....	95
6.2.2	Trocknung bei Raumtemperatur.....	96
6.2.3	Untersuchung der Ursache für den Kapazitätsverlust .....	98
6.2.4	Einfluss des Gegenions auf die Temperaturstabilität .....	103
6.2.5	Stabilität unterschiedlicher Austauscherguppen .....	106
<b>7</b>	<b>Untersuchung des Reaktionsmechanismus .....</b>	<b>111</b>
7.1	Unterscheidung zwischen <i>grafting-from</i> - und <i>grafting-onto</i> -Mechanismus ..	113
7.2	Einfluss unterschiedlicher Radikalstarter .....	115
7.2.1	Kaliumperoxodisulfat als Radikalstarter .....	115
7.2.2	Benzoylperoxid als Radikalstarter.....	120
7.2.3	Didecanoylperoxid als Radikalstarter.....	124
7.2.4	Vergleich der Selektivitäten von Bromid und Nitrat bei Verwendung der unterschiedlichen Radikalstarter .....	128
7.2.5	Einfluss des Radikalstarters auf die theoretischen Bodenzahlen und die Asymmetriefaktoren .....	129
7.2.6	Einfluss des Radikalstarters auf die Selektivität von Bromat.....	131

---

---

7.2.7	Einfluss des Radikalstarters auf die Selektivität von Fluorid.....	133
7.3	Einfluss des Lösungsmittels auf die Pffropfpolymerisation .....	135
7.3.1	Einfluss der Konzentration des organischen Lösungsmittels auf den Reaktionsmechanismus .....	136
7.3.2	Einfluss der Löslichkeit des Radikalstarters im Lösungsmittel auf Kapazität und Selektivität.....	138
7.3.3	Einfluss der Löslichkeit des Radikalstarters im organischen Lösungsmittel auf den Reaktionsmechanismus.....	148
7.3.4	Einfluss der Löslichkeit des Monomers im organischen Lösungsmittel	153
7.4	Einfluss des verwendeten Monomers .....	155
7.5	Einfluss weiterer Reaktionsparameter auf die Pffropfpolymerisation .....	158
7.5.1	Einfluss der Reaktionsdauer .....	158
7.5.2	Einfluss der DMSO-Konzentration .....	161
7.6	Untersuchung der Reaktionen des Radikalstarters .....	164
7.6.1	Nachweis und Einfluss von Benzoesäureestern und Alkoholgruppen auf der Polymeroberfläche.....	166
7.6.2	Einfluss der eingesetzten Radikalstarterkonzentration.....	171
7.6.3	Vorreaktionszeit und Folgereaktion von Radikalstarter und Trägermaterial ohne Monomer.....	179
7.6.4	Untersuchung der Oxidation funktioneller Gruppen.....	183
7.7	Kombinierbarkeit verschiedener Parameter.....	186
7.7.1	Funktionalisierungen mit KPS und Cyclohexanon .....	188
7.7.2	Erhöhte Konzentration an KPS.....	190
7.8	Bestimmung der mittleren Kettenlänge .....	193
7.8.1	Bestimmung der Ankerpunkte auf dem Polymer .....	194
7.8.2	Bestimmung der mittleren Kettenlänge $L_{Kette}$ für KPS als Radikalstarter ....	198
7.8.3	Funktionalisierung von PS/DVB-VBC-Polymeren.....	201
7.8.4	Wiederholte Funktionalisierung von Trägermaterialien.....	203
7.9	Untersuchung der Ursachen für die Veränderung der Selektivität .....	205
7.9.1	RP-HPLC-Messungen von Austauschermaterialien .....	208
7.9.2	Vergleich mit Säulen anderer Herstellungsart.....	212
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>215</b>
<b>9</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>221</b>
9.1	Verwendete Geräte und Software .....	221
9.1.1	Kernresonanz-Spektroskopie.....	223
9.1.2	Elementanalyse.....	223

---

---

9.2	Verwendete Chemikalien.....	223
9.3	Synthese von Monomeren für die Funktionalisierung.....	226
9.3.1	Synthese von N-(dihydroxyethyl)-N-methyl-N-(4-vinylbenzyl)methylammoniumchlorid (VB-DEMA) .....	226
9.3.2	Synthese von Vinylphenylacetonitril (VP-ACN).....	227
9.3.3	Synthese von Vinylphenylelessigsäure (VP-ESr) .....	228
9.4	Herstellung von Anionenaustauschern .....	229
9.4.1	Aufarbeitung der verwendeten Trägermaterialien.....	229
9.4.2	Vorschrift zur Pffropfpolymerisation zu Beginn der Arbeit.....	229
9.4.3	Vorschrift der automatisierten Funktionalisierungsmethode .....	231
9.4.4	Optimierte Vorschrift der Pffropfpolymerisation .....	234
9.4.5	Variationen der Vorschrift.....	234
9.4.6	Wiederholte Funktionalisierung des selben Trägermaterials .....	236
9.4.7	Kontrolle der Lösungsmittelkonzentration während der Funktionalisierung .....	236
9.4.8	Folgereaktion von Radikalstarter und Trägermaterial ohne Monomer ..	237
9.4.9	Funktionalisierung von PS/DVB-VBC-Polymeren.....	237
9.5	Ionenchromatographische Charakterisierung .....	238
9.6	Nachweis von Benzoesäure-Estern auf funktionalisierten PS/DVB-Materialien .....	239
9.6.1	Esterspaltung auf dem Polymer .....	240
9.7	Bestimmung von Doppelbindungen auf PS/DVB .....	240
9.7.1	IR-Analytik der Polymere .....	240
9.7.2	Dihydroxylierung der Doppelbindungen am PS/DVB.....	241
9.7.3	Bestimmung der Stoffmenge an Doppelbindungen.....	242
9.8	Untersuchung der Stabilität der funktionellen Gruppen .....	243
9.8.1	Trocknung von Polymeren .....	243
9.8.2	Behandlung mit verschiedenen Lösungen.....	243
9.9	Packen von Trennsäulen .....	244
9.9.1	Variation der Packvorschrift für hydrophile Materialien .....	244
9.10	Bestimmung der Löslichkeit von Radikalstarter und Monomer in Lösungsmitteln .....	245
9.10.1	Bestimmung der Löslichkeit von Benzoylperoxid in organischen Lösungsmitteln mittels HPLC-ESI-MS.....	246
9.10.2	Bestimmung der Löslichkeit von VB-DEMA in organischen Lösungsmitteln .....	247
9.11	Verwendete Grundmaterialien .....	248
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>251</b>

---

---

## Abkürzungsverzeichnis

<b>A</b>	Analytion
<b>a</b>	Abstand von Mittelsenkrechte zu Peakfront
<b>A<sub>peak</sub></b>	Peakfläche
<b>b</b>	Abstand von Mittelsenkrechte zu Peakende
<b>D</b>	Verteilungskoeffizient
<b>DB%</b>	Prozentualer Anteil umgesetzter Doppelbindungen
<b>BPO</b>	Benzoylperoxid
<b>DEMA</b>	Diethanolmethylamin
<b>DM</b>	Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase
<b>dp</b>	Partikeldurchmesser
<b>DS</b>	Diffusionskoeffizient in der stationären Phase
<b>E</b>	Elution
<b>equiv</b>	Äquivalent
<b>Et</b>	Ethyl-
<b>EtOAc</b>	Ethylacetat
<b>Fa.</b>	Firma
<b>GLC</b>	englisch: gas-liquid-chromatography
<b>GSC</b>	englisch: gas-solid-chromatography
<b>H</b>	Stunde (englisch: hour)
<b>H</b>	theoretische Bodenhöhe
<b>H<sub>peak</sub></b>	Peakhöhe
<b>HPLC</b>	englisch: high performance liquid chromatography
<b>IC</b>	Ionenchromatographie
<b>k'</b>	Retentionsfaktor
<b>k.A.</b>	keine Angaben
<b>L</b>	Säulenlänge
<b>LLC</b>	englisch: liquid-liquid-chromatography
<b>LSC</b>	englisch: liquid-solid-chromatography
<b>M</b>	mol / L
<b>Me</b>	Methyl-
<b>mg</b>	Milligramm
<b>MHz</b>	Megahertz
<b>min</b>	Minute
<b>mL</b>	Milliliter
<b>N</b>	theoretische Bodenzahl
<b>NMR</b>	englisch: nuclear magnetic resonance
<b>p.a.</b>	pure Analysis
<b>PEEK</b>	Polyetheretherketon
<b>ppm</b>	englisch: parts per million
<b>PS/DVB</b>	Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer
<b>R</b>	Auflösung
<b>SN</b>	nucleophile Substitution

---

<b>spez.</b>	spezifische
<b>T</b>	Asymmetriefaktor
<b>t<sub>0</sub></b>	Totzeit
<b>TEA</b>	Triethylamin
<b>TMA</b>	Trimethylamin
<b>TP</b>	theoretische Bodenzahlen
<b>t<sub>R</sub></b>	Bruttoretentionszeit
<b>t<sub>S</sub></b>	Nettoretentionszeit
<b>u</b>	Flussgeschwindigkeit
<b>VBC</b>	4-Vinylbenzylchlorid
<b>VB-DEMA</b>	Vinylbenzyl-N-(dihydroxyethyl)-N-methyl-N-(4-vinyl-benzyl)methyl-ammoniumchlorid
<b>VB-NMP</b>	Vinylbenzyl-N-Methyl-Piperidiniumchlorid
<b>VB-TMA</b>	Vinylbenzyl-trimethyl-ammoniumchlorid
<b>vgl.</b>	vergleiche
<b>VM</b>	Volumen der mobilen Phase
<b>VS</b>	Volumen der stationären Phase
<b>w</b>	Basisbreite
<b>w<sub>0,5</sub></b>	Halbwertsbreite
<b>z.B.</b>	zum Beispiel
<b>α</b>	Selektivitätsfaktor
<b>δ</b>	chemische Verschiebung
<b>λ</b>	Tortuositätsfaktor
<b>σ<sup>2</sup></b>	Varianz



# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

In den 1970er Jahren publizierten SMALL, STEVENS und BAUMAN sowie GJERDE, FRITZ und SCHMUCKLER die ersten Artikel zur modernen Ionenchromatographie, welche die Grundlage für diese Analysetechnik legten, die heute für die Analyse von ionischen Spezies unabdingbar ist.<sup>[1-4]</sup> Bei der Ionenchromatographie handelt es sich um eine Untergruppe der *high performance liquid chromatography* (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, HPLC), bei der die ionischen Analyten auf einer stationären Phase voneinander getrennt werden und im Anschluss online von einem Leitfähigkeitsdetektor detektiert werden. Damit ermöglichten die Autoren die einfache automatisierte Analyse und Quantifizierung ionischer Verbindungen in Lösung.

Seit den 1970er Jahren konnte sich die Ionenchromatographie in einer großen Anzahl wichtiger Anwendungsbereiche etablieren.<sup>[5]</sup> Dazu zählen im Besonderen die Wasser- und Umweltanalytik, in der die Ionenchromatographie eine wichtige Rolle einnimmt. Die Ionenchromatographie ermöglicht hier beispielsweise die Analyse der Wasserbeschaffenheit<sup>[6-8]</sup> oder den Nachweis von Formaldehyd und Acetaldehyd<sup>[9]</sup>. Ein weiteres Anwendungsgebiet stellt die Qualitätskontrolle in Kraftwerken, der Halbleiter- oder galvanischen Industrie und beispielsweise der Nahrungsmittelanalytik dar.<sup>[5]</sup>

Trotz der breiten Anwendungsmöglichkeiten der Ionenchromatographie arbeitet die Forschung daran weitere Anwendungsgebiete zu erschließen oder die Ionenchromatographie zu optimieren. Der Fokus liegt dabei schon seit längerer Zeit auf der Entwicklung neuer stationärer Phasen. Diese sollen einerseits höhere Trenneffizienzen erreichen und andererseits auf analytische Fragestellungen optimierte Selektivitäten aufweisen.<sup>[10,11]</sup>

Aus diesem Grund sind heute eine Vielzahl unterschiedlicher stationärer Phasen für die Ionenchromatographie in der Literatur beschrieben und kommerziell verfügbar. Die stationären Phasen unterscheiden sich dabei normalerweise in ihrem verwendeten Grundmaterial und in der Art und Weise, wie die benötigten funktionellen Gruppen an das Grundmaterial angebracht worden sind.<sup>[10-12]</sup>

---

Als Grundmaterial werden im Normalfall nicht wie in der HPLC üblich Silica-Materialien verwendet, sondern, aufgrund der typischerweise verwendeten Eluenten auf Basis von  $H^+$  bzw.  $OH^-$ , organische Polymerharze mit höherer pH-Stabilität. Diese Harze können unterschiedliche Morphologien aufweisen. Sphärische Polymerpartikel können in unterschiedlichen Porositäten, unterschiedlichen Durchmessern und beispielsweise als sogenannte *core-shell*-Struktur hergestellt werden. Alternativ zu Polymerpartikeln finden auch monolithische Materialien ihre Verwendung.<sup>[10-12]</sup>

Da das Grundmaterial normalerweise keine Austauscherguppen für die Ionenchromatographie trägt, müssen diese auf dem Grundmaterial angebracht werden. Die funktionellen Gruppen können dabei kovalent oder nicht-kovalent an das Grundmaterial gebunden werden. Für die kovalente Funktionalisierung kann die funktionelle Gruppe direkt auf der Oberfläche des Grundmaterials erzeugt werden,<sup>[13]</sup> es können lange Ketten an Austauscherguppen über eine Polymerisationsreaktion an die Oberfläche gebunden werden<sup>[14]</sup> oder es können umfangreichere chemische Modifikationen der Polymeroberfläche durchgeführt werden. Nicht-kovalente Funktionalisierungen basieren meist auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem Grundmaterial und der Funktionalisierung, es können jedoch auch andere Arten von Wechselwirkungen für die Funktionalisierung genutzt werden. Dadurch können beispielsweise Latexpartikel<sup>[15]</sup> oder Ionene<sup>[16]</sup> an die Oberfläche gebunden werden, deren Austauscherguppen dann für die Chromatographie genutzt werden können.

Diese Funktionalisierungsmethoden benötigen entweder mehrere Funktionalisierungsschritte, oder bieten, wie im Fall direkter Funktionalisierungen auf der Oberfläche des Grundmaterials, nur schlechte Trenneigenschaften. RASKOP entwickelte in seiner Dissertation<sup>[17]</sup> jedoch eine radikalische Pfropfpolymerisation für die Herstellung von Anionenaustauschern, mit der eine Funktionalisierung von Polystyrol/Divinylbenzol-Partikeln (PS/DVB-Partikeln) mit ionischen Styrolderivaten als Monomer in einem einzelnen Schritt möglich ist. Da diese Funktionalisierungsmethode direkt an den vinyli-schen Doppelbindungen des PS/DVB stattfindet, ist es nicht nötig, Initiatorstellen auf dem Grundmaterial zu erzeugen, wie dies bei anderen Pfropfpolymerisationen normalerweise nötig wäre. Durch die Wahl unterschiedlicher Monomere für die Funktionalisierung können zusätzlich die Eigenschaften des erzeugten Austauschers beeinflusst

werden. Ein großer Nachteil der Reaktion besteht jedoch in der parallel zur Funktionalisierung ablaufenden Homopolymerisation des Monomers in freier Lösung. Diese verringert die Ausbeute der Funktionalisierungsreaktion und führt zu einer nicht-kovalenten Beschichtung des Grundmaterials mit Homopolymer.

THEIS untersuchte in ihrer darauffolgenden Arbeit daher den Reaktionsmechanismus der Homopolymerisation sowie den Einfluss verschiedener Reaktionsparameter und unterschiedlicher Monomere auf die Eigenschaften der erzeugten Anionenaustauscher.<sup>[18]</sup> Sowohl der verwendete Radikalstarter als auch das verwendete Monomer zeigten starke Einflüsse auf die Selektivität und die Trenneffizienz der hergestellten Austauscher. Während die unterschiedliche Hydrophilie der verschiedenen Monomere als Ursache für die Selektivitätsunterschiede angeführt werden konnte, konnte der Einfluss des Radikalstarters auf die Selektivität nicht erklärt werden. THEIS postulierte außerdem, dass die Polarität des verwendeten Lösungsmittels in der Reaktion sowie die Polarität des verwendeten Radikalstarters maßgeblich für die stark auftretende Homopolymerisation verantwortlich seien. Sie konnte dabei bestätigen, dass der Einfluss der Homopolymerisation durch die Verwendung eines unpolaren Radikalstarters und eines unpolaren Lösungsmittels, die damit beide eine höhere Affinität zum unpolaren PS/DVB-Grundmaterial besitzen, stark abnimmt und sich sowohl die Trenneffizienz als auch die Asymmetriefaktoren von leicht polarisierbaren Anionen verbesserten. In folgenden Arbeiten<sup>[19-21]</sup> konnten diese Beobachtungen bestätigt werden. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Funktionalisierungsmethode nicht vollständig reproduzierbar ablief und die erzeugten Anionenaustauscher starken Schwankungen der Austauschereigenschaften unterlagen. Der starke Einfluss der Homopolymerisation konnte somit zwar eliminiert werden, die Methode eignete sich allerdings weiterhin nicht für die reproduzierbare Herstellung von Anionenaustauschern mit gewünschten Eigenschaften. Eine Erklärung für die unterschiedlichen Austauschereigenschaften konnte nicht gegeben werden.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, die von RASKOP und THEIS entwickelte radikalische Pfpolymerisation weiter zu untersuchen. Die oberste Priorität stellt dabei die Entwicklung einer reproduzierbaren Funktionalisierungsmethode dar, die zudem keine Störungen durch die parallel ablaufende Homopolymerisation erfährt. Erst danach können

---

Versuche unternommen werden, die Funktionalisierungsmethode genauer zu untersuchen.

Im Fokus dieser Untersuchungen soll ein tieferes Verständnis des ablaufenden Funktionalisierungsmechanismus stehen. Für die meisten der bisher beobachteten Änderungen der Selektivität, Trenneffizienz oder Asymmetriefaktoren konnten nur Begründungen postuliert werden, diese jedoch nicht tatsächlich nachgewiesen werden. THEIS und RASKOP verwiesen oftmals auf den Einfluss der Hydrophilie der funktionellen Gruppe, sowie auf die Kettenlänge der gebildeten Pfropfpolymere. Ebenso wurde das Postulat von THEIS, die Polarität des verwendeten Lösungsmittels sowie des verwendeten Radikalstarters beeinflussten den ablaufenden Reaktionsmechanismus, bisher nicht belegt.

Nachdem eine reproduzierbare Funktionalisierungsmethode entwickelt wurde, sollte der Einfluss unterschiedlicher Reaktionsparameter, besonders der Einfluss unterschiedlicher Radikalstarter und unterschiedlicher Lösungsmittel, auf die chemische Struktur der erzeugten Anionenaustauscher untersucht werden. Im nächsten Schritt sollten dann Zusammenhänge zwischen den chemischen Strukturen des Austauschermaterials und den chromatographischen Eigenschaften identifiziert werden können.

Können solche Zusammenhänge gefunden werden, sollte dies durch die Wahl geeigneter Syntheseparameter die Möglichkeit bieten, gezielt Anionenaustauscher mit spezifischen Eigenschaften zu generieren.

## 2 Grundlagen der Ionenaustauschchromatographie

### 2.1 Chromatographische Grundlagen und Kenngrößen

Bei der Chromatographie handelt es sich um ein physikalisch-chemisches Verfahren zur Trennung von Stoffgemischen. Eine chromatographische Trennung wird durch die unterschiedliche Verteilung der zu trennenden Substanzen zwischen einer stationären und einer mobilen Phase ermöglicht. Gelangt ein Analyt  $A$  auf eine Trennsäule, so stellt sich ein dynamisches Verteilungsgleichgewicht ein:



Je stärker das Verteilungsgleichgewicht eines Analyten auf der Seite der stationären Phase liegt, desto stärker wird dieser retardiert. Der Verteilungskoeffizient  $D$  definiert dabei das Verhältnis der Konzentration des Analyten zwischen mobiler ( $c_{\text{mobil}}$ ) und stationärer ( $c_{\text{stationär}}$ ) Phase:

$$D = \frac{c_{\text{stationär}}}{c_{\text{mobil}}} \quad 2.2$$

Zwei Analyten lassen sich nur voneinander trennen, wenn ihre Verteilungsgleichgewichte sich hinreichend voneinander unterscheiden.

Ihren Ursprung besitzt die Chromatographie im Jahr 1906, als der TSWETT den Begriff der Chromatographie in einer seiner Veröffentlichungen erstmals für die Trennung des Chlorophylls von verschiedenen anderen Pflanzenbestandteilen verwendete.<sup>[22]</sup> Ihm gelang die Auftrennung aufgrund der unterschiedlich starken Adsorption der verschiedenen Pflanzenbestandteile auf einer Calciumcarbonat-Säule unter Verwendung der Flüssig-Chromatographie (engl. *liquid-chromatography*, LC).

Die Chromatographie blieb jedoch bis in die 1940er Jahre größtenteils unbeachtet, bis sie von den Briten MARTIN und SYNGE erneut aufgegriffen wurde.<sup>[23]</sup> Sie erhielten 1952 den Nobelpreis für die Entwicklung der Flüssig-Flüssig-Verteilungschromatographie. JAMES und MARTIN veröffentlichten 1952 die erste Arbeit unter Verwendung eines

---

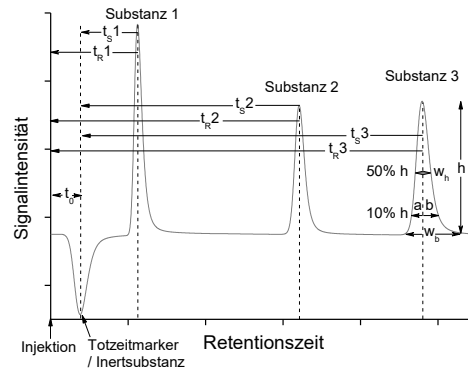
Gaschromatographen zur Trennung von Fettsäuren, Ameisensäure und Dodecansäure.<sup>[24]</sup> Von 1960-1970 erfuhr die LC eine intensive Weiterentwicklung zur heute bekannten Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. *high performance liquid chromatography*, HPLC), bei der kleinere Partikel für die stationäre Phase und höhere Drücke verwendet werden.

Die moderne Chromatographie unterscheidet verschiedene Klassifizierungen, die auf erster Ebene berücksichtigen, in welcher Form die mobile und die stationäre Phase vorliegen. Die stationäre Phase kann fest oder flüssig vorliegen, während gasförmige und flüssige mobile Phasen verwendet werden. Man unterscheidet daher die Gas-Festphasen- (engl. *gas-solid-chromatography*, GSC), Flüssig-Festphasen- (engl. *liquid-solid-chromatography*, LSC), Gas-Flüssig- (engl. *gas-liquid-chromatography*, GLC) und die Flüssig-Flüssig-Chromatographie (engl. *liquid-liquid-chromatography*, LLC).<sup>[25]</sup>

Weitere Klassifizierungen der Chromatographie erfolgen aufgrund der Art der physikalisch-chemischen Wechselwirkung, die zu einer Trennung von Analyten führen.

Zur Auswertung einer instrumentellen chromatographischen Trennung wird meist ein Chromatogramm verwendet, in welchem die Signalintensität des Detektors gegen die Zeit nach der Injektion der Probe aufgetragen wird. Signale von Substanzen, oft als Peak bezeichnet, erscheinen dort im Idealfall in GAUß-Form. Im Folgenden sollen die chromatographischen Kenngrößen vorgestellt werden, mit deren Hilfe die Auswertung und Bewertung einer chromatographischen Trennung ermöglicht wird. Abbildung 1 zeigt beispielhaft ein Chromatogramm, in dem wichtige Kenngrößen für die Auswertung eines Chromatogramms angegeben sind.

Die sogenannte Totzeit  $t_0$  gibt die Zeit an, die eine Substanz benötigt, um die Strecke vom Injektionsventil durch die Säule bis zum Detektor zurückzulegen, ohne dabei mit der stationären Phase zu wechselwirken. In der Ionenchromatographie wird oft das Wasser-Signal für die Bestimmung der Totzeit verwendet.



**Abbildung 1: Exemplarische Darstellung eines Chromatogramms mitsamt wichtiger chromatographischer Kenngrößen.**

Mit der Retentionszeit  $t_R$  wird dagegen die Zeit beschrieben, die ein Analyt für das Zurücklegen der Strecke vom Injektionsventil, über die Säule bis hin zum Detektor benötigt. Findet eine Retention des Analyten durch die stationäre Phase statt, so ist die Retentionszeit  $t_R$  größer als die Totzeit  $t_0$ .

Die Nettoretentionszeit  $t_S$  ist als Differenz der Retentionszeit  $t_R$  und der Totzeit  $t_0$  definiert (vgl. Formel 2.3). Sie gibt damit die Zeit an, die sich der Analyt auf der stationären Phase befindet.

$$t_S = t_R - t_0 \quad 2.3$$

Um den Einfluss des Systemvolumens zu minimieren wird in den meisten Fällen die sogenannte Systemtotzeit  $t_{S_{\text{sys}}}$  von den hier angegebenen Zeiten subtrahiert. Bei der Systemtotzeit  $t_{S_{\text{sys}}}$  handelt es sich um die Zeit, die ein Analyten zum Zurücklegen der Strecke von Injektionsventil bis zum Detektor benötigt, ohne dass eine Säule im System eingebaut ist. Die Retentionszeiten  $t_R$  und  $t_S$  eines Analyten sind jedoch auch unter Berücksichtigung der Systemtotzeit  $t_{S_{\text{sys}}}$  noch immer von verschiedenen verwendeten Trennbedingungen, wie der Säulenlänge und der Flussgeschwindigkeit, abhängig.

Als dimensionslose Größe zum Vergleich verschiedener chromatographischer Systeme eignet sich stattdessen der sogenannte Retentionsfaktor  $k'$ . Er beschreibt das Verhältnis der Verweildauer des Analyten auf der stationären bzw. der mobilen Phase. Der Retentionsfaktor ist definiert als Produkt aus dem Verteilungskoeffizient  $D$  und dem Volumenverhältnis  $V_{\text{stat.}}/V_{\text{mob.}}$ , bzw. dem Verhältnis der Masse der stationären Phase  $m_{\text{stat.}}$

---

und dem Volumen der stationären Phase  $V_{mob.}$ . Dies entspricht gleichzeitig dem Verhältnis von Nettoretentionszeit  $t_S$  und Totvolumen  $t_0$ .

$$k' = D \cdot \frac{V_{stat.}}{V_{mob.}} = D \cdot \frac{m_{stat.}}{V_{mob.}} = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{t_S}{t_0} \quad 2.4$$

Um die Güte der Trennung zweier Analyten abzuschätzen, werden der Selektivitätskoeffizient  $\alpha$  sowie die Auflösung  $R$  verwendet. Der Selektivitätskoeffizient  $\alpha$  betrachtet allein die Retentionsfaktoren zweier Analyten und ist als Verhältnis dieser definiert (Formel 2.5). Der Selektivitätskoeffizient lässt sich damit auch über das Verhältnis der Nettoretentionszeiten der beiden Analyten berechnen.

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{t_{R,2}}{t_{R,1}} \quad 2.5$$

Große Werte für  $\alpha$  geben an, dass eine starke Trennung der beiden Analyten stattfindet, wohingegen  $\alpha = 1$  für eine Coelution und somit keine Trennung der Analyten steht. In der Praxis wird ein Wert von  $\alpha = 1,5$  angestrebt, da die Analyten in diesem Fall meist hinreichend gut voneinander getrennt sind, die Retentionszeiten der Analyten jedoch nicht unnötig groß werden.

Der Selektivitätskoeffizient  $\alpha$  berücksichtigt dabei jedoch ausschließlich die relative Lage der Analytsignale. Die Auflösung  $R$  betrachtet im Vergleich dazu zusätzlich auch die Basis- ( $w_b$ ) bzw. Halbwertsbreite ( $w_h$ ) der beiden Signale. Die Auflösung  $R$  lässt sich nach der folgenden Formel berechnen:

$$R = \frac{2 \cdot t_{R,2} - t_{R,1}}{w_{b,2} + w_{b,1}} = 1,198 \cdot \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{w_{h,2} + w_{h,1}} \quad 2.6$$

Bei einer Auflösung  $R$  von 1,0 sind die beiden Signale voneinander getrennt, grenzen allerdings direkt aneinander an. Für quantitative Analysen werden daher üblicherweise Auflösungen von 1,2 bis 1,5 angestrebt, da die Signale so deutlich voneinander getrennt vorliegen und die Retentionszeiten gleichzeitig möglichst niedrig bleiben.

Formel 2.6 zur Berechnung von  $R$  setzt voraus, dass die beiden Signale in GAUß-Form vorliegen. Da die Signale jedoch oft von dieser idealen Form abweichen, wird der



Asymmetriefaktor  $T$  verwendet. Zur Bestimmung des Asymmetriefaktors  $T$  wird eine Senkrechte durch das Maximum des Signals gezogen und anschließend der Abstand dieser Senkrechte zur Peakfront  $a$  sowie der Abstand von der Senkrechte zum Peakende  $b$  ermittelt. Der Asymmetriefaktor  $T$  berechnet sich aus dem Quotienten dieser beiden Abstände:

$$T = \frac{b}{a} \quad 2.7$$

Bei  $T > 1$ , wird von sogenanntem „*tailing*“ des Signals gesprochen, während  $T < 1$  für Signale mit „*fronting*“ sprechen. Für kommerzielle Säulen werden Asymmetriefaktoren  $T$  nahe 1,0 für die Analyten angestrebt.

Neben Formel 2.7 für die Berechnung des Asymmetriefaktors werden auch weitere Formeln für die Berechnung des Asymmetriefaktors verwendet. Die für die chromatographischen Messungen verwendete Software MagIC Net verwendete die folgende Formel zur Berechnung der Asymmetriefaktoren. Bei dieser wird die Signalbreite auf 5% Signalthöhe ( $w_{0,05}$ ) durch den doppelten Abstand der Senkrechte zur Peakfront auf 5% Signalthöhe ( $a_{0,05}$ ) dividiert.

$$T = \frac{w_{0,05}}{2 \cdot a_{0,05}} \quad 2.8$$

### 2.1.1 Chromatographische Trennleistung – Klassische Theorie

Während einer chromatographischen Trennung tritt eine Verbreiterung der Substanzzonen aufgrund verschiedener Effekte, wie beispielsweise Diffusionseffekte, auf. Breitere Substanzzonen sorgen ebenfalls für breitere Signale im Chromatogramm und sorgen so möglicherweise von Überlagerungen von Analytsignalen. Aus diesem Grund wird die chromatographische Trennleistung über die Verbreiterung der Substanzzonen beurteilt. Als Maß für die Effizienz der Trennleistung führten MARTIN und SYNGE die theoretische Bodenzahl  $N$  (*theoretical plates*, TP) bzw. die theoretische Bodenhöhe  $H$  für die Chromatographie ein.<sup>[23]</sup> Vereinfacht soll sich auf jedem dieser theoretischen Böden das

---

Verteilungsgleichgewicht einer Substanz zwischen mobiler und stationärer Phase einmal einstellen. Die Begriffe beziehen sich auf die Destillation mit einer Glockenbodenkolonne, bei der sich auf jedem vorhandenen Glockenboden das Gleichgewicht zwischen gasförmiger und flüssiger Phase einstellt.

In der Chromatographie entspricht die theoretische Bodenhöhe  $H$  dem Quotienten der Säulenlänge  $L$  und der theoretischen Bodenzahl  $N$ :

$$H = \frac{L}{N} \quad 2.9$$

Aus den Daten eines Chromatogramms lässt sich die theoretische Bodenhöhe  $H$  für ein bestimmtes, gaußförmiges Signal berechnen:

$$H = \frac{\sigma^2}{L} = \frac{1}{16} \cdot \frac{w_b^2}{L} = \frac{1}{8 \cdot \ln 2} \cdot \left( \frac{w_h}{L} \right)^2 \quad 2.10$$

Mithilfe der Bruttoretentionszeit und Informationen über die Signaltbreite lässt sich damit auch  $N$  direkt berechnen:

$$N = \frac{L^2}{\sigma^2} = \frac{t_R^2}{\sigma_t^2} = 16 \cdot \left( \frac{t_R}{w_b} \right)^2 = 5,54 \cdot \left( \frac{t_R}{w_h} \right)^2 \quad 2.11$$

In dieser Arbeit werden die theoretischen Bodenzahlen angegeben, die von der IC Software MagIC Net von Metrohm nach Formel 2.11 unter Berücksichtigung der Peakbasisbreite für die Säulen berechnet wurden. Dies entspricht der Vorgabe der USP. Diese theoretischen Bodenzahlen sind daher nicht um die Systemtzeit  $t_{S,ys}$  korrigiert.

### 2.1.2 Chromatographische Trennleistung – Kinetische Theorie

VAN DEEMTER, ZUIDERWEG und KLINKENBERG befassten sich intensiver mit den Einflussfaktoren auf die Signalverbreiterung während der chromatographischen Trennung. Sie beschrieben mithilfe der folgend dargestellten VAN-DEEMTER-Gleichung die Haupt-Einflussfaktoren auf die Signalverbreiterung im Zusammenhang mit der Flussgeschwindigkeit  $u$ .<sup>[26]</sup>

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad 2.12$$

In dieser Gleichung stellen die Terme A, B und C verschiedene Einflussfaktoren auf die Signalverbreiterung dar, auf die im späteren Verlauf genauer eingegangen werden soll.

Die EDDY- oder Streudiffusion wird über den A-Term beschrieben. Sie beschreibt den Einfluss der Packung und der Art des Packungsmaterials auf die Signalverbreiterung. Für einen Analyten besteht die Möglichkeit verschiedene Wege durch das Packungsbett und das Packungsmaterial zurückzulegen. Zwei Analytmoleküle legen damit unterschiedliche Strecken durch die Säule zurück, wodurch es zu einer Signalverbreiterung kommt. Einfluss auf die EDDY-Diffusion nehmen dabei der Tortuositätsfaktor  $\lambda$  als Maß für die Packungsunregelmäßigkeit sowie der Partikeldurchmesser  $d_p$ .

$$A = 2 \cdot \lambda \cdot d_p \quad 2.13$$

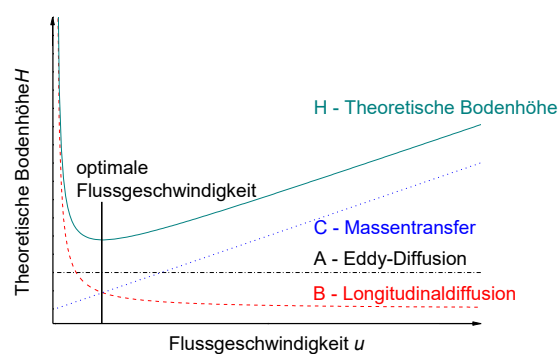
Der B-Term beschreibt den Einfluss der Longitudinaldiffusion. Während der Trennung findet eine Diffusion der Analyten mit und entgegen der Flussrichtung statt. Es findet eine Diffusion von der konzentrierten Zone des Analyten hin zu Zonen mit geringerer Konzentration statt. Der Einfluss des B-Terms auf die theoretische Bodenhöhe wird durch höhere Flussraten verringert, da eine höhere Flussrate eine kürzere Trennzeit und somit eine verringerte Diffusionszeit nach sich zieht. Der B-Term beinhaltet den sogenannten Labyrinthfaktor der Porenkanäle  $\gamma$  sowie den Diffusionskoeffizienten  $D_M$ .

$$B = 2 \cdot \gamma \cdot D_M \quad 2.14$$

Mithilfe des C-Terms wird der Einfluss des Massentransportes zwischen stationärer und mobiler Phase auf die Peakverbreiterung berücksichtigt. Während einer Trennung tritt keine spontane Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase ein. Da sich eine Analytzone aufgrund des Flusses weiterbewegt, befinden sich mindestens Teile der Analytzone nicht im Gleichgewicht. Dadurch verbleiben einerseits Analytmoleküle auf der stationären Phase, während sich die Analytzone bereits weiter bewegt hat, andererseits bewegen sich andere Analytmoleküle weiter durch die Säule, ohne dabei mit der stationären Phase zu wechselwirken. Höhere Flussgeschwindigkeiten forcieren diese Effekte, während niedrigere Flussgeschwindigkeiten dafür sorgen, dass Analyten mehr Zeit für eine Gleichgewichtseinstellung erhalten. Der Einfluss des Massentransports auf die Bodenhöhe ist damit direkt proportional zur Flussgeschwindigkeit. Der C-Term ist vom Retentionsfaktor des entsprechenden Analyten, dem Partikeldurchmesser der stationären Phase sowie dem Diffusionskoeffizienten  $D_S$  abhängig.

$$C = \frac{16 \cdot k'}{\pi \cdot (1 + k')} \cdot \frac{d_p^2}{D_S} \quad 2.15$$

Aus Gleichung 2.12 resultiert ein Minimum für die theoretische Bodenhöhe bei einer bestimmten Flussgeschwindigkeit. In Abbildung 2 ist der Verlauf der theoretischen Bodenhöhe bei Variation der Flussgeschwindigkeit schematisch mitsamt den drei Einflussgrößen dargestellt.



**Abbildung 2: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der theoretischen Bodenhöhe sowie der einzelnen Einflussgrößen von der Flussgeschwindigkeit nach VAN-DEEMTER.**

### 2.2 Anionenaustauschchromatographie

Bei der Ionenaustauschchromatographie handelt es sich um eine Unterkategorie der HPLC, die zur Trennung und Analyse von ionischen Komponenten verwendet wird. Der Begriff „Ionenchromatographie“ wird oft als Synonym für die Ionenaustauschchromatographie verwendet, umfasst jedoch ebenfalls die Ionenpaar- und die Ionenausschlusschromatographie, die jedoch in dieser Arbeit nicht von Bedeutung sind.

Die erste Publikation zur modernen Ionenchromatographie wurde 1975 von SMALL, STEVENS und BAUMAN veröffentlicht. Sie publizierten die Trennung und Detektion anorganischer Anionen und Kationen mittels niederkapazitiver Ionenaustauscher und Leitfähigkeitsdetektion.<sup>[1]</sup> Zusammen mit der folgenden weiteren Entwicklung durch GJERDE, FRITZ und SCHMUCKLER legten sie so den Grundstein für die moderne Ionenchromatographie, wie sie heute Anwendung findet.<sup>[3,27,28]</sup>

Die auf einer Trennsäule ablaufenden Trennmechanismen wurden bis zu diesem Punkt nur oberflächlich beschrieben. Es ist jedoch von Interesse diese Modelle mathematisch beschreiben zu können, um Voraussagen über das Verhalten von Analyten unter bestimmten chromatographischen Bedingungen treffen zu können. Daher soll an dieser Stelle das Retentionsmodell für die Anionenchromatographie genauer beschrieben werden. Dieses Retentionsmodell setzt voraus, dass die Retention des betrachteten Analyten ausschließlich durch Ionenaustauschprozesse bedingt ist. Andere sekundäre Wechselwirkungen, wie beispielsweise Adsorption, werden nicht berücksichtigt.

#### 2.2.1 Retentionsmodell des Anionenaustauschs

Die einfachste Form des Retentionsmodells nimmt eine gleichionische Verdrängung an, bei der Analytionen  $A^{x-}$  mit Eluenten  $E^{y-}$  um Austauschplätze auf der stationären Phase konkurrieren.<sup>[27,29,30]</sup> Ist ein Austauschplatz von einem der beiden Ionen besetzt, so gleichen sich die Ladungen des Austauschplatzes und die des Ions gegenseitig aus. Gelangt also ein Analyt in einem Eluenten auf die stationäre Phase, so stellt sich das folgende Gleichgewicht zwischen stationärer und mobiler Phase ein:

---


$$y \cdot A_{mob}^{x-} + x \cdot E_{stat}^{y-} \rightleftharpoons y \cdot A_{stat}^{x-} + x \cdot E_{mob}^{y-} \quad 2.16$$

Mithilfe des Massenwirkungsgesetzes lässt sich die Gleichgewichtskonstante  $K_{A,E}$  berechnen über:

$$K_{A,E} = \frac{c(A_{stat}^{x-})^y \cdot c(E_{mob}^{y-})^x}{c(A_{mob}^{x-})^y \cdot c(E_{stat}^{y-})^x} \quad 2.17$$

Um  $K_{A,E}$  mit dem leicht zugänglichen Retentionsfaktor  $k'$  in Verbindung bringen zu können, muss der Verteilungskoeffizient  $D$  herangezogen werden. Dieser ist definiert als:

$$D = \frac{c(A_{stat}^{x-})}{c(A_{mob}^{x-})} \quad 2.18$$

Setzt man 2.18 in 2.4 ein, so erhält man den Ausdruck:

$$\frac{c(A_{stat}^{x-})}{c(A_{mob}^{x-})} = k' \cdot \frac{V_m}{m_s} \quad 2.19$$

$K_{A,E}$  kann daher auch formuliert werden als:

$$K_{A,E} = \left( k' \cdot \frac{V_m}{m_s} \right)^y \cdot \left( \frac{c(E_{mob}^{y-})}{c(E_{stat}^{y-})} \right)^x \quad 2.20$$

Da die Eluentkonzentration unter Bedingungen der Anionenchromatographie im Normalfall bedeutend größer ist als die Konzentration des jeweiligen Analyten, kann die Annahme getätigt werden, alle Austauscherplätze seien mit Eluenten besetzt. Durch diese Annahme kann die Konzentration  $E^{y-}$  auf der stationären Phase mit der Austauscherkapazität  $Q$  gleichgesetzt werden, wobei jedoch auch die Ladung des Eluenten berücksichtigt werden muss:

$$c(E_{stat}^{y-}) = \frac{Q}{y} \quad 2.21$$

Eingesetzt in 2.20 ergibt sich:

$$K_{A,E} = \left( k' \cdot \frac{V_M}{m_s} \right)^y \cdot \left( \frac{Q}{y} \right)^x \cdot c(E_{mob}^{y-})^x \quad 2.22$$

Wird  $k'$  berücksichtigt und nach diesem umgestellt ergibt sich:

$$k' = \frac{m_s}{V_m} \cdot (K_{A,E})^{\frac{1}{y}} \cdot \left( \frac{Q}{y} \right)^{\frac{x}{y}} \cdot c(E_{mob}^{y-})^{-\frac{x}{y}} \quad 2.23$$

Der Retentionsfaktor  $k'$  lässt sich also über experimentell zugängliche Größen, wie die Austauscherkapazität  $Q$  und die Eluentkonzentration  $c(E^{y-})$ , abschätzen. In der Praxis wird die logarithmierte Form der Gleichung verwendet:

$$\log k' = \log \left( \frac{m_s}{V_m} \right) + \frac{1}{y} \log(K_{A,E}) + \frac{x}{y} \log \left( \frac{Q}{y} \right) - \frac{x}{y} \log \left( c(E_{mob}^{y-}) \right) \quad 2.24$$

Hohe Retentionsfaktoren  $k'$  werden damit unter den folgenden Bedingungen erreicht:

- Der Analyt liegt bevorzugt auf der stationären Phase vor
- Der Analyt weist eine hohe Gleichgewichtskonstante  $K_{A,E}$  auf.
- Der Analyt weist eine hohe Ladung  $x$  auf.
- Die Trennsäule besitzt eine hohe Kapazität  $Q$ .
- Die Eluentkonzentration  $c(E_{mob}^{y-})$  wird möglichst niedrig gewählt.

Neben der Möglichkeit, den Retentionsfaktor  $k'$  über diese Gleichung abzuschätzen, kann auch die effektive Ladung  $x$  eines Analyten in Lösung mithilfe dieser Gleichung bestimmt werden. Üblicherweise wird dafür die Eluentkonzentration variiert, während die übrigen Einflussgrößen konstant gehalten werden. Die Gleichung kann unter diesen Bedingungen vereinfacht werden auf:

$$\log k' = C_1 - \frac{x}{y} \log \left( c(E_{mob}^{y-}) \right) \quad 2.25$$

---

Wird  $\log k'$  gegen  $\log(c(E^{y^-}))$  aufgetragen erhält man eine Geradengleichung mit der Steigung  $x/y$ . Da  $y$  für den verwendeten Eluenten bekannt ist kann aus der Steigung die effektive Ladung des Analyten bestimmt werden.

Die bisherige Betrachtung des Retentionsmodells geht jedoch nur von einem einzelnen Analyten auf der Trennsäule aus. In der Realität liegen jedoch oft mehrere Analytionen gleichzeitig vor. Liegen zwei Analytionen  $A^{x^-}$  und  $B^{z^-}$  vor, konkurrieren diese um die auf der Trennsäule vorhandenen Austauschplätze. Daraus ergibt sich für den Selektivitätsfaktor  $\alpha_{A,B}$  nach Formel 2.5:

$$\alpha_{A,B} = \frac{k'_B}{k'_A} = \frac{c(A^{x^-})_S + c(B^{z^-})_M}{c(A^{x^-})_M + c(B^{z^-})_S} \quad 2.26$$

Die logarithmierte Form der Gleichung kann dann formuliert werden als:

$$\log \alpha_{A,B} = \frac{1}{z} \cdot K_{A,B} + \frac{x-z}{z} \cdot \log \left( \frac{k'_B \cdot V_M}{m_S} \right) \quad 2.27$$

Tragen die Ionen die gleiche Ladung lässt sich die Gleichung vereinfachen zu:

$$\log \alpha_{A,B} = \frac{1}{z} \cdot K_{A,B} \quad 2.28$$

Die Selektivität zweier gleichgeladener Analytionen hängt ausschließlich von ihrem Selektivitätskoeffizienten  $\alpha_{A,B}$  sowie ihre Ladung ab. Sind die Selektivitätskoeffizienten außerdem konstant, hängen sie weder von der Eluentkonzentration  $c(E^{y^-})$  noch von der chemischen Beschaffenheit des Analytions ab. Nur wenn beide Analytionen unterschiedliche Ladungen besitzen, wird der Selektivitätskoeffizient  $\alpha_{A,B}$  vom Retentionsfaktor  $k'$  eines Analyten abhängig.

Das vorgestellte Retentionsmodell gilt dabei für Eluenten, die ausschließlich aus einer Anionenspezies bestehen. Da in der Praxis allerdings auch oft komplexere Eluentensysteme, wie beispielsweise  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3^-$  oder  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaHPO}_4$ -Systeme verwendet werden, wird die Anwendbarkeit dieses Retentionsmodells erschwert.



Einerseits kann vereinfacht angenommen werden, nur die höchstgeladene Spezies des Eluenten würde aufgrund ihrer höheren Affinität zur stationären Phase den Retentionsmechanismus dominieren.<sup>[29]</sup> Diese Vereinfachung liefert jedoch besonders für monovalente Analyten keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Stattdessen die effektive Ladung der Eluentenspezies zu berechnen und diese wie die Ladung eines einzelnen Eluentions zu betrachten<sup>[30,31]</sup> liefert dagegen besonders für multivalente Anionen von der Realität abweichende Ergebnisse.

MONGAY et al. entwickelten daher ein Retentionsmodell für multispezies Eluenten, um  $k'$  von Analyten unter Berücksichtigung der experimentellen Daten von mobiler und stationärer Phase sowie des Protonierungsgrads der Eluentenspezies berechnen zu können.<sup>[32]</sup> Dieses komplexere Modell ermöglicht im Vergleich zu den Vereinfachungen verlässlichere Berechnung von  $k'$  für Eluenten mit verschiedenen Spezies.

### 2.2.2 Thermodynamische Einflüsse in der Ionenchromatographie

Die bisherige Betrachtung der Retentionsmodelle reduzierte die chromatographische Trennung ausschließlich auf den Ionenaustauschprozess. Tatsächlich können Ionen auf der Trennsäule auch nicht-ionische Wechselwirkungen mit der stationären Phase eingehen, wodurch sie ebenfalls beeinflusst und retardiert werden können.

Adsorptionswechselwirkungen können bei allen polarisierbaren anorganischen wie organischen Ionen beobachtet werden, sodass sogar die einfachen Anionen Bromid und Nitrat nur aufgrund ihrer nicht-ionischen Eigenschaften voneinander getrennt werden. Die Art der Wechselwirkungen kann dabei auch von der verwendeten stationären Phase beeinflusst werden. Bei Verwendung organischer Polymere mit aromatischem Grundgerüst, können diese  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit aromatischen oder olefinischen Ionen eingehen. Um diese Art Wechselwirkungen während der Trennung zu vermeiden, können dem Eluenten organische Moleküle zugesetzt werden, welche die freien Adsorptionsplätze auf der stationären Phase besetzen und so für die Ionen unzugänglich machen.<sup>[12]</sup>

---

Diese Wechselwirkungen können thermodynamisch charakterisiert werden, indem  $k'$  und  $K$  für die nicht-ionischen Wechselwirkungen eines Analyten  $i$  definiert werden.

$$k'_i = \frac{t_{R,i} - t_{0,i}}{t_{0,i}} \quad 2.29$$

Auch bei den nicht-ionischen Wechselwirkungen steht der Kapazitätsfaktor  $k'_i$  mit dem Verteilungskoeffizienten  $K$  im Zusammenhang.  $K$  beinhaltet dabei gleichzeitig die thermodynamischen Größen  $\Delta H_{m \rightarrow s}$  und  $\Delta S_{m \rightarrow s}$  für den Übergang von der mobilen zur stationären Phase. Wie unter Formel 2.30 kann  $k'_i$  als Summe aus Phasenvolumenverhältnis  $\Phi$  und  $K_i$  definiert werden.

$$k'_i = K_i \cdot \Phi = K_i \cdot \frac{V_s}{V_m} \quad 2.30$$

Das bedeutet, dass die Retention des Analyten  $A$  in Abhängigkeit seiner Sorptionsenthalpie  $\Delta G_{m \rightarrow s}(A)$  beschrieben werden kann (Formel 2.31).

$$\ln k' = -\frac{\Delta G_{m \rightarrow s}(A)}{RT} + \ln \Phi \quad 2.31$$

Handelt es sich bei dem Analyten  $A$  um einen Teil einer homologen Reihe oder einer quasi-homologen Reihe, gilt Formel 2.32 für  $\Delta G_{m \rightarrow s}$ , wobei  $\Delta \Delta G_{m \rightarrow s}$  die Änderung der freien Sorptionsenthalpie pro Wachstumsschritt der Reihe darstellt.  $\Delta G_{m \rightarrow s}^*$  berücksichtigt die Nichtlinearität von  $\Delta G_{m \rightarrow s}$  mit  $n$  bei kleinen Gliedern der Reihe.

$$\Delta G_{m \rightarrow s} = \Delta G_{m \rightarrow s}^* + \Delta \Delta G_{m \rightarrow s} \cdot n \quad 2.32$$

Für  $\ln k'$  gilt somit Formel 2.33.

$$\ln k' = -\frac{\Delta G_{m \rightarrow s}^*}{RT} + \ln \Phi - \frac{\Delta \Delta G_{m \rightarrow s}}{RT} \cdot n \quad 2.33$$

Daher kann  $\ln k'$  für homologe Reihen als lineare Funktion von  $n$  angenommen werden. Da für  $\Delta G$  Formel 2.34 gilt, können die Steigung  $m$  und der Achsenabschnitt  $b$  der Geradengleichung wie in Formel 2.35 und 2.36 beschrieben werden.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad 2.34$$

$$b = -\frac{\Delta H_{m \rightarrow s}^*}{RT} + \frac{\Delta S_{m \rightarrow s}^*}{R} + \ln \Phi \quad 2.35$$

$$m = -\frac{\Delta \Delta H_{m \rightarrow s}}{RT} + \frac{\Delta \Delta S_{m \rightarrow s}}{R} \quad 2.36$$

Für  $\ln k'$  ergibt sich somit der Ausdruck in Formel 2.37.

$$\ln k' = -\frac{\Delta H_{m \rightarrow s}^*}{RT} + \frac{\Delta S_{m \rightarrow s}^*}{R} + \left( \frac{\Delta \Delta H_{m \rightarrow s}}{RT} - \frac{\Delta \Delta S_{m \rightarrow s}}{R} \right) \cdot n + \ln \Phi \quad 2.37$$

Sowohl  $\ln k'$  als auch  $\Delta H_{m \rightarrow s}$  sind experimentell zugänglich. Während  $\ln k$  direkt aus den Chromatogrammen abgelesen werden kann, ist eine Berechnung von  $\Delta H_{m \rightarrow s}$  über die Temperaturabhängigkeit des Retentionsfaktoren möglich.

### 2.3 Analyten in der Anionenchromatographie

Aus 2.2 geht hervor, dass die Eigenschaften der Analyten in der Ionenchromatographie einen großen Einfluss auf die Retention besitzen. Die üblichen Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Sulfat und Phosphat werden üblicherweise als Standardanionen bezeichnet. Diese Bezeichnung beruht auf der Tatsache, dass es sich dabei um Ionen handelt, die sehr häufig analysiert werden. In Tabelle 1 sind einige Eigenschaften und physikalischen Größen der Standardanionen sowie Bromat aufgelistet, die einen Einfluss auf den Ionenaustausch besitzen.

Die Struktur eines Anions beeinflusst mögliche sterische Aspekte, die den Ionenaustausch beeinflussen können. Die Ionenradien  $r_{Ion}$  geben die Größe des Ions an. In Kombination mit der Ladung des Ions lässt sich so die Ladungsdichte des Ions abschätzen. Die Hydratationsenthalpie  $\Delta H_{hyd}^{\circ}$  gibt an, wie gut ein Molekül oder Ion hydratisiert werden kann. Eine hohe Hydratationsenthalpie steht für ein Molekül oder Ion das stark hydratisiert ist und somit eine größere Hydrathülle besitzt. Mit zunehmender Größe der Hydrathülle wird die Ladung des Anions nach außen hin stärker abgeschirmt, wodurch

die ionische Wechselwirkung mit der Austauscherguppe geschwächt wird. Die Hydratationsentropie  $\bar{S}_{i\ conv}^{\circ}(aq)$  gibt einen Hinweis darauf, inwieweit das jeweilige Anion die um sich herum gebildete Wasserstruktur beeinflusst und ob es eine Strukturbildung stört oder unterstützt. Dadurch kann der Ionenaustauschprozess beeinflusst werden.<sup>[33]</sup> Eine weitere wichtige Größe ist die Polarisierbarkeit  $\alpha_{ion(aq)}$  eines Anions. Stark polarisierbare Anionen können oftmals sekundäre Wechselwirkungen neben dem Ionenaustausch eingehen und besitzen dadurch gemischte Retentionsmechanismen.<sup>[10,11,34–37]</sup>

**Tabelle 1: Eigenschaften und wichtige physikalische Größen der verwendeten Anionen.**

Ion	Struktur	$r_{Ion}$ <sup>[128]</sup> pm	$\Delta H_{hyd}^{\circ}$ <sup>[38]</sup> kJ/mol	$\bar{S}_{i\ conv}^{\circ}(aq)$ <sup>[39]</sup> J/(mol·K)	$\alpha_{ion(aq)}$ <sup>[40]</sup>
F <sup>-</sup>	kugelförmig	124	-515	-13,8	1.144±0.064
Cl <sup>-</sup>	kugelförmig	180	-381	56,5	3,253±0,033
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	gewinkelt	179	-405	123,0	-
Br <sup>-</sup>	kugelförmig	198	-347	82,4	4,748±0,056
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	trigonal-planar	177	-314	146,6	4,049±0,088
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	tetraedrisch	242	-1059	18,8	4,432±0,110
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	tetraedrisch	-	-	-222	-
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	trigonal-pyramidal	-	-349	161,7	-

Der Fokus dieser Arbeit liegt besonders auf den Anionen Chlorid, Bromid, Sulfat und Bromat. Das Chlorid ist ein kleines, hartes und kugelförmiges Anion, dessen Retention nur durch den Ionenaustausch hervorgerufen werden sollte. Chlorid ist damit besonders als Referenz für die übrigen Anionen von Interesse. Bromid und Nitrat hingegen gelten als polarisierbare Anionen (vgl. Tabelle 1),<sup>[11,37]</sup> und zeigen auf einigen Austauschern sekundäre Wechselwirkungen.<sup>[10,34–36]</sup> Das Sulfation ist aufgrund seiner zweifach negativen Ladung interessant, um Veränderungen der Elektroselektivität identifizieren zu können. Zuletzt ist das Retentionsverhalten von Bromat als Oxyhalid von Interesse. Oxyhalide coeluieren oftmals mit Standardanionen, wodurch spezielle Austauscher nötig sind, um eine Trennung zu ermöglichen.<sup>[11,41]</sup>

Im Gegensatz zu den zuvor genannten Analyten wird die Retention von Fluorid und Nitrit durch den verwendeten Säulensuppressor beeinflusst. Da es sich bei  $\text{HNO}_2$  und HF um schwache Säuren handelt, kann es auf dem Säulensuppressor zu Ionenausschluss Vorgängen kommen. Das Retentionsverhalten von Phosphat kann durch den Eluent pH gesteuert werden und muss nicht allein über den Anionenaustauscher bestimmt werden.

### 2.4 Apparativer Aufbau der Ionenchromatographie

In der Ionenchromatographie wird der Eluent durch eine Hochdruckpumpe in Richtung des Injektionsventils gefördert. Der Pumpe vorgeschaltet ist dabei oftmals ein Entgaser um das Entstehen von Luftblasen im System zu vermeiden. Hinter der Pumpe wird außerdem oftmals ein Pulsdämpfer verwendet, um Druckschwankungen durch die Pumpe zu vermindern. Das Injektionsventil besteht aus einem Sechs-Wege-Ventil mit einer Probenschleife, die in diesem Fall ein Volumen von 20  $\mu\text{L}$  fassen konnte. Die Probe wird vom Injektionsventil aus zur Trennsäule gefördert, die durch einen Säulenofen auf eine definierte Temperatur erwärmt wird. Im Fall einer Leitfähigkeitsdetektion befindet sich hinter der Trennsäule oftmals ein Suppressor. Dieser sorgt für eine Verminderung der Leitfähigkeit, um die Detektion im folgenden Detektor zu verbessern. Detektoren, wie beispielsweise UV/VIS-Detektoren, sind hingegen nicht auf eine Suppression angewiesen und können daher vor dem Suppressor verwendet werden, wodurch Suppressoreinflüsse ausgeschlossen werden können. Abbildung 3 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten IC-Apparaturen mit UV/VIS- und Leitfähigkeitsdetektion (LF-Detektor) sowie Suppressorsystem. In dieser Arbeit wird ein UV/VIS-Detektor verwendet, um die Analyten Bromid, Nitrat, Bromat sowie Chlorat direkt nach der Säule zu detektieren, da der verwendete Suppressor einen Einfluss auf die Signalformen besitzt. Die Detektion mittels UV/VIS erlaubt somit eine Analyse der Signale ohne Einfluss des Suppressors, sodass ausschließlich der Einfluss der Trennsäule betrachtet werden kann.

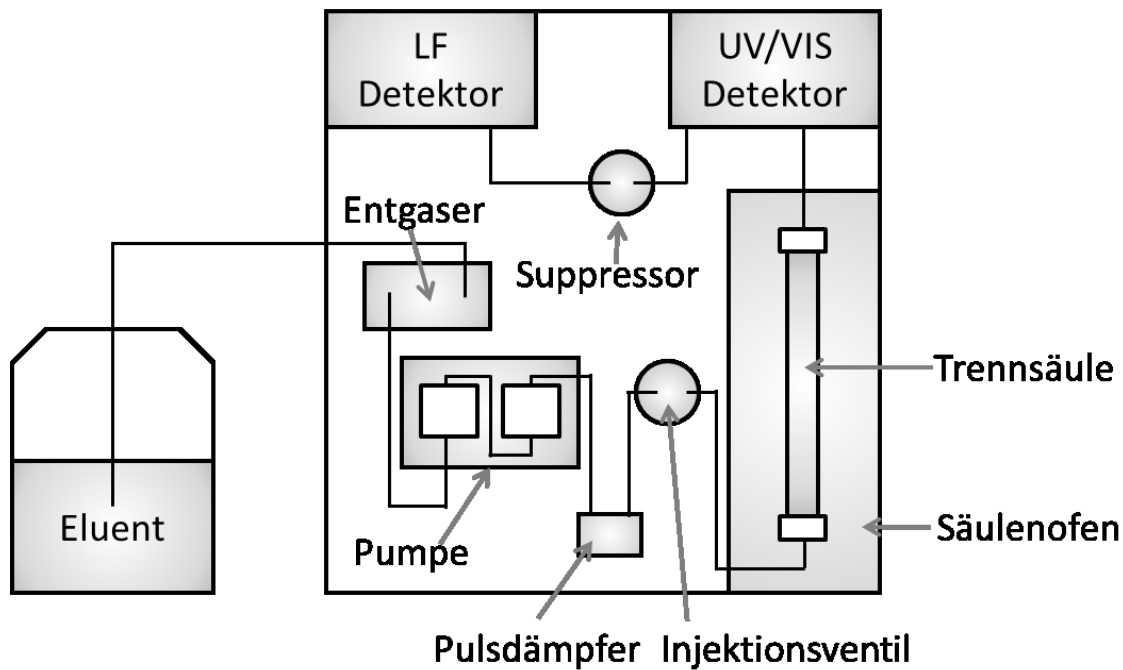
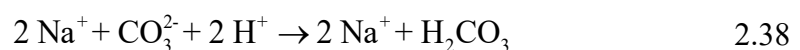


Abbildung 3: Schematischer Aufbau des verwendeten IC-Systems.

#### 2.4.1 Suppressionsmethoden in der Anionenchromatographie

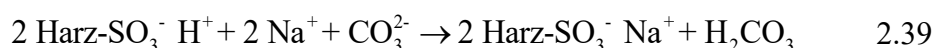
In der Anionenchromatographie werden meist Carbonat- oder Hydroxideluents in Kombination mit einer Leitfähigkeitsdetektion verwendet. Die Eluents besitzen aufgrund der hohen Äquivalentleitfähigkeit der verwendeten Ionen und ihrer meist hohen Konzentration eine hohe Grundleitfähigkeit. Bei hohen Leitfähigkeiten liegt ein höheres absolutes Rauschen vor, sodass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis für die Analyten sinkt und nur eine unempfindliche Detektion möglich ist. Aus diesem Grund sollte die Grundleitfähigkeit des Eluents bei der Detektion verringert werden, um eine empfindlichere Detektion zu gewährleisten.

Im Fall von Carbonateluents kann das Natriumcarbonat mit Protonen in die deutlich weniger leitfähige Kohlensäure umgewandelt werden.



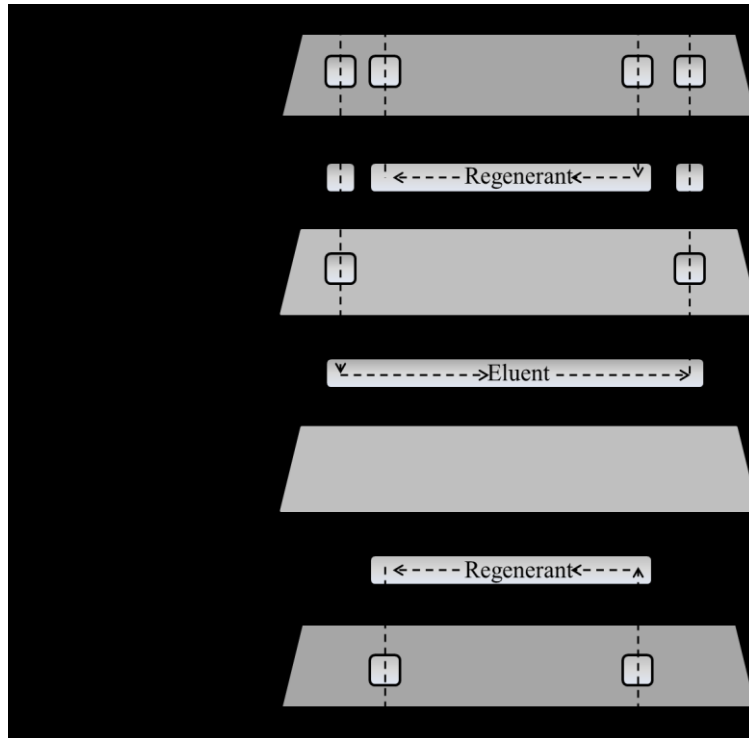
Für diese Art der Suppression werden heutzutage entweder Säulensuppressoren oder Membransuppressoren verwendet. Zusätzlich sind elektrochemische Suppressoren auf Basis von Säulen- und Membransuppressoren verfügbar.

Bei Säulensuppressoren passiert der Eluent hinter der eigentlichen Trennsäule eine weitere Säule, die mit einem sulfonierten Harz gepackt ist, welches wiederum mit  $H^+$ -Ionen beladen ist. Es findet ein Kationenaustausch von Natrium und Protonen statt, sodass das Carbonat zur Kohlensäure abreagieren kann:



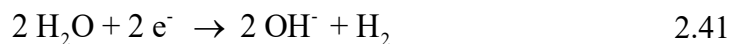
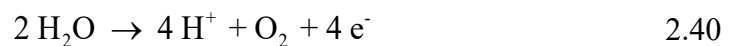
Säulensuppressoren besitzen den Nachteil, dass eine Suppressorsäule nur eine begrenzte Kapazität besitzt, da mit der Zeit alle Austauscherguppen mit Natrium-Ionen besetzt werden und so keine Protonen mehr für die Reaktion mit dem Eluenten zur Verfügung stehen. Die begrenzte Kapazität begrenzt außerdem auch die Konzentration des Eluenten, da eine Suppressorsäule mit steigender Eluentkonzentration schneller aufgebraucht wird. Säulensuppressoren müssen daher regelmäßig, z.B. mit Schwefelsäure, regeneriert werden und können nur eine bestimmte Dauer für die Suppression verwendet werden. In der Praxis werden Säulensuppressoren daher in einem Revolversystem verwendet, in dem drei Suppressorsäulen Verwendung finden: Eine Säule suppressiert den Eluenten, die zweite Säule wird währenddessen mit Schwefelsäure regeneriert und die dritte Säule mit Reinstwasser gespült, um diese von der zuvor genutzten Schwefelsäule zu befreien.

Membransuppressoren bieten im Vergleich zu Säulensuppressoren eine kontinuierliche Möglichkeit der Regeneration. Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau eines Membransuppressors. Der Eluent wird in diesem Fall durch einen Kanal gepumpt, dessen Seiten aus Ionenaustauschmembranen bestehen. Auf der anderen Seite der Ionenaustauschmembranen wird Regenerant in entgegengesetzter Richtung zum Eluenten gepumpt. Kationen wie Protonen oder Natrium sind in der Lage die Ionenaustauschmembran zu durchqueren, sodass die Reaktion von Natriumcarbonat zu Kohlensäure im Eluenten stattfinden kann. Membransuppressoren besitzen gegenüber Säulensuppressoren den Vorteil, auch Eluenten mit höheren Konzentrationen suppressieren zu können, verbrauchen aus diesem Grund jedoch auch deutlich größere Mengen an Regenerant.



**Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Membransuppressors.**

Die dritte übliche Suppressorvariante ist die elektrochemische Suppression, die ebenfalls auf den Säulen- und Membransuppressoren basiert. Auch diese arbeitet, wie der Membransuppressor, kontinuierlich. Durch das Anlegen einer Spannung findet die elektrochemische Spaltung von Wasser statt, sodass an der Anode Protonen (Gleichung 2.40), an der Kathode Hydroxidionen (Gleichung 2.41) gebildet werden.



Auch in diesem Fall werden die gebildeten Protonen zur Reaktion von Natriumcarbonat zu Kohlensäure verwendet, um die Leitfähigkeit zu senken.

Im Fall von Carbonateluenten kann die Leitfähigkeit außerdem noch weiter verringert werden, wenn die entstandene Kohlensäure aus dem System entfernt wird. Der Eluent wird durch eine poröse Membran geleitet, an deren Außenseite ein Unterdruck angelegt wird.  $\text{CO}_2$  kann die poröse Membran durchqueren und wird durch den Unterdruck aus dem Eluenten entfernt. Dadurch wird das chemische Gleichgewicht der Kohlensäure zu



CO<sub>2</sub> und Wasser hin verschoben, wodurch die Leitfähigkeit aufgrund der abnehmenden Kohlensäurekonzentration sinkt.

Dies geschieht üblicherweise über das Anlegen eines Unterdrucks sodass die Kohlensäure in Wasser und Kohlendioxid dissoziiert. Das Kohlendioxid wird über den Unterdruck entfernt und die Leitfähigkeit aufgrund der verminderten Kohlensäurekonzentration weiter herabgesetzt.

### 2.4.2 Detektionsmethoden in der Anionenchromatographie

Schon seit der Entwicklung der Ionenchromatographie ist die Leitfähigkeitsdetektion aufgrund des ionischen Charakters der Analyten die üblichste verwendete Detektionsmethode. Hierfür werden zwei Elektroden mit bekannter Fläche parallel oder koaxial in einem definierten Abstand voneinander angebracht. Die Flüssigkeit zwischen den beiden Elektroden besitzt einen elektrischen Widerstand  $R$ , der von der Entfernung der Elektroden  $L$  und ihrem Querschnitt  $q$ , sowie dem spezifischen Widerstand der Flüssigkeit  $\rho$  zwischen den Elektroden abhängt:

$$R = \rho \cdot \frac{L}{q} \quad 2.42$$

Die Leitfähigkeit  $\sigma$  entspricht dem Kehrwert von  $\rho$ . Sind die geometrischen Daten der Elektroden bekannt, kann  $\sigma$  direkt aus  $R$  berechnet werden. Wird zwischen den beiden Elektroden eine definierte Spannung angelegt, kann  $R$  über das OHMSCHE Gesetz aus der gemessenen Stromstärke ermittelt werden.

Leitfähigkeitsdetektoren sind auf eine niedrige Grundleitfähigkeit des Eluenten angewiesen, um die geringen Veränderungen der Leitfähigkeit durch die Analyten detektieren zu können. Mit höheren Eluentkonzentrationen und damit höherer Leitfähigkeit des Eluenten müssen entweder hohe Probenkonzentrationen verwendet werden, oder aber die Leitfähigkeit durch eine Suppression herabgesetzt werden.

Neben der Leitfähigkeitsdetektion werden auch voltammetrische, amperometrische oder coulometrische Detektoren verwendet. Diese eignen sich besonders gut für leicht oxidierbare oder reduzierbare Analyten und liefern daher sehr gute Ergebnisse für organi-

---

sche Verbindungen. Im Gegensatz zur Leitfähigkeitsdetektion arbeiten diese Detektoren jedoch nicht zerstörungsfrei.

Die in der HPLC übliche Methode der spektrometrischen Detektion im ultravioletten oder sichtbaren Lichtbereich (UV/VIS) findet in der Anionenchromatographie nur in besonderen Fällen Anwendung. Da die meisten anorganischen Anionen kein Licht im UV/VIS-Bereich absorbieren oder dies nur sehr schwach tun, kommt diese Detektionsart hauptsächlich für die Analyse von organischen Ionen in Frage. Nicht absorbierende Analyten können zwar indirekt oder nach einer Derivatisierung auch mittels UV/VIS detektiert werden, der hohe Aufwand lohnt jedoch in Anbetracht der einfachen Alternativen nur selten.

Ähnlich verhält es sich mit Brechungsindexdetektoren (engl. *refractive index detector*, RI-Detektor). Die meisten anorganischen Anionen besitzen einen zu geringen Einfluss auf den Brechungsindex, als dass die direkte Anwendung eines RI-Detektors praktikabel wäre. Auch hier müssen indirekte Detektionsmethoden für die Analyse der meisten anorganischen Anionen angewandt werden.

Auch Fluoreszenzdetektoren werden in der Anionenchromatographie nur in Spezialfällen angewandt, da die meisten anorganischen Anionen und auch nicht alle organischen Anionen Fluoreszenz aufweisen. Die Fluoreszenzdetektion kann jedoch aufgrund ihrer sehr niedrigen Nachweisgrenzen den Aufwand wert sein, dass ein normalerweise nicht detektierbarer Analyten z.B. durch Derivatisierung nachweisbar gemacht wird.

Zuletzt ist die Kopplung der IC mit verschiedenen anderen Analysetechniken möglich. Die üblichste Kopplungen von LC-Techniken findet mit der Massenspektrometrie (MS) statt. Aufgrund der hohen Salzgehalte im Eluenten der Anionenchromatographie kann diese Kopplung jedoch nur eingeschränkt durchgeführt werden und besitzt einen erhöhten apparativen Aufwand. Ähnliche Einschränkungen weist die Kopplung der Ionenchromatographie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *inductively coupled plasma*, ICP), üblicherweise ICP-Atomemissionsspektroskopie oder ICP-MS, auf. Diese Techniken finden jedoch aufgrund ihrer niedrigen Nachweisgrenzen heute in Kopplung mit der IC Anwendung.<sup>[42,43]</sup>

## 3 Stationäre Phasen in der Anionenaustauschchromatographie

Moderne stationäre Phasen für die Verwendung als Anionenaustauscher unterscheiden sich hinsichtlich des verwendeten Trägermaterials, der funktionellen Gruppe sowie der Funktionalisierungsmethode. Da sich diese Arbeit ebenfalls mit der Herstellung neuer stationärer Phasen für die Anionenchromatographie beschäftigt, soll in diesem Kapitel eine Übersicht über die aktuell literaturbekanntesten und kommerziell verfügbaren Ionenaustauscher unter Betrachtung der zuvor erwähnten Unterscheidungsmerkmale bieten.

### 3.1 Trägermaterialien

In der Anionenchromatographie werden heutzutage hauptsächlich organische Polymere als Trägermaterial für Anionenaustauscher verwendet. Dabei spielen aktuell besonders aromatische Polymere, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet werden, eine große Rolle. Neben diesen werden auch Materialien auf Basis von Polyvinylalkoholen bzw. Polymethacrylaten und in Randbereichen modifizierte Silicamaterialien verwendet. Theoretisch sind auch andere Trägermaterialien verwendbar, solange diese unter den chromatographischen Bedingungen stabil sind und mit einer funktionellen Gruppe zum Austausch von Anionen versehen werden können.<sup>[11,44,45]</sup>

In diesem Abschnitt soll eine Übersicht über die in der Anionenchromatographie verwendeten Trägermaterialien und ihre typischen Funktionalisierungsweisen geboten werden. Der Fokus soll dabei auf aromatischen, organischen Polymeren liegen, da diese einerseits für diese Arbeit und andererseits in der Anionenchromatographie an sich eine besonders wichtige Rolle spielen.

---

### 3.1.1 Silicamaterialien

In der Chromatographie finden Silicamaterialien aufgrund ihrer Eigenschaften eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten. Sie sind leicht in der gewünschten Partikelgröße herstellbar, mechanisch stabil und werden von organischen Zusätzen im verwendeten Eluenten nicht beeinflusst. Da in der Anionenchromatographie jedoch häufig basische Eluenten, wie beispielsweise Carbonat- oder Hydroxideluenten, verwendet werden, finden Silicamaterialien aufgrund ihrer eingeschränkten pH-Stabilität von pH 2-8 als Trägermaterialien nur eingeschränkt Anwendung. Für die Silicamaterialien geeignete Eluenten können oftmals nicht suppressiert werden, wodurch sie im Vergleich zu suppressierten Anwendungen eine geringere Empfindlichkeit aufweisen und daher nur für Analysen geeignet sind, bei denen hohe Konzentrationen an Analyt vorliegen.<sup>[11,44,45]</sup>

Während Silicamaterialien in der Kationenchromatographie aufgrund ihrer Alkoholgruppen auch ohne Funktionalisierung Verwendung finden, müssen sie für die Verwendung in der Anionenchromatographie funktionalisiert werden. Silicamaterialien werden entweder direkt<sup>[46]</sup> mit Austauscherguppen funktionalisiert, oder mit einer Beschichtung<sup>[47]</sup> versehen, welche die Austauscherguppen beinhaltet.<sup>[48]</sup> Silicaphasen sind in der Ionenchromatographie außerdem deshalb von Interesse, da sich aus ihnen leicht monolithische stationäre Phasen herstellen lassen. Diese kommerziell verfügbaren Silicamaterialien lassen sich leicht durch chemische Modifizierung in Anionenaustauscher umwandeln.<sup>[44,49-51]</sup>

Trennsäulen für die Anionenchromatographie auf Silicabasis werden von mehreren Anbietern vertrieben, die allesamt für die Analyse von Standardanionen Verwendung finden. Die Firma Metrohm (Herisau, Schweiz) vertreibt die Metrosep Dual 4, bei der es sich um einen funktionalisierten Monolithen mittlerer Kapazität von 74  $\mu\text{equiv/g}$  handelt. Weitere Trennsäulen stellen die Nucleosil Anion II von Macherey-Nagel (Düren, Deutschland) mit einer Kapazität von 50  $\mu\text{equiv/g}$ , die Alltech Anion/S Column der Firma Grace (Deerfield, USA), sowie die Trennsäulen Hypersil SAX, Hypersil GOLD AX und Hypersil GOLD SAX LC der Firma Thermo Fisher (Waltham, USA) dar.

#### 3.1.2 Polyvinylalkohole und Polymethacrylate

Materialien auf Basis von Polyvinylalkoholen und Polymethacrylaten besitzen im Vergleich zu Silicamaterialien eine höhere pH Stabilität von pH 1 bis 12, sind jedoch ebenfalls im basischen nur eingeschränkt nutzbar. Da sie im Vergleich zu den pH stabilen PS/DVB-Materialien jedoch eine deutlich höhere Hydrophilie aufweisen, eignen sich diese Phasen besonders gut, um hydrophobe Wechselwirkungen von Analyten mit dem Grundmaterial zu verringern. Während in der aktuellen Forschung die Herstellung von monolithischen Polymethacrylat-Phasen von Interesse ist<sup>[52-56]</sup>, werden auch Methacrylatpartikel als Grundmaterial verwendet und genauer untersucht.<sup>[57]</sup> Die Verwendung von Polyvinylalkoholen als Grundmaterial findet dagegen kaum Beachtung, obwohl kommerzielle Säulen verfügbar sind.

Die Firma Metrohm (Herisau, Schweiz) vertreibt mit der Metrosep A Supp 5 und Metrosep A Supp 7 Trennsäulen auf Basis von Polyvinylalkoholen. Die beiden Säulen sind für die Anwendung auf komplexe Proben sowie die Analyse von Chlorit, Chlorat und Bromat ausgelegt. Von Showa Denko (Tokyo, Japan) werden die Säulen Shodex IC SI-90 4E für anorganische Anionen, Shodex IC SI-50 4E für die Analyse von anorganischen Anionen und organischen Säuren, Shodex IC SI-35 4D und Shodex IC SI-52 4E für die Analyse von Oxyhaliden und anorganischen Anionen auf Basis von Polyvinylalkoholen angeboten.

Auf Methacrylatbasis vertreiben diverse Firmen Trennsäulen für die Analyse von Anionen. Alltech (Nicholasville, USA) bietet mit der Allsep Anion Column, Waters (Milford, USA) mit der IC-Pak A und Showa Denko mit den Säulen Shodex IC NI-424 und IC I-524A Anionenaustauscher zur Analyse der normalen anorganischen Anionen. Die Metrosep Anion Dual 2 von Metrohm eignet sich zusätzlich zur Analyse weiterer Anionen wie Chlorit, Chlorat und Bromat.

---

### 3.1.3 Polystyrol/Divinylbenzol- und Ethylvinylbenzol/Divinylbenzol-Copolymere (PS/DVB, EVB/DVB)

Copolymere auf Basis von PS/DVB und EVB/DVB finden sowohl in Forschung<sup>[58–61]</sup> als auch kommerziell die breiteste Anwendung. Sie zeichnen sich aufgrund ihrer pH Beständigkeit von pH 0 bis 14 und der guten Steuerbarkeit von Porosität, Größe und Stabilität bei ihrer Herstellung aus. Durch Variation des Quervernetzungsgrades, welcher in Form des DVB-Anteils im Polymer angegeben wird und der üblicherweise zwischen 2% und 55% liegt, lassen sich die verschiedenen Eigenschaften des Polymers beeinflussen. Im Gegensatz zu den zuvor erwähnten möglichen Trägermaterialien sind diese Polymere außerordentlich hydrophob, wodurch neben dem Anionenaustauschprozess zwischen Austauschergruppe und Analyt auch sekundäre Wechselwirkungen wie VAN-DER-WAALS-,  $\pi$ - $\pi$ - oder Anionen- $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Grundpolymer und Analyt auftreten können.<sup>[11,12]</sup>

Dennoch wird der Großteil der kommerziellen Anionenaustauschersäulen auf Basis von PS/DVB hergestellt. Dabei werden unterschiedlichste Funktionalisierungsmethoden angewandt, die unter 3.3 genauer erläutert werden sollen. Allein die Firma Thermo Fisher (Waltham, USA) bietet über ihre Tochterfirma Dionex mehr als 20 Trennsäulen für Anionen an, die vollständig oder zum Teil auf PS/DVB basieren. Auch Metrohm (Herisau, Schweiz) bietet mehr als fünf solcher Trennsäulen an. Eine genauere Übersicht über die kommerziellen Trennsäulen soll ebenfalls unter 3.3 im Zusammenhang mit der jeweiligen Herstellungsmethode erfolgen.

### 3.1.4 Weitere Trägermaterialien

Neben den zuvor auch kommerziell verwendeten Trägermaterialien wird in der Forschung die Verwendung weiterer möglicher Trägermaterialien untersucht. Anstatt reine Methacrylat-Polymere zu verwenden, werden beispielsweise auch Copolymere aus PS, Methacrylat und DVB eingesetzt.<sup>[14,62]</sup> Weiterhin werden metallorganische Netzwerke<sup>[63,64]</sup>, Zirkone<sup>[65]</sup>, Aluminiumoxide<sup>[66]</sup> oder hydrothermale kohlenstoffhaltige Sphären (*hydrothermal carbonaceous spheres*)<sup>[67]</sup> in der Forschung als Grundmaterialien für die Ionenchromatographie verwendet.

## 3.2 Funktionelle Gruppen

In der Anionenchromatographie können eine Vielzahl funktioneller Gruppen Anwendung finden. Um als Austauscher fungieren zu können, muss die funktionelle Gruppe lediglich eine positive Ladung tragen, die nicht durch eine andere Ladung neutralisiert wird und sterisch zugänglich ist, sodass ein Anionenaustausch möglich ist. Obwohl funktionelle Gruppen auf Phosphor-, Antimon- oder Arsenbasis möglich sind<sup>[12,68]</sup>, werden in der Praxis fast ausschließlich Ammoniumionen genutzt, da diese einfach herzustellen sind, leicht mit verschiedenen Substituenten versehen werden können und eine hohe Stabilität aufweisen. Die Ammoniumionen können dabei entweder permanent in Form eines quartären Ammoniums vorliegen oder aber durch Protonierung aus Aminen erzeugt werden (vgl. Abbildung 5). Die quartären Ammoniumionen bieten dabei den offensichtlichen Vorteil, dass ihre Ladung vom pH-Wert unabhängig ist und sie sich somit breiter anwenden lassen. Aus diesem Grund werden heutzutage fast ausschließlich quartäre Ammoniumionen bei der Herstellung von Anionenaustauschern als funktionelle Gruppe verwendet.<sup>[12]</sup>

Die Herstellung von Anionenaustauschern auf Basis von Stickstoff erfolgt üblicherweise über eine nucleophile Substitutionsreaktion, bei der ein Amin beispielsweise mit einer Chlormethylfunktion oder Glycidylgruppe umgesetzt wird. Diese Reaktion ermöglicht die Herstellung von Austauschergruppen mit verschiedenen Substituenten, sodass

unterschiedlichste Austauscherguppen verfügbar sind. In der Praxis werden oftmals funktionelle Gruppen mit unterschiedlichen Kombinationen aus Methyl- und Hydroxyethylsubstituenten verwendet (vgl. Abbildung 6), es finden jedoch auch funktionelle Gruppen auf Basis von N-Heterozyklen, wie beispielsweise Piperidin oder Pyrrolidin, Anwendung.

Anionenaustauscher auf Basis von...

...quartären Ammoniumionen



...protonierten Aminen



tertiär



sekundär



primär

...Arsen



...Phosphor



...Antimon



Abbildung 5: Übersicht über funktionelle Gruppen in der Anionenchromatographie.

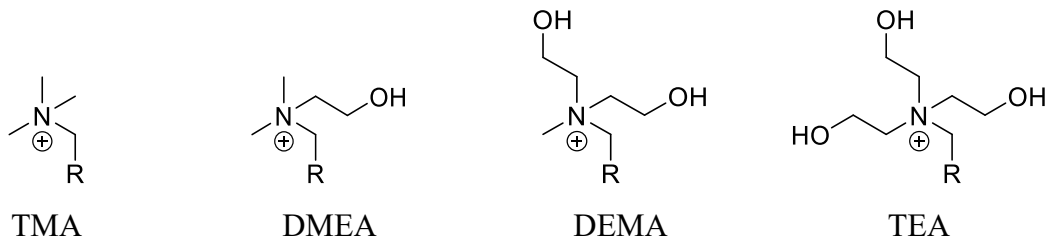


Abbildung 6: Quartäre Ammoniumionen mit unterschiedlichen Kombinationen aus Methyl- und Hydroxyethylsubstituenten.

BARRON und FRITZ untersuchten 1984 die Selektivität Anionenaustauscher mit vergleichbarer Kapazität aber mit unterschiedliche Stickstoffsubstituenten.<sup>[69,70]</sup> Sie stellten dabei fest, dass die Selektivität leicht polarisierbarer und nur schwach hydratisierter Anionen mit der Verwendung von länger-kettigen Alkylsubstituenten, wie Propyl- oder Hexylresten, verändert wird. Längere Ketten sorgten für höhere Retentionszeiten der polarisierbaren Anionen. Im Gegensatz dazu verringerten sich die Retentionszeiten von



multivalenten Anionen, während stark hydratisierte Anionen wie Fluorid oder Chlorid unbeeinflusst blieben. Ein Einfluss der Struktur der Substituenten auf die Selektivität konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Diese Beobachtungen können über die unterschiedliche Hydratation der funktionellen Gruppe erklärt werden.<sup>[71]</sup> Mit zunehmender Kettenlänge steigt der +I-Effekt dieser an. Durch die steigende Ladungsdichte am Stickstoff nimmt die Hydratation der funktionellen Gruppe zu, während diese gleichzeitig diffuser wird. In der Summe nimmt die Hydratisierung mit zunehmender Kettenlänge ab. Eine geringere Hydratisierung der funktionellen Gruppe erlaubt dann eine stärkere Wechselwirkung mit den ebenfalls schlechter hydratisierten Anionen wie Bromid oder Nitrat. Gleichzeitig nimmt jedoch auch die Ladungsdichte der funktionellen Gruppe aufgrund des geringeren Ladung-zu-Volumen-Verhältnisses ab. Multivalente Anionen sprechen aufgrund ihrer Elektroselektivität stark auf diese verminderte Ladungsdichte an, sodass sich ihre Retentionszeit verringert.

Werden die Stickstoffsubstituenten mit polaren Gruppen, wie beispielsweise Alkoholen, versehen, sollte eine stärkere Hydratisierung der funktionellen Gruppe möglich sein und so die Retentionszeiten von polarisierbaren Anionen wieder sinken, während die der multivalenten Anionen steigen. RASKOP konnte dies in seiner Dissertation bestätigen, indem er Anionenaustauscher mit unterschiedlicher Zahl an Hydroxyethylsubstituenten und vergleichbaren Kapazitäten herstellte.<sup>[17]</sup> Mit steigender Zahl an Hydroxyethylsubstituenten sank die Retention polarisierbarer Anionen, während sie für multivalente Anionen stieg. Ähnliche Beobachtungen konnte SLINGSBY schon 1988 für Latexaustauscher mit unterschiedlich polaren funktionellen Gruppen machen.<sup>[72]</sup> SLINGSBY stellte außerdem fest, dass die Selektivität von Austauscherguppen mit polaren Seitengruppen auch von der Wahl des Eluenten abhängt. Eine stärkere Hydratisierung der Austauscherguppen ermöglicht Hydroxidionen besser mit der Austauscherguppe wechselzuwirken. Bei einer Verwendung von Carbonateluentsen kann daher die erwartete Veränderung der Selektivität für multivalente Anionen beobachtet werden, wohingegen bei Hydroxideluenten die Retentionszeiten von multivalenten Anionen sinken. Diese, von Thermo Fisher bzw. Dionex Hydroxidselektivität genannte, Selektivität muss in Bezug auf die Wahl des passenden Eluenten für eine funktionelle Gruppe in Betracht gezogen werden, damit die gewünschten Selektivitäten erreicht werden können.

---

### 3.3 Funktionalisierungsmethoden für PS/DVB und EVB/DVB

Aufgrund der guten Eigenschaften von PS/DVB- und EVB/DVB-Phasen für die Ionenchromatographie wurde eine Vielzahl an Funktionalisierungsmethoden für die Herstellung von Anionenaustauschern entwickelt. Diese zielen darauf ab, hochwertige Austauschermaterialien zu erzeugen und die negativen Eigenschaften des Grundmaterials größtenteils zu negieren. Im Folgenden sollen die in der Literatur hauptsächlich verwendeten Funktionalisierungsmethoden und ihre Anwendung in der Forschung und bei der Herstellung von kommerziellen Säulen vorgestellt werden.

#### 3.3.1 Funktionalisierung in direkter Nähe zur Polymeroberfläche

Eine simple Möglichkeit zur Herstellung von Anionenaustauschern stellt die Funktionalisierung des Trägermaterials in direkter Nähe zur Oberfläche dar. Eine solche Funktionalisierung besitzt den Nachteil, dass sich die Austauschergruppen sehr dicht an der Oberfläche des Grundmaterials befinden und die Analyten daher stark zu sekundären Wechselwirkungen mit der stationären Phase neigen. Da PS/DVB und EVB/DVB neben vinylischen Doppelbindungen keine funktionellen Gruppen tragen, ist eine Reaktion nötig, um eine entsprechende funktionelle Gruppe anzubringen und diese anschließend in eine Austauschergruppe umzuwandeln. Dazu wird normalerweise eine gute Abgangsgruppe auf der Polymeroberfläche angebracht und aus dieser das Ammoniumion als Austauscher erzeugt.<sup>[11]</sup>

Im Fall der Nitrierung wird das PS/DVB mit konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Es entstehen Nitroniumionen, die eine elektrophile aromatische Substitution des Aromaten durchführen (Abbildung 7). Durch Reduktion und anschließende Quartärnisierung der Nitrogruppe wird das quartäre Ammoniumion als Austauschergruppe generiert.<sup>[13,73]</sup> Durch Nitrierung hergestellte Anionenaustauscher weisen jedoch nur niedrige Trennleistungen auf, sodass sie sich nur für sehr simple Trennprobleme eignen.<sup>[11]</sup>

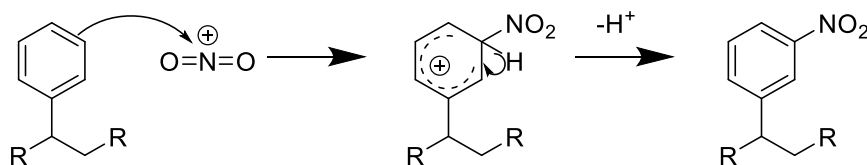


Abbildung 7: Reaktionsmechanismus der Nitrierung durch elektrophile aromatische Substitution.

Die Erzeugung einer guten Abgangsgruppe erfolgt meist über eine Chlormethylierung oder mittels FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung oder -Acylierung. GJERDE und FRITZ stellten 1979 Anionenaustauscher durch Chlormethylierung her, indem sie PS/DVB mit Zink(II)-chlorid, Dichlormethan und Nitromethan umsetzten und das Polymer daraufhin mit Trimethylamin behandelten.<sup>[2]</sup> Zwar ermöglicht bereits die einfache Chlormethylierung mit anschließender Aminierung die Herstellung von Trennsäulen für komplexere Trennprobleme,<sup>[74]</sup> die Nähe der Austauschergruppe zur Polymeroberfläche sorgt durch die starken sekundären Wechselwirkungen jedoch für breite und asymmetrische Signale. Für bessere Ergebnisse müssen daher weitere Modifikationen am Polymer durchgeführt werden, um den Abstand zwischen funktioneller Gruppe und Polymer zu vergrößern.

FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung und -Acylierung bieten im Vergleich zu den zuvor genannten Beispielen die Möglichkeit in einem Schritt einen Abstandshalter und gleichzeitig eine gute Abgangsgruppe an die Polymeroberfläche anzubringen. Dadurch können die sekundären Wechselwirkungen zwischen Grundmaterial und Analyt verringert werden, wodurch besonders die Signalformen von Bromid und Nitrat verbessert und Säulen mit höheren Trennleistungen erstellt werden können. WARTH zeigte bereits 1988, dass Abstandshalter von mindestens vier Kohlenstoffatomen zwischen Polymer und funktioneller Gruppe den Einfluss der sekundären Wechselwirkungen großteils ausschalten.<sup>[75]</sup> FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung und -Acylierung stellen daher eine gute Möglichkeit dar, Trägermaterialien mit funktionellen Gruppen zu versehen. Im Gegensatz zu Nitrierungen können auf Basis solcher Trägermaterialien Austauscher hergestellt werden, die für komplexere Trennungen geeignet sind.<sup>[76,77]</sup> Die Methoden können außerdem auch als Grundlage genutzt werden, um anschließend komplexere Funktionalisierungen auf dem Polymer zu erzeugen.<sup>[78]</sup>

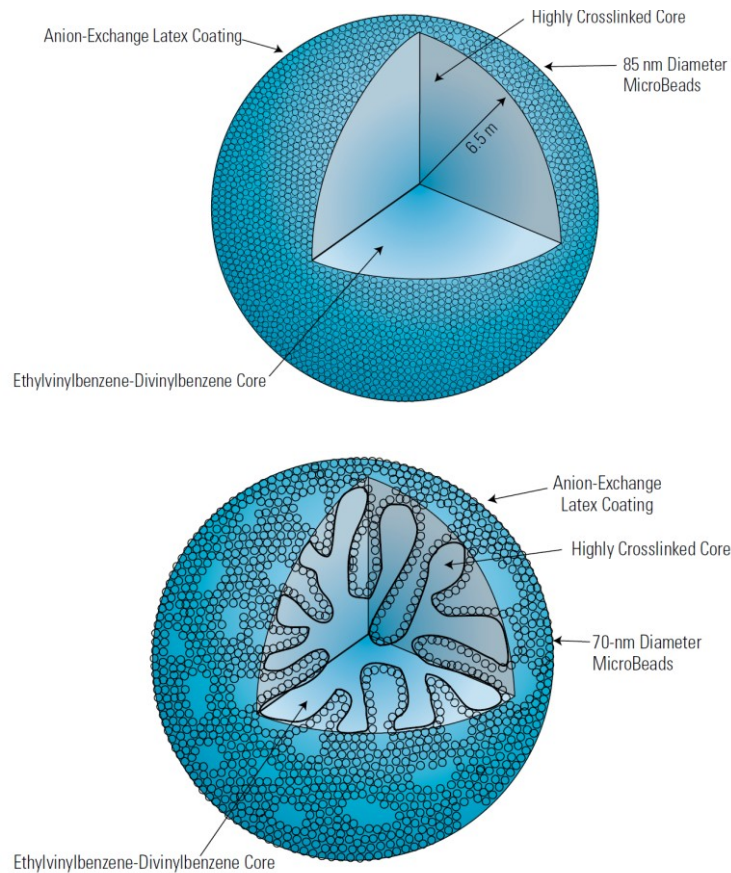
---

### 3.3.2 Latex- und polyelektrolytische Funktionalisierung

Für die Verwendung von Latexsäulen auf PS/DVB- oder EVB/DVB-Basis wird das Grundmaterial von üblicherweise 5-25 µm Durchmesser sulfoniert. Im Anschluss werden positiv geladene Latexpartikel von unter 1 µm Durchmesser über elektrostatische Wechselwirkungen auf der Polymeroberfläche agglomeriert (Abbildung 8). Dadurch entstehen pellikuläre Austauscher, bei denen das zentrale Grundpolymer aufgrund der negativen Oberflächenladung und der ausgebildeten DONNAN-Membran für Anionen nicht zugänglich ist. Die Analyten können daher nur mit den positiv geladenen, an der Oberfläche agglomerierten Latexpartikeln wechselwirken und werden dort ausgetauscht. Diese Anionenaustauscher besitzen kurze Diffusionswege und erzielen so hohe Trenneffizienzen.<sup>[11,12]</sup> Die Selektivität von Latexaustauschern kann auf verschiedene Weisen beeinflusst werden: Das Grundpolymer, auf dem die Latexpartikel immobilisiert werden, kann variiert, oder aber Struktur und Quervernetzungsgrad der Latexpartikel modifiziert werden.<sup>[15]</sup>

Im kommerziellen Bereich wird durch die Firma Thermo Fisher (Waltham, USA) eine Vielzahl an Trennsäulen auf Basis von Latexaustauschern vertrieben. Die Säulen bieten grundsätzlich die Möglichkeit, Standardanionen zu trennen. Die Säulen IonPac AS10, IonPac AS11 und IonPac AS18 werden zusätzlich für die Analytik von organischen Säuren genutzt. Die Analyse von Oxyhaliden kann mittels IonPac AS9 erfolgen, während Schwefelspezies mit der IonPac AS17 analysiert werden können. Speziell für die Analyse von polarisierbaren Anionen wird die IonPac AS16 angeboten.

Anstelle von Latexpartikeln können allerdings auch Polyelektrolyte, wie beispielsweise Ionene, elektrostatisch an die Oberfläche von sulfonierten PS/DVB-, EVB/DVB oder Silicapartikeln gebunden werden. KROKHIN *et al.* funktionalisierten auf diese Weise 1995 erstmals Silicapartikel mit 2,5-Ionen.<sup>[79]</sup> Die erste Funktionalisierung von sulfoniertem PS/DVB erfolgte durch RASKOP *et al.*<sup>[16]</sup> Für die Funktionalisierung von sulfoniertem PS/DVB muss beachtet werden, dass die negativen Ladungen des Trägerpartikels nicht die gesamten positiven Ladungen der Ionene negieren. Aus diesem Grund können nur schwach sulfonierete PS/DVB- oder EVB/DVB-Partikel für die Funktionalisierung verwendet werden.



**Abbildung 8: Struktur von Latexaustauscherpartikeln mit unporösem (oben) und porösem (unten) Grundmaterial.<sup>[80]</sup>**

In der Praxis finden durch Polyelektrolyte funktionalisierte Trennsäulen jedoch nur geringe Anwendung, da sie im Gegensatz zu Latexaustauschern schlechtere Trenneffizienzen und eine schlechtere Stabilität aufweisen.<sup>[11]</sup>

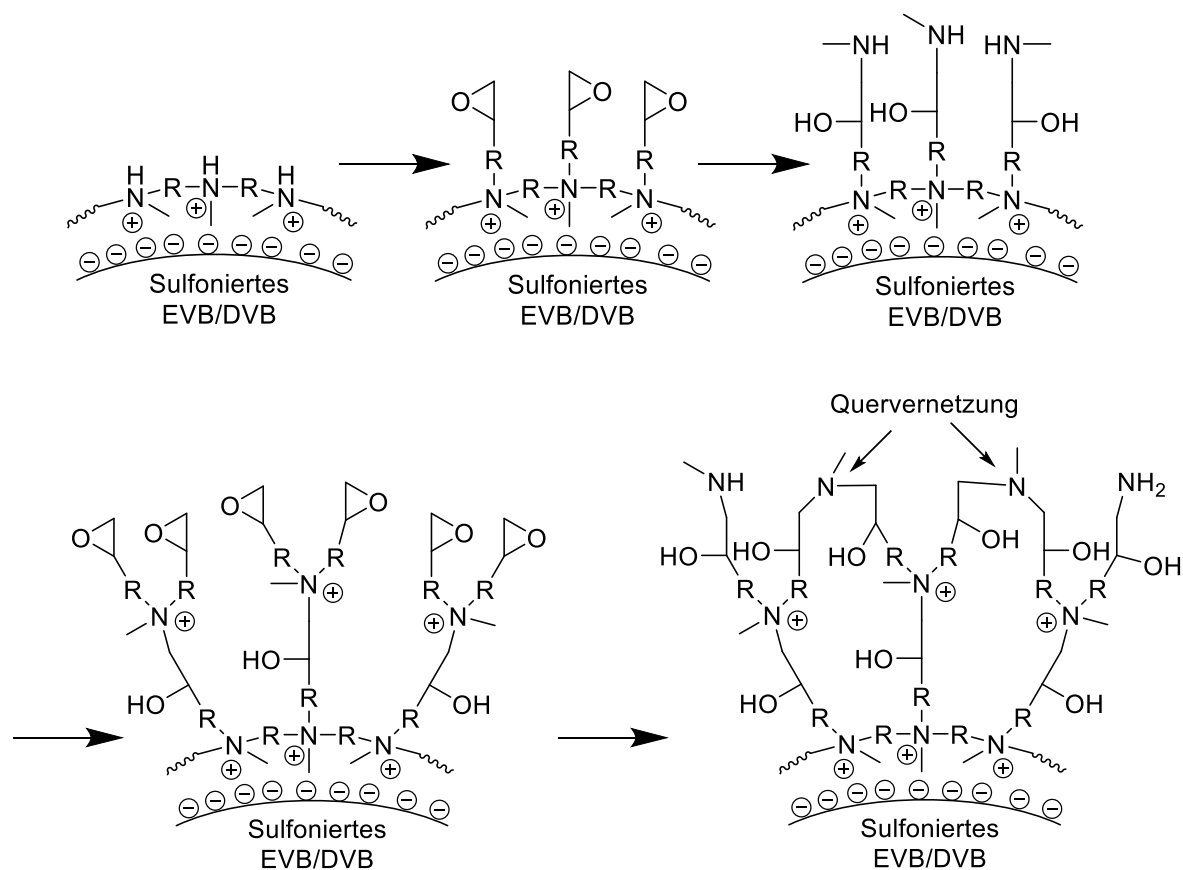
---

### 3.3.3 *Hyperbranched-Funktionalisierung*

Trennsäulen auf Basis sogenannter *Hyperbranched*-Funktionalisierungen haben in den letzten Jahren bei der Herstellung von Anionenaustauschersäulen großes Interesse geweckt. Die Funktionalisierungsmethode basiert auf dem Aufbau einer hydrophilen Schicht auf der Oberfläche des hydrophoben Trägerpartikels, die sich durch stark verzweigte kationische Polymere auszeichnet und wurde erstmals von POHL und SAINI veröffentlicht (vgl. Abbildung 9).<sup>[81]</sup> Die starke Verzweigung der Polymere auf der Oberfläche gibt der Funktionalisierung ihren Namen. Die von POHL und SAINI genutzte Funktionalisierungsmethode ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt. Sulfoiertes EVB/DVB Trägermaterial wurde über elektrostatische Wechselwirkungen mit einem kationischen Kondensationspolymer belegt. Das Kondensationspolymer trägt dabei Ammoniumionen, die im Anschluss mit Diepoxiden umgesetzt werden können. Durch eine weitere Umsetzung mit einem primären Amin werden die Epoxide geöffnet und die entstehenden sekundären Amine erneut mit einem Diepoxid umgesetzt. Dadurch entstehen Ammoniumionen, die für einen Ionenaustausch genutzt werden können. Wird das Material erneut mit weiteren primären Aminen umgesetzt, so können Quervernetzungen der einzelnen Ketten auftreten.

Die Funktionalisierungsmethode nutzt damit ebenfalls den Ansatz, die Austauschergruppen von der hydrophoben Oberfläche des Trägermaterials räumlich zu entfernen. Zusätzlich wird durch die erzeugten Alkohole eine hydrophile Umgebung in der Nähe der Austauschergruppen geschaffen. Die Quervernetzung der einzelnen Ketten sorgt außerdem für eine hohe Stabilität der Funktionalisierung.

Die Herstellung von Austauschersäulen auf Basis der „Hyperbranched“-Methode ist in großen Teilen durch die Firma Thermo Fisher und ihre Tochterfirma Dionex patentiert.<sup>[82,83]</sup> Die einzigen Trennsäulen auf Basis dieser Funktionalisierungsmethode werden daher von Thermo Fisher in Form der Trennsäulen Dionex IonPac AS19 bis AS26 angeboten. Die Trennsäulen eignen sich für verschiedene Analyse von Standardanionen über Oxyhalide bis hin zur Analysen von Schwefelverbindungen.



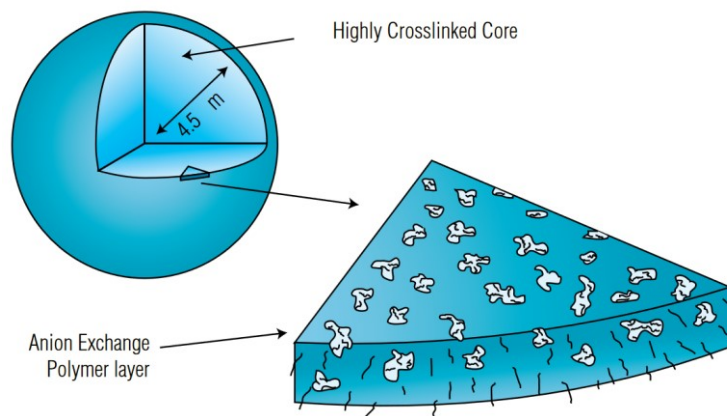
**Abbildung 9:** Schematische Darstellung der Synthese von „Hyperbranched“-Anionenaustauschern nach POHL und SAINI.<sup>[81]</sup>

Da sich mithilfe der „Hyperbranched“-Funktionalisierung jedoch Trennsäulen mit hohen Kapazitäten und variabler Selektivität herstellen lassen und auch Modifikationen an einem gepackten Material möglich sind, erhält dieses Funktionalisierungsprinzip auch weiterhin in der Forschung viel Aufmerksamkeit.<sup>[46,60,84–87]</sup> Es besteht ebenfalls die Möglichkeit, die Funktionalisierung kovalent auf der Oberfläche des Trägermaterials anzubringen. Für PS/DVB und EVB/DVB findet diese Methode zwar ebenfalls Anwendung,<sup>[88]</sup> der Vorzug wird jedoch aufgrund der fehlenden funktionellen Gruppen der elektrostatischen Funktionalisierung eingeräumt.<sup>[11]</sup>

---

### 3.3.4 Pfropfpolymerisation

Bei einer Pfropfpolymerisation werden Polymerstränge auf ein bereits vorhandenes Polymer aufgebracht. Für die Herstellung von Anionenaustauschern bedeutet dies normalerweise, dass ein Polymer auf der Oberfläche eines Trägerpartikels erzeugt wird. Dadurch entstehen Polymerketten auf der Oberfläche des Trägerpartikels, wodurch Austauscher mit pellikularer Struktur entstehen, da die Funktionalisierung großteils auf der Oberfläche und nur zu kleinen Teilen in den Poren des Partikels stattfindet (vgl. Abbildung 10). Diese Struktur erlaubt die Herstellung effizienter Austauschermaterialien aufgrund der guten Massentransfereigenschaften.



**Abbildung 10: Schematische Darstellung eines durch Pfropfpolymerisation funktionalisierten Trägerpartikels.<sup>[89]</sup>**

Um eine Pfropfpolymerisation durchführen zu können, muss der Trägerpartikel entweder bereits passende funktionelle Gruppen für die Initiation der Polymerisation tragen, oder diese müssen auf den Trägerpartikel aufgebracht werden. Durch die Wahl der funktionellen Gruppe kann nahezu jede Polymerisation auf der Polymeroberfläche durchgeführt werden. Es muss jedoch beachtet werden, dass der Einsatz von Quervernetzer bei der Funktionalisierung für eine Gelbildung um die Partikel zur Folge hat. Quervernetzer eignen sich jedoch gut für die Steuerung von Selektivitäten, sodass dadurch eine gute Steuerungsmöglichkeit für diese entfällt.<sup>[41]</sup> PS/DVB- und EVB/DVB-Partikel tragen vinylische Doppelbindungen, die für eine radikalische Pfropfpolymerisation herangezogen werden können (siehe Abschnitt 4).



### 3 Stationäre Phasen in der Anionenaustauschchromatographie

---

In der Literatur finden unterschiedliche Pffropfpolymerisationen ihre Anwendung, wobei nur wenige die Funktionalisierung von PS/DVB oder EVB/DVB-Partikeln behandeln. Es werden sowohl radikalische Funktionalisierungen<sup>[14]</sup> als auch sogenannte lebende Polymerisationen, wie beispielsweise die radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (*Atom Transfer Radical Polymerization ATRP*)<sup>[61,90]</sup>, angewendet. Lebende Polymerisationen besitzen den Vorteil, die erzeugte Kettenlänge der Polymerstränge auf der Oberfläche des Trägermaterials gut kontrollieren zu können, wodurch sich eine bessere Steuerung der Performance ergibt.<sup>[90]</sup>

Kommerziell bietet die Firma Thermo Fisher die Trennsäulen Dionex IonPac AS14 und AS15 an, die auf Basis von Pffropfpolymerisationen hergestellt worden sind.<sup>[89,91]</sup>

---

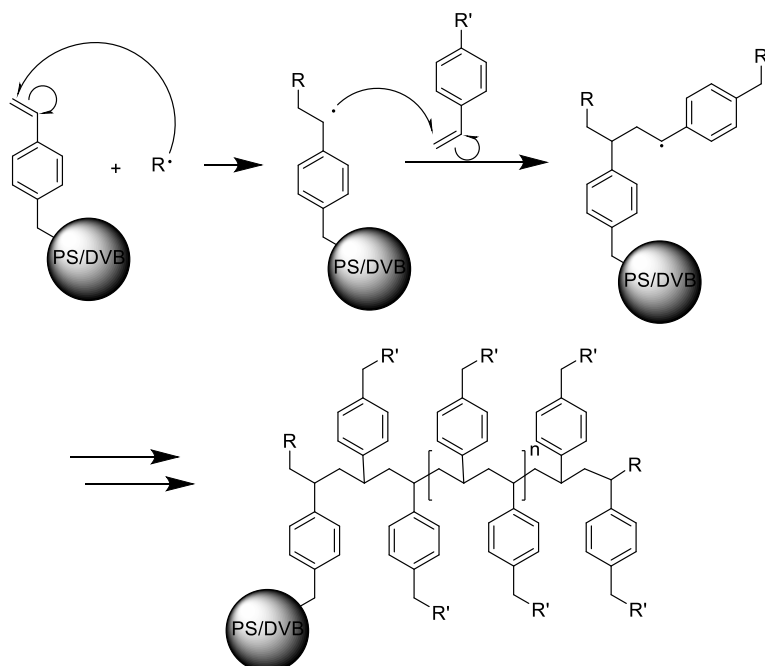
## 4 Die radikalische Pffropfpolymerisation zur Herstellung von Anionenaustauschern

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von Anionenaustauschern auf Basis von PS/DVB-Polymeren, die mithilfe einer freien radikalischen Pffropfpolymerisation mit den Austauschergruppen funktionalisiert werden. Die Grundlagen dieser Funktionalisierungsmethoden wurde im Arbeitskreis von SEUBERT von M. RASKOP im Rahmen seiner Dissertation entwickelt.<sup>[17]</sup> In diesem Kapitel soll die Theorie dieser radikalischen Pffropfpolymerisation sowie der bisherige Kenntnisstand hinsichtlich der auf RASKOP basierenden Methode erläutert werden.

### 4.1 Grundlagen

Die verwendete radikalische Pffropfpolymerisation basiert auf der Aktivierung einer vinylischen Doppelbindung auf der Oberfläche eines PS/DVB-Polymers durch ein Radikal, das zuvor durch einen Radikalstarter thermisch erzeugt wurde. Im Vergleich zu anderen Funktionalisierungsmethoden erlaubt diese Methode daher die sofortige Funktionalisierung von PS/DVB oder auch EVB/DVB-Partikeln, ohne zuvor eine funktionelle Gruppe auf dem Polymer anbringen zu müssen. Diese aktivierte Doppelbindung kann dann mit der vinylischen Doppelbindung eines ionischen Monomers reagieren, sodass dieses kovalent an die Oberfläche des Polymers gebunden wird. Dabei verbleibt ein Radikal bevorzugt in benzylicher Position des vorherigen Monomers, das mit weiteren Monomermolekülen reagieren kann, sodass Polymerketten des gewünschten Austauschers auf die Oberfläche des PS/DVB-Trägermaterials kovalent gebunden werden können. Das Kettenwachstum wird nach einer Zeit durch die Reaktion mit einem anderen Radikal, beispielsweise einem weiteren Radikal, das durch den Radikalstarter erzeugt wurde, abgebrochen. Eine Kette, deren Kettenwachstum einmal abgebrochen ist, kann nicht weiter durch diese radikalische Reaktion verlängert werden. Da in diesem

gewünschten Fall das Kettenwachstum auf dem Polymer initiiert wird, spricht man von einem sogenannten *grafting-from*-Mechanismus, der in Abbildung 11 dargestellt ist.



**Abbildung 11: Mechanismus der Pfropfpolymerisation nach der *grafting-from*-Variante.**

Es ist jedoch ebenso möglich, dass ein Radikal eine vinyliche Doppelbindung eines Monomers in Lösung angreift, statt auf der Polymeroberfläche. Wird dann ein Kettenwachstum durch dieses Monomerradikal auf der Polymeroberfläche eingeleitet, spricht man von einem sogenannten *grafting-onto*-Mechanismus. Alternativ besteht auch die Möglichkeit eines Kettenwachstums in freier Lösung mit weiteren Monomermolekülen, die lange Ketten aus Homopolymer bilden. Auch diese Ketten aus Homopolymer sind theoretisch in der Lage, mit einer vinylichen Doppelbindung auf der Polymeroberfläche zu reagieren und somit direkt eine ganze Kette auf das Polymer zu binden, wobei dieser Mechanismus als *grafting-through* bezeichnet wird. THEIS zeigte jedoch in ihrer Dissertation, dass eine Funktionalisierung nach dem *grafting-through*-Mechanismus nicht stattfindet.<sup>[18]</sup>

Mithilfe dieser freien radikalischen Polymerisation besteht die Möglichkeit, entsprechende Monomere mit Anionenaustauschergruppen auf ein Trägermaterial zu pfropfen und so Materialien herzustellen, die in der Anionenchromatographie verwendet werden können.

### 4.1.1 Entwicklung der Methode

Die von RASKOP als EVO-Methode bezeichnete Pffropfpolymerisation basiert auf der Funktionalisierung eines PS/DVB-Polymers mit 55% Quervernetzungsanteil. Die vinylischen Doppelbindungen des Polymers werden dabei als Ausgangspunkt für die Pffropfpolymerisation verwendet.<sup>[17]</sup>

Die EVO-I-Methode sah ursprünglich eine thermisch initiierte radikalische Pffropfpolymerisation von Vinylbenzylchlorid (VBC) auf das PS/DVB-Polymer in einer Wasser/Ethanol-Mischung (20/80 v/v) vor. Die Austauschergruppe wurde im Anschluss über eine S<sub>N</sub>-Reaktion eines tertiärenamins mit der Halogengruppe erzeugt. Unter Verwendung von Kaliumperoxodisulfat (KPS) als Radikalstarter für die Pffropfpolymerisation kann die EVO-I-Methode Austauschermaterialien mit derart hohen Kapazitäten erzeugen, dass sie für Anwendungen abseits der Analyse von Kohlenhydraten in der Ionenchromatographie nicht verwendbar sind. Zusätzlich bieten die hergestellten Trennsäulen unzureichende Trennleistungen und Trenneffizienzen im Vergleich zu kommerziellen Anionenaustauschern.<sup>[17]</sup>

Um Austauschermaterialien mit niedrigeren Kapazitäten zu erzeugen entwickelte RASKOP die Funktionalisierung in Form der EVO-II- und EVO-III-Methode weiter. Statt die Austauscherfunktion auf dem Polymer zu erzeugen werden im Fall dieser Methoden erst kationische Monomere erzeugt, die dann auf das PS/DVB-Polymer gepfropft werden. Die EVO-II-Methode sah eine *in-situ* Herstellung des kationischen Monomers aus VBC und tertiärem Amin in Anwesenheit von PS/DVB vor. Die Pffropfpolymerisation wurde dann durch Zugabe des Radikalstarters KPS initiiert. Polymerisationsinhibitoren, die normalerweise im verwendeten VBC vorliegen, beeinflussten diese Funktionalisierung jedoch negativ. Die EVO-III-Methode verwendete daher separat hergestelltes kationisches Monomer, das von dem Polymerisationsinhibitor befreit wurde. Die hergestellten Monomere lassen sich dabei leicht als Salz lagern und in großen Mengen herstellen.<sup>[17]</sup>

Funktionalisierungen nach der EVO-III-Methode von RASKOP weisen jedoch den großen Nachteil auf, dass sich im Reaktionsgemisch große Mengen an Homopolymer des verwendeten kationischen Monomers bilden, anstatt eine Funktionalisierung der Poly-

---

meroberfläche zu erreichen. Nur etwa 10% des kationischen Monomers werden auf die Oberfläche des Polymers gepfropft. Das gebildete Homopolymer ist in der Lage, an der Polymeroberfläche zu adsorbieren, sodass zusätzlich eine Funktionalisierung in Form einer Beschichtung erfolgt.<sup>[17]</sup>

Die Homopolymerisation sowie mögliche Reaktionsmechanismen wurden von THEIS in ihrer Dissertation genauer untersucht.<sup>[18]</sup> Die Geschwindigkeit der Homopolymerisation hängt stark von dem verwendeten ionischem Monomer ab. Je polarer die Substituenten des Ammoniums, desto schneller die Homopolymerisation in freier Lösung. Da jedoch alle von THEIS untersuchten Monomere während der Funktionalisierung Homopolymer bilden und die Wahl des Monomers auch einen Einfluss auf die Selektivität des hergestellten Anionenaustauschers besitzt, kann das Problem der Homopolymerisation nicht durch die Wahl eines geeigneten Monomers umgangen werden.

Aus diesem Grund beschäftigten sich HESSEL<sup>[21]</sup> und BEERMANN.<sup>[92]</sup> weitergehend mit der Funktionalisierungsmethode, um die Homopolymerisation besser zu kontrollieren. Auf Basis des Postulats von THEIS, dass ein hydrophiler Radikalstarter aufgrund seiner geringen Affinität zur hydrophoben PS/DVB-Oberfläche primär eine Initiation in freier Lösung durchführen sollte und so die Homopolymerisation bevorzugt, verwendeten HESSEL und BEERMANN hydrophobe Radikalstarter. Dadurch sollte der *grafting-from*-Mechanismus und die Bildung des Radikals auf der Polymeroberfläche, statt in freier Lösung, bevorzugt werden, sodass im Umkehrschluss der Anteil der Homopolymerisation abnimmt.

Durch eine Veränderung des Radikalstarters auf Benzoylperoxid (BPO) und dem verwendeten Lösungsmittel zu einem Aceton/Wasser-Gemisch konnte der Einfluss der Homopolymerisation deutlich verringert werden. Es konnten so Anionenaustauscher hergestellt werden, deren Kapazität ausschließlich auf kovalent gebundene Austauschergruppen und nicht auf adsorbiertes Homopolymer zurückzuführen war. Trotz weiterer Untersuchungen der Funktionalisierungsmethode in der dieser Arbeit vorangegangenen Masterarbeit<sup>[20]</sup> zeigte diese abgewandelte Methode jedoch in einigen Fällen Probleme der Reproduzierbarkeit. Da die hydrophobe Variante der Pfropfpolymerisation jedoch Säulen mit besseren Trenneigenschaften und Trennleistungen als die ursprüngliche Methode liefert, besteht ein großes Interesse daran, diese Methode kontrol-

## 4 Die radikalische Pffropfpolymerisation zur Herstellung von Anionenaustauschern

---

lieren zu können. Im Folgenden soll nun eine Übersicht über den aktuellen Kenntnisstand der Einflüsse verschiedener Parameter auf die Funktionalisierungsmethode gegeben werden.

### 4.1.2 Trägermaterialien

Das von RASKOP entwickelte Funktionalisierungsverfahren zur Herstellung von Anionenaustauschern basiert auf einem PS/DVB-Trägermaterial, das nach dem UGELSTADT-Verfahren<sup>[93–95]</sup> hergestellt wurde. Diese Trägermaterialien enthalten je nach Quervernetzungsgrad vinylische Doppelbindungen, die bei der Herstellung des Polymers nicht abreagieren. Üblicherweise werden für die Funktionalisierung nach RASKOP PS/DVB-Materialien mit einem Quervernetzungsanteil von 55% verwendet. Neben der Tatsache, dass sich mithilfe des UGELSTADT-Verfahrens Polymere mit vinylischen Doppelbindungen auf der Oberfläche erzeugen lassen, eignet sich das Verfahren auch für die Herstellung von Trägermaterialien für die Anionenchromatographie. Das Verfahren ermöglicht die eindeutige Steuerung der Partikelgröße, Porosität, Morphologie und Monodispersität, sodass Trägermaterialien definierter Eigenschaften mit diesem Verfahren hergestellt werden können. Diese klar definierten Eigenschaften sind für die Verwendung in der Ionenchromatographie von großer Wichtigkeit, um reproduzierbare Anionenaustauscher herstellen zu können.

In der Vergangenheit wurde besonders der Einfluss des Quervernetzungsanteils der Trägermaterialien auf die Funktionalisierung untersucht. THEIS konnte anhand niedrig quervernetzter Trägermaterialien darlegen, dass das Vorhandensein vinylischer Doppelbindungen für die Funktionalisierungsmethode nach RASKOP zwingend notwendig ist.<sup>[18]</sup> Es konnte außerdem gezeigt werden, dass der Quervernetzungsanteil des Trägermaterials nicht nur einen Einfluss auf die Kapazität der resultierenden Anionenaustauscher aufgrund der Zahl verfügbarer Doppelbindungen besitzt. Zusätzlich zeigen höhere Quervernetzungsanteile von 80% oder 100% einen Einfluss auf die Selektivität der höherwertigen Anionen Sulfat und Phosphat, was vermutlich auf die Porenstruktur der Trägermaterialien zurückzuführen ist.<sup>[20]</sup> REICH stellte in seiner Masterarbeit PS/DVB-Materialien auf Basis einer Fällungspolymerisation her, die einen besonders hohen An-

---

teil an Mikroporen im Polymer besitzen. Die Funktionalisierung dieses Polymers zeigte einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Selektivität der Anionen Sulfat und Phosphat. Statt nur zu früheren Retentionszeiten zu eluieren wurden beide Signale stark verbreitert und eluierten zu ähnlichen Retentionszeiten, wie die einwertigen Anionen.<sup>[96]</sup>

Zusätzlich kann ein Einfluss der Polarität des verwendeten Grundmaterials auf die Funktionalisierung festgestellt werden. Nutzt man, unter abgewandelten Bedingungen, PS/DVB-Polymere, die bei einem vergleichbaren Quervernetzungsanteil zusätzlich einen Anteil an VBC- oder Acetoxystyrol besitzen, erzielt die Funktionalisierung nur geringe Kapazitäten.<sup>[20]</sup>

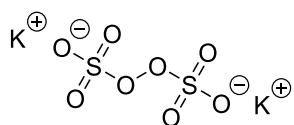
### 4.1.3 Radikalstarter

Für die radikalische Pflropfpolymerisation sind in der Vergangenheit bereits eine Vielzahl an Radikalstartern verwendet worden. Neben dem von RASKOP genutzten KPS wurden sowohl wasserlösliche, wie auch hydrophobe Radikalstarter verwendet. Abbildung 12 gibt eine Übersicht über die in der Vergangenheit für die radikalische Pflropfpolymerisation nach RASKOP verwendeten Radikalstarter.

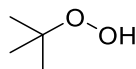
Die gezeigten Radikalstarter haben gemeinsam, dass sie sich thermisch spalten lassen. Bis auf den Radikalstarter Tert-Butylhydroperoxid (TBHP) entstehen dabei außerdem zwei identische Radikale, die mit den vinylischen Doppelbindungen des Polymers oder des kationischen Monomers reagieren können. THEIS postulierte aufgrund der höheren Hydrophilie der wasserlöslichen Radikalstarter eine stärkere Tendenz zur Reaktion mit kationischen Monomeren in Lösung, als mit den Doppelbindungen des hydrophoben Polymers. Es konnte jedoch keine Korrelation zwischen der Kapazität der erzeugten Anionenaustauscher und der Hydrophilie der von ihr untersuchten Radikalstarter festgestellt werden, wie unter diesen Annahmen hätte erwartet werden können.<sup>[18]</sup>



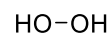
### Wasserlösliche Radikalstarter



Kaliumperoxodisulfat  
(KPS)

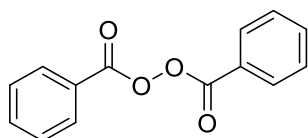


Tert-Butylhydroperoxid  
(TBHP)

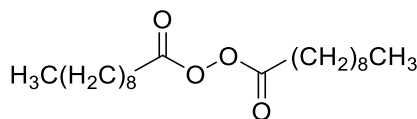


Wasserstoffperoxid

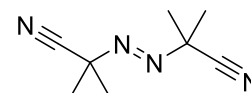
### Hydrophobe Radikalstarter



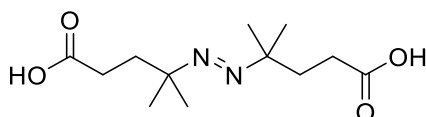
Benzoylperoxid  
(BPO)



Didecaonylperoxid  
(DDP)



Azobis(isobutyronitril)  
(AIBN)



4,4'-Azobis(4-cyan-valeriansäure)

**Abbildung 12: Übersicht über die für die radikalische Pffropfpolymerisation nach Raskop verwendeten Radikalstarter.**

THEIS konnte ebenfalls darlegen, dass auch das für die Funktionalisierung genutzte Lösungsmittel entsprechend einen Einfluss besitzt, welcher wiederum von Radikalstarter zu Radikalstarter unterschiedlich ausfällt. Dies erklärte THEIS ebenfalls mit der unterschiedlichen Bevorzugung der Reaktion in Lösung bzw. auf dem Polymer.<sup>[18]</sup> Die von BEERMANN und HESSEL verwendete hydrophobe Reaktionsführung unter Verwendung hydrophober Radikalstarter konnte das Problem beheben, dass nach der Funktionalisierung große Teile der Kapazität von einer Beschichtung durch Homopolymerketten erzeugt wurden.<sup>[21,92]</sup>

Die Hydrophilie des verwendeten Radikalstarters spielt daher vermutlich eine große Rolle für die Funktionalisierung, da sie maßgeblich beeinflusst, an welcher Stelle die Radikalbildung initiiert wird. Tabelle 2 gibt daher einige wichtige Kenngrößen für die in dieser Arbeit relevanten Radikalstarter an. Die Zerfallskonstante  $\lambda$  beschreibt, wie schnell die Radikalstarter in ihre Radikale zerfallen. Der Zerfall des Radikalstarters

folgt dabei einer Kinetik erster Ordnung, sodass sich die Radikalstarterkonzentration  $[I]$  zu einem Zeitpunkt  $t$  wie folgt bestimmen lässt.

$$[I] = [I]_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad 3.1$$

$[I]_0$  entspricht dabei der Startkonzentration des Radikalstarters. Eine höhere Zerfallskonstante bedeutet damit, dass der jeweilige Radikalstarter schneller zerfällt und so mehr Radikale pro Zeiteinheit erzeugt.

Von besonderem Interesse ist weiterhin der Octanol-Wasser-Koeffizient  $K_{OW}$ , der das Konzentrationsverhältnis eines Stoffs zwischen Octanol und Wasser beschreibt. Liegt  $K_{OW}$  über 1, so löst sich der jeweilige Stoff zu einer höheren Konzentration in Octanol, als in Wasser, wohingegen Werte unter 1 eine höhere Konzentration in Wasser angeben. Je niedriger der  $K_{OW}$ , desto hydrophiler ist der jeweilige Stoff.

**Tabelle 2: Wichtige Kenngrößen der in dieser Arbeit verwendeten Radikalstarter**

	<b>KPS</b>	<b>BPO</b>	<b>DDP</b>
<b>Zerfallskonstante <math>\lambda</math></b> <sup>[97]</sup> <b>s<sup>-1</sup></b>	$7,00 \cdot 10^{-5}$ in Wasser bei 70 °C	$2,63 \cdot 10^{-5}$ in Benzol bei 70 °C	$5,67 \cdot 10^{-5}$ in Benzol bei 70 °C
<b>K<sub>OW</sub> (berechnet)</b> <sup>[19]</sup>	0,079	0,584	0,920

#### 4.1.4 Ionische Monomere

Die für die radikalische Pfreppolymerisation verwendeten ionischen Monomere benötigen eine vinyliche Doppelbindung für die Funktionalisierungsreaktion und eine Austauschergruppe, um als Anionenaustauscher dienen zu können. Die üblicherweise verwendeten ionischen Monomere besitzen daher eine tensidartige Struktur und basieren auf einem Vinylbenzylgrundgerüst. Als Austauschergruppen fungieren dabei quartäre Ammoniumgruppen. Die in vorherigen Arbeiten üblicherweise verwendeten ionischen Monomere unterscheiden sich hauptsächlich anhand der Substituenten am Stickstoffatom. Eine Übersicht über die Strukturen einiger ionischer Monomere ist in Abbildung 13 gegeben.

## 4 Die radikalische Pfropfpolymerisation zur Herstellung von Anionenaustauschern

---

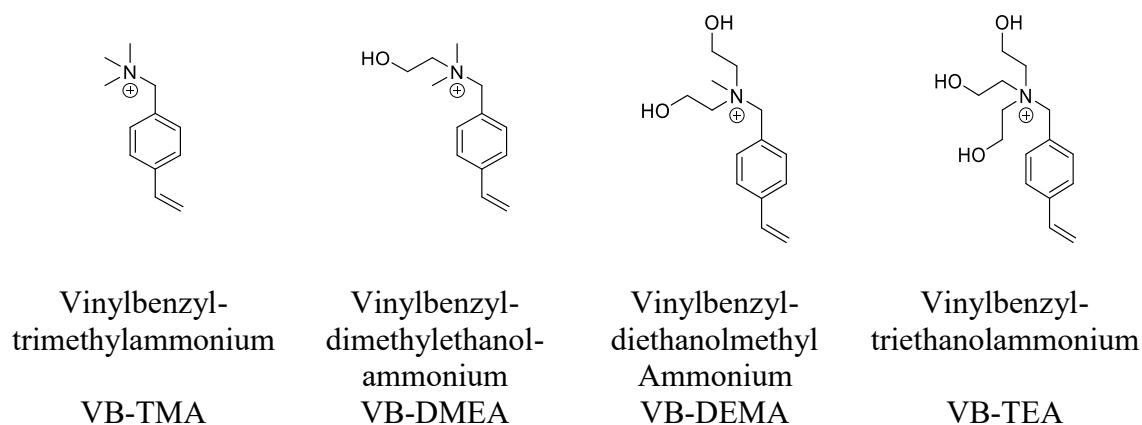


Abbildung 13: Beispiele ionischer Monomere für die Verwendung in der Pfropfpolymerisation.

Da für die radikalische Pfropfpolymerisation nur die vinyliche Doppelbindung benötigt wird, sind auch andere Austauschergruppen möglich. Einerseits können quartäre Ammoniumionen mit unterschiedlichen Substituenten verwendet werden, andererseits aber auch vollkommen andere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Carbonsäuren oder Sulfonsäuren, um beispielsweise Kationenaustauscher darzustellen.<sup>[98]</sup>

Im Falle von quartären Ammoniumionen beeinflussen die Substituenten verschiedene Faktoren und Eigenschaften der Austauschergruppe (vgl. 3.2). Im Falle der in Abbildung 13 dargestellten Beispiele steigt die Hydrophilie der Austauschergruppe mit jedem Ethanol-Substituenten an. THEIS untersuchte sowohl in ihrer Diplomarbeit als auch in ihrer Dissertation die Möglichkeit, chirale Substanzen durch chirale Substituenten am Stickstoff zu trennen. Sie konnte jedoch entweder keine Anionenaustauscher herstellen, oder keine Trennung chiraler Substanzen erreichen.<sup>[18,99]</sup>

## 4.2 Mechanistische Untersuchungen

THEIS beschäftigte sich erstmals eingehend mit dem Reaktionsmechanismus der Pfropfpolymerisation von verschiedenen ionischen Monomeren auf PS/DVB Partikeln.<sup>[18]</sup> Einerseits wurde der Polymerisationsverlauf in homogener Phase, andererseits die Einflüsse verschiedener Syntheseparameter auf die Reaktion untersucht. Bei der Funktionalisierung des Trägermaterials liegen mehrere mögliche Mechanismen vor.

---

Im Fall eines *grafting-from*-Mechanismus werden die Radikale durch den Radikalstarter zuerst auf die vinylischen Doppelbindungen auf der Oberfläche des PS/DVB übertragen. Von diesen Radikalen aus kann dann das Wachstum der Ketten mit dem ionischen Monomer beginnen (Abbildung 14, *grafting-from*).

Der Radikalstarter kann im Falle eines *grafting-onto*-Mechanismus die Reaktion jedoch auch an der vinylischen Doppelbindungen des verwendeten ionischen Monomers initiieren. Das Monomer-Radikal kann dann mit einer vinylischen Doppelbindung an der Oberfläche des PS/DVB reagieren und dort das Kettenwachstum einleiten (Abbildung 14, *grafting-onto*). Im Fall der Bildung von Monomerradikalen in Lösung besteht außerdem die Gefahr einer Homopolymerisation des Monomers anstelle einer Funktionalisierung des Polymers.

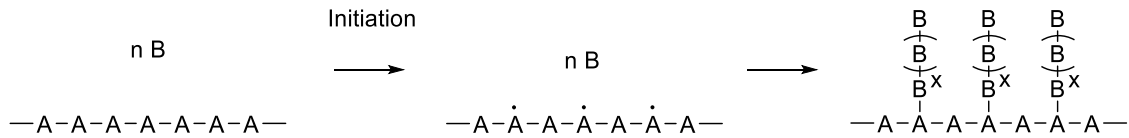
Der dritte mögliche Mechanismus ist das *grafting-through*, in dessen Fall keine Kettenbildung am PS/DVB stattfindet. Es liegen stattdessen Homopolymer-Ketten in Lösung vor, die entweder bereits ein endständiges Radikal besitzen oder bei denen ein Radikal am Ende der Kette gebildet wird. Das Radikal am Kettenende kann mit der vinylischen Doppelbindung des PS/DVB reagieren, sodass die vollständige Kette an das Polymer angebracht wird, statt diese auf dem Polymer zu bilden (Abbildung 14, *grafting-through*). THEIS konnte jedoch in ihren Untersuchungen feststellen, dass zuvor aus dem ionischen Monomer gebildete Homopolymerketten nur schlecht oder gar nicht mit den vinylischen Doppelbindungen des PS/DVB reagieren. Bereits kurze Homopolymerisationszeiten und damit kurze Ketten an Homopolymer führten zu erheblichen Einbußen an Austauscherkapazität nach der Funktionalisierung, da die Homopolymerketten nur als adsorbierte Schicht auf dem Polymer verblieben und heruntergespült werden konnten.<sup>[18]</sup> Daraus lässt sich schließen, dass der *grafting-through*-Mechanismus für die Funktionalisierung keine oder nur eine sehr geringe Bedeutung besitzt.

Genauere Untersuchungen zur Unterscheidung zwischen *grafting-from*- und *grafting-onto*-Mechanismus fanden für die verwendete Pfropfpolymerisation bisher nicht statt. THEIS postulierte jedoch, dass bei Verwendung eines hydrophilen Radikalstarters vermutlich eine Reaktion von Radikalstarter und Monomer in freier Lösung wahrscheinlicher auftritt, als eine Reaktion von Radikalstarter und vinylischer Doppelbindung des PS/DVB. Daher sollten hydrophile Radikalstarter bei Verwendung des hydrophoben

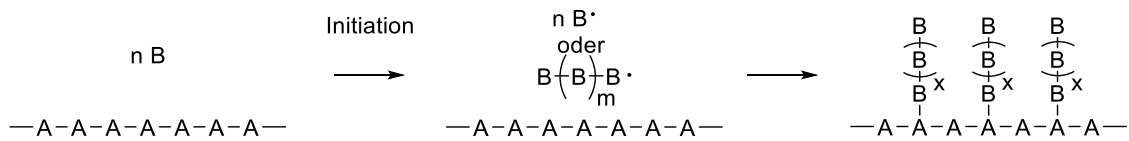
## 4 Die radikalische Pfropfpolymerisation zur Herstellung von Anionenaustauschern

PS/DVB-Grundmaterials bevorzugt den *grafting-onto*-Mechanismus einleiten. Einen Zusammenhang zwischen Hydrophilie des Radikalstarters und der erzielten Austauscherkapazität konnte THEIS nicht feststellen.

### *grafting-from*



### *grafting-onto*



### *grafting-through*

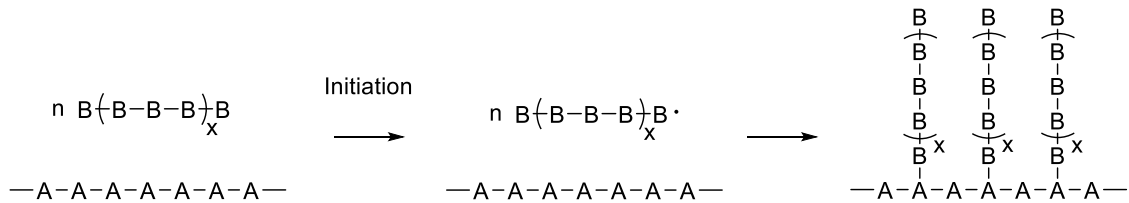


Abbildung 14: Schematische Darstellung der verschiedenen Mechanismen der Pfropfpolymerisation.

---

## 5 Entwicklung einer reproduzierbaren Methode für die Herstellung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher

Die Pfropfpolymerisation nach der EVO-III-Methode zur Herstellung von Anionenaustauschern erzeugte in der Vergangenheit vielversprechende Ergebnisse und Trennsäulen mit guter Trennleistung,<sup>[21,92]</sup> gleichzeitig jedoch auch unregelmäßig auftretende Probleme in der Reproduzierbarkeit.<sup>[100,101]</sup> Auch weitere Untersuchungen und Veränderungen der Reaktionsführung, wie sie in der vorangegangenen Masterarbeit durchgeführt wurden, konnten diese Probleme bisher nicht lösen.<sup>[20]</sup>

Die zu Beginn der Arbeit vorliegende Reaktionsführung (vgl. Abbildung 15) zur Herstellung der Anionenaustauscher enthielt eine Vielzahl zeitkritischer Schritte in kurzer Abfolge, bei denen die verschiedenen Reaktionslösungen und -suspensionen zugegeben und Rührer, Argonstrom sowie Kühler geregelt werden mussten. In der vorangegangenen Masterarbeit konnte gezeigt werden, dass bereits kurze zeitliche Abweichungen bei der Durchführung in starken Schwankungen der Eigenschaften der hergestellten Anionenaustauscher resultieren.<sup>[20]</sup>

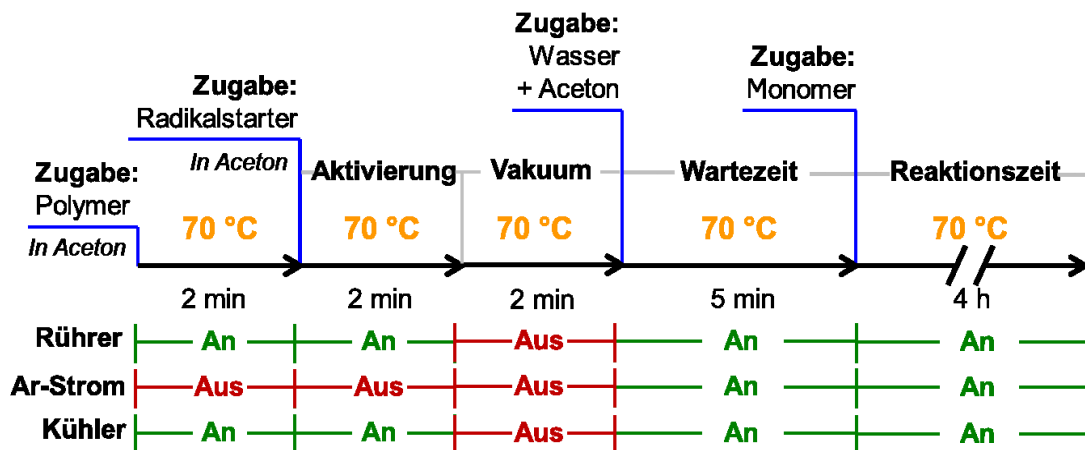


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Einzelschritte der verwendeten Reaktionsführung zur Herstellung von Anionenaustauschern zum Beginn der Promotion.

---

Zusätzlich ergaben sich bei dieser Reaktionsführung, bei mehrfacher, identischer Durchführung durch denselben Anwender, in unregelmäßig auftretenden Fällen Anionenaustauscher mit abweichenden Eigenschaften. Aufgrund der vielen zeitkritischen Schritte stellt sich eine eindeutige Identifizierung der Ursache als schwierig dar.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich daher mit der einer verbesserten Kontrolle der Reaktion und der Identifizierung der Ursachen für die zuvor beobachteten Abweichungen. Dazu zählen ebenfalls Untersuchungen zum genaueren Verständnis kritischer Einflüsse auf die Funktionalisierungsmethode. Für die Betrachtung der Reproduzierbarkeit werden die Chromatogramme der gepackten Anionenaustauscher sowie Retentionsfaktoren und Retentionszeiten der sieben Standardanionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat u. Sulfat und Phosphat herangezogen. Die Retentionsfaktoren der Anionen sollten bei verschiedenen, identisch hergestellten Anionenaustauschern relative Standardabweichungen von weniger als 10%, im Idealfall weniger als 5%, aufweisen.

Ein weiteres Augenmerk liegt dabei auch auf der Trennleistung der hergestellten Anionenaustauscher, da diese weiterhin mit kommerziellen Austauschersäulen vergleichbare Leistungen erzielen sollen. Damit liegt ein weiteres Augenmerk auf den theoretischen Bodenzahlen und den Asymmetriefaktoren der Analytsignale.

## **5.1 Automatisierung der Funktionalisierung**

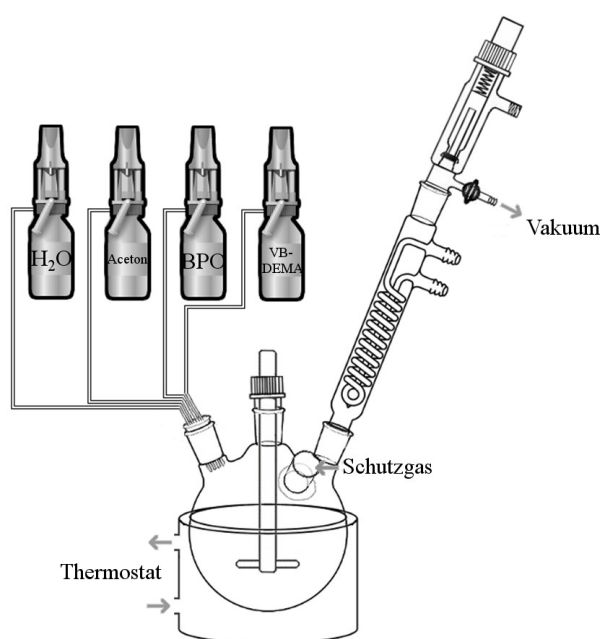
Eine Möglichkeit zur Optimierung der Reaktionsführung stellt die Automatisierung der Zugabe der einzelnen Lösungen in das Reaktionsgefäß dar. Durch die Verwendung von Dosiereinheiten und einer Steuereinheit sollte die Zugabe zeitlich exakt gesteuert und zusätzlich sichergestellt werden, dass die kritischen Schritte bei jeder Durchführung identisch ablaufen. Für den Anwender verbleibt damit lediglich die Steuerung von Rührer, Argonstrom und Kühler, wodurch die Fehleranfälligkeit deutlich gesenkt werden sollte.

Abbildung 16 zeigt den schematischen Reaktionsaufbau für die Funktionalisierung. Als Dosiereinheiten wurden Dosinos mit einer Liquino-Steuereinheit von der Fa. Metrohm



## 5 Entwicklung einer reproduzierbaren Methode für die Herstellung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher

verwendet. Über die Liquino-Steuereinheit können Zugabezeiten und zusätzlich auch die Zugabegeschwindigkeiten exakt geregelt werden. Um außerdem eine Schutzgasatmosphäre unter Verwendung der Dosinos zu gewährleisten, wurden diese über ihren Vent-Port an Schutzgas angeschlossen. Zusätzlich musste sichergestellt werden, dass die Dosinos sowie die Schläuche in den Reaktor während des Vakuumschritts nicht evakuiert werden. Dazu wurde ein simpler Hahn verwendet, der die Dosinos während des Vakuumschritts vor dem Unterdruck schützt.



**Abbildung 16: Schematischer Aufbau der automatisierten Reaktionsführung zur Herstellung von Anionenaustauschern.**<sup>[102–104]</sup>

Zum Vergleich von automatisierter und manueller Reaktionsführung wurden verschiedene, jedoch identisch hergestellte Polymere unter den gleichen Reaktionsbedingungen funktionalisiert. Im Idealfall sollten keine Unterschiede zwischen der manuellen und der automatisierten Reaktionsführung auftreten.

Die Chromatogramme der hergestellten Anionenaustauscher sind in Abbildung 17 dargestellt. Für die Austauscher, die über die manuelle Reaktionsführung hergestellt wurden (A), zeigen sich vergleichbare Retentionszeiten für die Standardanionen. In allen vier Fällen ist die Trennung der sieben Anionen nach 17 Minuten abgeschlossen. Der

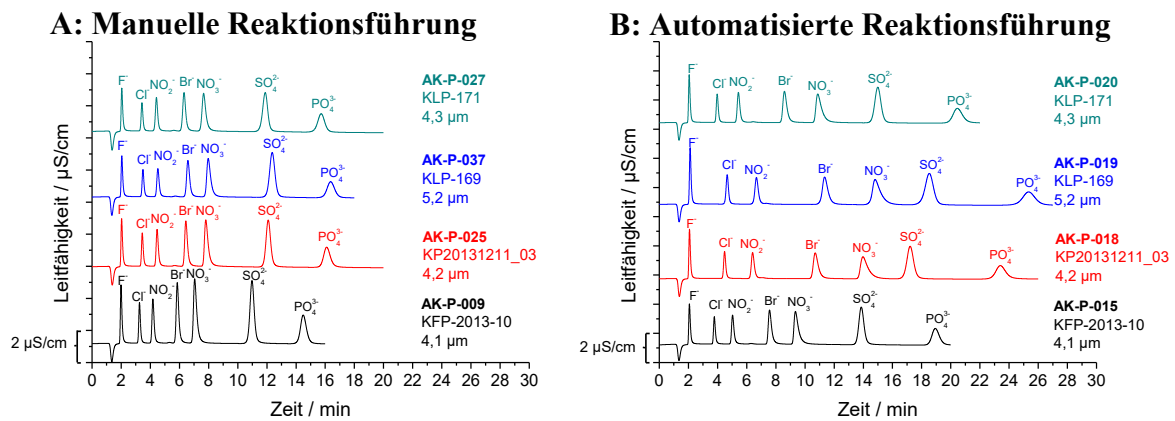
---

Austauscher AK-P-009 weist geringfügig niedrigere Retentionszeiten auf, als dies bei den anderen drei manuell funktionalisierten Anionenaustauschern der Fall ist. Bei Verwendung der automatisierten Reaktionsführung für die Funktionalisierung (B) ergeben sich dagegen höhere Retentionszeiten, die jedoch deutlich stärker schwanken. Für den Austauscher AK-P-015 eluiert Sulfat beispielsweise nach ca. 14 Minuten, damit ca. 2 Minuten später als im Fall der Austauscher der manuellen Reaktionsführung, wohingegen es für den Austauscher AK-P-019 bei ca. 18,5 Minuten eluiert.

Die Standardabweichungen der Retentionsfaktoren vom Mittelwert für den Austauscher nach automatisierter Reaktionsführung liegen zwischen 5,3% für Fluorid und 23,1% für Nitrat, wohingegen die Retentionsfaktoren der Austauscher nach manueller Reaktionsführung nur im Bereich zwischen 4,1% für Fluorid und 6,2% für Bromid und Nitrat liegen (vgl. Tabelle 3, S. 50). Damit liegen die manuell funktionalisierten Anionenaustauscher deutlich unter einer Abweichung von 10%. Der Austauscher AK-P-009 fällt mit geringeren Retentionszeiten auf und zeigt die Schwankungen der manuellen Reaktionsführung auf.

Betrachtet man für die Austauscher der automatisierten Reaktionsführung außerdem die Positionen der Bromid- und Nitrat-Signale, so fallen hier ebenfalls Unterschiede untereinander und im Vergleich zur manuellen Reaktionsführung auf. Für die Austauscher AK-P-018 und -019 zeigen sich deutlich unterschiedliche Selektivitäten für die beiden Anionen, die im Vergleich zu höheren Retentionszeiten verschoben sind und damit deutlich näher am Sulfat-Signal liegen. Neben der Kapazität zeigt auch die Selektivität der Anionenaustauscher Unterschiede, was einen Hinweis auf unterschiedliche Eigenschaften der funktionalisierten Polymeroberfläche bietet. Mögliche Ursachen stellen unterschiedliche hergestellte Kettenlängen oder unterschiedliche Belegungsdichten der Polymer-Oberfläche mit den Austauschern dar. Aufgrund fehlender Methoden zur Bestimmung dieser beiden Größen und den weiterhin vorhandenen Schwankungen der Retentionsfaktoren wurde an dieser Stelle keine weitere Überprüfung der Ursachen durchgeführt.

## 5 Entwicklung einer reproduzierbaren Methode für die Herstellung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher



**Abbildung 17:** Vergleich der Chromatogramme der Anionenaustauscher bei Verwendung der manuellen (A) sowie der automatisierten Reaktionsführung (B). Neben dem jeweiligen Chromatogramm sind der Säulenname, das verwendete Grundmaterial und der Durchmesser des verwendeten Grundmaterials angegeben. Eluent: 7,50 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm  $\text{F}^-$  u.  $\text{Cl}^-$ , 5 ppm  $\text{NO}_2^-$ , 10 ppm  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  u.  $\text{SO}_4^{2-}$  und 20 ppm  $\text{PO}_4^{3-}$ ; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Die Trennleistung der Säulen, die über die theoretischen Bodenzahlen in Abbildung 18 dargestellt ist, wird dagegen in erster Linie vom verwendeten PS/DVB-Polymer bestimmt. Das Polymer KLP-169 mit einer Größe von 5,2 µm zeigt für beide Arten der Reaktionsführung die niedrigsten Bodenzahlen, während die kleineren PS/DVB-Polymere höhere Bodenzahlen zeigen. Für die automatisierte Reaktionsführung liegen die theoretischen Bodenzahlen für Nitrat in drei von vier, für Sulfat in einem von vier Fällen unter den üblichen theoretischen Bodenzahlen kommerzieller Säulen ( $45.000 \text{ m}^{-1}$  für Nitrat,  $55.000 \text{ m}^{-1}$  für Sulfat). Im Gegensatz dazu zeigt die manuelle Reaktionsführung für zwei Säulen gute Bodenzahlen von Sulfat und Nitrat. Der Einfluss der Reaktionsführung auf die theoretischen Bodenzahlen ist jedoch vergleichsweise gering, da Anionenaustauscher unterschiedlicher Herstellungsart auf Basis des gleichen Polymers auch vergleichbare theoretische Bodenzahlen liefern.

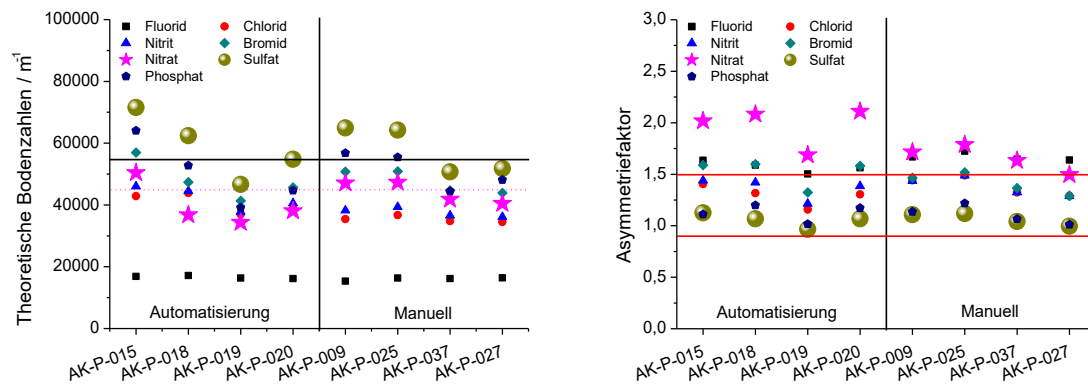
Für die Asymmetriefaktoren (Abbildung 18) von Nitrat fallen deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von der gewählten Reaktionsführung auf. Bei Verwendung der automatisierten Reaktionsführung liegen die Asymmetriefaktoren zwischen 1,69 und 2,08. Der im Vergleich zu den anderen drei Säulen deutlich niedrigere Asymmetriefaktor von 1,69

der Säule AK-P-019 kann dabei mit den deutlich niedrigeren theoretischen Bodenzahlen erklärt werden. Für die manuelle Reaktionsführung liegen die Asymmetriefaktoren von Nitrat dagegen zwischen 1,50 und 1,79 und damit deutlich niedriger als im Fall der automatisierten Reaktionsführung. Die stärkere Asymmetrie der Nitrat-Signale geht dabei mit der Veränderung der Selektivität einher. Für die Säule AK-P-037 liegt der Selektivitätsfaktor von Nitrat bezogen auf Chlorid bei ca. 3,1, während er bei der Säule AK-P-018 bei ca. 4,1 liegt. Dies deutet darauf hin, dass bei den Anionenaustauschern der automatisierten Reaktionsführung sekundäre Wechselwirkungen eine stärkere Rolle besitzen, sodass die Asymmetriefaktoren verschlechtert und die Retentionszeiten verlängert werden.

**Tabelle 3: Übersicht über die mittleren Retentionsfaktoren für die gezeigten, per automatisierter bzw. manueller Reaktionsführung hergestellter Säulen sowie die Standardabweichungen (St. Abw.) in Prozent des Mittelwerts.**

Säule	k'	k' <sub>Fluorid</sub>	k' <sub>Chlorid</sub>	k' <sub>Nitrit</sub>	k' <sub>Bromid</sub>	k' <sub>Nitrat</sub>	k' <sub>Sulfat</sub>	k' <sub>Phosphat</sub>
<b>Automatisierung</b>								
<b>AK-P-015</b>	0,80	2,71	4,11	6,91	8,89	14,08	19,78	
<b>AK-P-018</b>	0,75	3,37	5,46	10,13	13,68	17,20	23,92	
<b>AK-P-019</b>	0,84	3,67	5,89	11,09	14,93	19,07	26,63	
<b>AK-P-020</b>	0,77	2,90	4,52	8,02	10,57	15,14	21,20	
<b>Mittelwert</b>	0,79	3,16	4,99	9,04	12,02	16,37	22,88	
<b>St. Abw.</b>	<b>5,3%</b>	<b>13,8%</b>	<b>16,4%</b>	<b>21,1%</b>	<b>23,1%</b>	<b>13,5%</b>	<b>13,3%</b>	
<b>Manuell</b>								
<b>AK-P-009</b>	0,70	2,10	3,12	4,99	6,31	10,68	14,58	
<b>AK-P-025</b>	0,69	2,22	3,30	5,42	6,89	11,49	15,81	
<b>AK-P-037</b>	0,76	2,37	3,51	5,80	7,34	12,22	16,67	
<b>AK-P-027</b>	0,72	2,22	3,30	5,36	6,82	11,41	15,59	
<b>Mittelwert</b>	0,72	2,22	3,31	5,39	6,84	11,45	15,66	
<b>St. Abw.</b>	<b>4,1%</b>	<b>4,9%</b>	<b>4,8%</b>	<b>6,2%</b>	<b>6,2%</b>	<b>5,5%</b>	<b>5,5%</b>	

## 5 Entwicklung einer reproduzierbaren Methode für die Herstellung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher



**Abbildung 18:** Übersicht über die theoretischen Bodenzahlen (links) sowie die Asymmetriefaktoren (rechts) der einzelnen Analyten der Säulen bei Verwendung der manuellen sowie der automatisierten Reaktionsführung. Die horizontale Linien geben typische Bodenzahlen kommerzieller Säulen für Sulfat (solide) und Nitrat (gestrichelt) an bzw. grenzen den Bereich der Asymmetriefaktoren ein, den kommerzielle Säulen zeigen. Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Die Ergebnisse zeigen für die automatisierte Reaktionsführung deutlich schlechtere und weniger reproduzierbare Ergebnisse, als dies für die manuelle Reaktionsführung der Fall ist. Da trotz einer zeitlich sehr genau gesteuerten Reaktionsführung größere Schwankungen auftreten, kann vermutlich ausgeschlossen werden, dass die zuvor beobachteten Abweichungen bei der manuellen Reaktionsführung auf Anwendungsfehler zurückzuführen sind. Stattdessen muss es andere Erklärungen für die starken Schwankungen und großen Unterschiede bei der Funktionalisierung geben.

Der Einfluss von Sauerstoff stellt eine mögliche Erklärung für diese Schwankungen dar. Die Anwesenheit von Sauerstoff führt zu einer deutlichen Verringerung der erhaltenen Kapazitäten.<sup>[20]</sup> Da weder für die manuelle noch für die automatisierte Reaktionsführung eine Kontrolle der Sauerstoff-Konzentration durchgeführt wurde, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die beobachteten Unterschiede durch unterschiedliche Sauerstoff-Konzentrationen hervorgerufen wurden. Die für die automatisierte Reaktionsführung verwendeten Dosiereinheiten und Schläuche weisen keine vollständige Dichtigkeit gegenüber Gasen auf. Schwankungen in den Sauerstoff-Konzentrationen der verwendeten Lösungen sind daher auch bei der automatisierten Reaktionsführung möglich.

---

Einen weiteren möglichen Einflussfaktor stellt die Konzentration des organischen Lösungsmittels während der Reaktion dar. In vorherigen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche Lösungsmittelverhältnisse einen deutlichen Einfluss auf die Kapazitäten der hergestellten Anionenaustauscher besitzen, wobei höhere Lösungsmittelkonzentrationen zu niedrigeren Kapazitäten führen.<sup>[18,100]</sup> Die bisher verwendeten Reaktionsführungen sehen zwar ein Entfernen des Lösungsmittels über das Vakuum und eine anschließende Zugabe einer definierten Menge Lösungsmittel vor, die genaue Konzentration an Lösungsmittel während der Reaktion ist jedoch nicht bekannt.

## 5.2 Überarbeitung der Reaktionsführung

Obwohl die Versuche zur Automatisierung der Funktionalisierung schlechtere Ergebnisse zeigten, besaß die manuelle Reaktionsführung weiterhin Probleme in ihrer Durchführung. TRIPP befasste sich daher parallel in seiner Diplomarbeit bereits mit einer Vereinfachung der Reaktionsführung. Diese Vereinfachung umfasste die folgenden Punkte:<sup>[105]</sup>

- Statt des Aktivierungsschritts und der Entfernung des Lösungsmittels über Vakuum wird der Radikalstarter, ähnlich wie zuvor auch bei BEERMANN<sup>[19]</sup>, auf das Polymer aufgezogen.
- Im Anschluss wird das beschichtete Polymer bei Raumtemperatur in der gewünschten Menge Aceton und Wasser suspendiert.
- Die Reaktionsmischung wird in einem Spülschritt im Reaktor von Schutzgas bei Raumtemperatur durchspült und so von Sauerstoff befreit.
- Reaktor und Reaktionsgemisch werden auf 70 °C temperiert und die entgaste Monomer-Lösung hinzugegeben.

Mit dieser Reaktionsführung konnten ebenfalls Anionenaustauscher funktionalisiert werden, die im Vergleich zu der zuvor verwendeten Reaktionsführung höhere Kapazitäten aufwiesen. TRIPP beobachtete jedoch beim Durchleiten von Schutzgas eine Schaumbildung, die in manchen Fällen zu signifikanten Ablagerungen von Polymer an der Reaktorwand führt und so eine Funktionalisierung dieses Polymers verhinderte. Auch bei

## 5 Entwicklung einer reproduzierbaren Methode für die Herstellung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher

---

Tripp fielen in unregelmäßigen Abständen Abweichungen der Kapazität auf. Während ein Großteil der üblicherweise hergestellten Trennsäulen ähnliche Kapazitäten aufwiesen, besaßen die abweichenden Säulen höhere Kapazitäten als gewöhnlich.<sup>[105]</sup>

Diese von TRIPP verwendete Reaktionsführung besitzt jedoch weiterhin eine Schwäche beim Aufziehen des Radikalstarters auf das Polymer: Da der Radikalstarter durch das Entfernen des Lösungsmittels Aceton auf das Polymer aufgezogen wird und ein vollständiges Entfernen des Aceton zu Problemen bei der Suspendierbarkeit führt, muss einerseits eine undefinierte und von Versuch zu Versuch schwankende Menge Aceton auf dem Polymer verbleiben. Andererseits sorgt die Verwendung von Vakuum dazu, dass sehr leicht zu viel Aceton entfernt wird, wodurch das Polymer nicht mehr in Wasser suspendiert werden kann. Da die Acetonkonzentration einen Einfluss auf die Kapazität der hergestellten Anionenaustauscher besitzt und das Polymer benetzbar sein muss, wurde dieser Teil der Reaktionsführung angepasst.

Der Radikalstarter wurde daher in der für die Funktionalisierung gewünschten Menge Aceton gelöst und in einem Rundkolben auf das Polymer gegeben. Durch Schwenken des Kolbens oder, falls nötig, vorsichtiges Durchmischen mit einem Plastikspatel, wurde das Polymer vollständig mit dem Lösungsmittel benetzt und anschließend ein kleiner Teil des verwendeten Wassers zugegeben. Das benetzte Polymer ließ sich gut in Wasser suspendieren, sodass es im Anschluss in den Reaktor überführt werden konnte. Außerdem sollte der Radikalstarter durch die Zugabe von Wasser fein verteilt und gleichmäßig auf dem Polymer ausfallen. Auf diese Weise lässt sich sicherstellen, dass eine klar definierte Menge an Aceton in den Reaktor überführt wird und das Polymer in Wasser suspendierbar ist. Der Ablauf der vereinfachten Reaktionsführung ist in Abbildung 19 schematisch dargestellt; Tabelle 3 gibt die eingesetzten Massen, Stoffmengen und Volumina für die Funktionalisierung an.

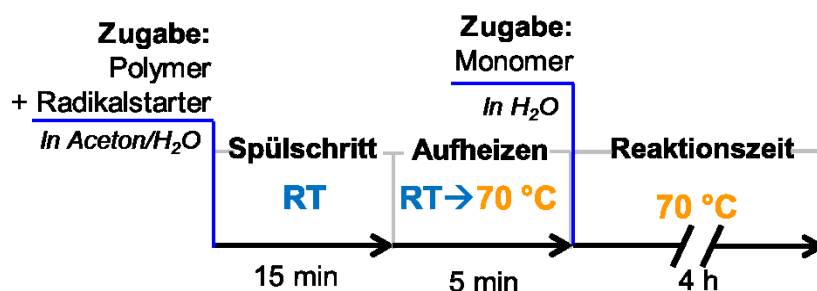


Abbildung 19: Schematische Darstellung der vereinfachten Reaktionsführung.

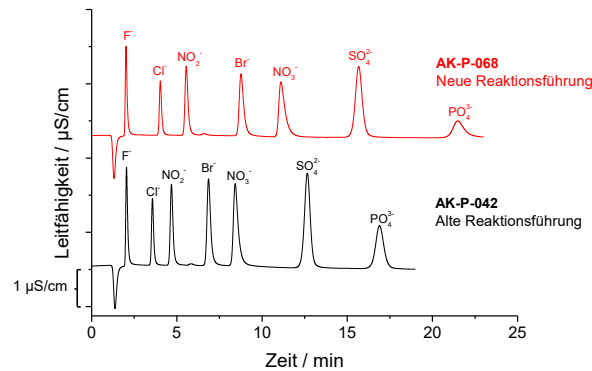
Tabelle 4: Übersicht über die eingesetzten Massen, Volumina und Stoffmengen der Edukte und Lösungsmittel.

	Masse	Stoffmenge	Gelöst/Suspendiert in	Volumen
<b>PS/DVB (Polymer)</b>	2,00 g	-	Aceton/Wasser	5 mL/ 107,5 mL
<b>BPO, 75% (Radikalstarter)</b>	0,2404 g	0,74 mmol	Aceton	5 mL
<b>VB-DEMA (Monomer)</b>	0,5302 g	1,95 mmol	Wasser	7,5 mL

Abbildung 20 zeigt einen Vergleich zwischen einem Anionenaustauscher nach der alten, sowie einem Austauscher nach der neuen Reaktionsführung, die unter Einsatz der gleichen Menge Polymer, Radikalstarter und Monomer hergestellt wurden. Die neue Reaktionsführung erzielt Anionenaustauscher mit höheren Kapazitäten, wie dies bereits von TRIPP beobachtet wurde. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die veränderte Zugabe des Radikalstarters keinen negativen Einfluss auf die Funktionalisierung besitzt. Die höheren Kapazitäten der so hergestellten Anionenaustauscher resultieren vermutlich aus einer geringeren Lösungsmittelkonzentration während der Funktionalisierung.



## 5 Entwicklung einer reproduzierbaren Methode für die Herstellung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher



**Abbildung 20:** Vergleich zweier Austauschermaterialien, die mit der alten, manuellen (unten) und mit der neuen Reaktionsführung (oben) hergestellt wurden. Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymer: LMP-002; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Trotz der Vereinfachung der Reaktionsführung bestanden weiterhin, wie zuvor auch schon von TRIPP beobachtet, Probleme der Reproduzierbarkeit, die nicht auf die Schaumbildung beim Spülschritt mit Schutzgas zurückgeführt werden konnten. Bei den Abweichungen wurden, wie auch bei TRIPP, ausschließlich Trennsäulen mit höherer Kapazitäten erzeugt. Um die Ursache für diese Schwankungen identifizieren zu können, sollten zwei Aspekte genauer untersucht werden: Einerseits der genaue Einfluss der Lösungsmittel-Konzentration und andererseits die nötige Kontrolle und somit der Einfluss von Sauerstoff in der Reaktionsmischung.

### 5.3 Einfluss und Kontrolle der Lösungsmittel-Konzentration

THEIS und HESSEL konnten bereits in der Vergangenheit zeigen, dass die Konzentration an organischem Lösungsmittel im Reaktionsgemisch einen deutlichen Einfluss auf die Kapazität der erhaltenen Austauscher besitzt.<sup>[18,100]</sup> Höhere Konzentrationen des Lösungsmittels sorgen dabei für niedrigere Kapazitäten der erhaltenen Austauschermaterialien. Wie auch bei TRIPP konnten in dieser Arbeit nahezu ausschließlich Abweichungen zu höheren Kapazitäten beobachtet werden, wohingegen starke Einbrüche der Ka-

---

pazität ausblieben.<sup>[105]</sup> Es besteht die Vermutung, dass diese Unterschiede durch abweichende Konzentrationen an Aceton bedingt sind. Sollte sich bestätigen, dass Aceton während der Funktionalisierung eines Materials aus dem Reaktionsgemisch entweicht, würde dies die erhöhte Kapazität eines solchen Materials erklären. Da abweichende Kapazitäten nur in unregelmäßigen Abständen und in unterschiedlicher Stärke beobachtet wurden, müsste die Aceton-Konzentration von Reaktion zu Reaktion unterschiedlich stark schwanken.

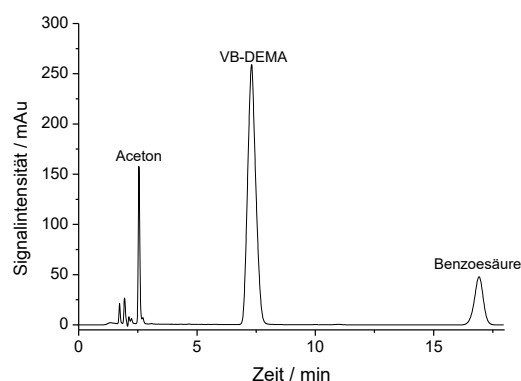
### 5.3.1 Bestimmung und Einfluss der Aceton-Konzentration

Um die Aceton-Konzentration genauer zu untersuchen, sollten Proben der Reaktionsmischung entnommen werden. Es sollte geprüft werden, ob möglicherweise Aceton während des Spülschritts mit Schutzgas aus dem Reaktionsgemisch ausgetrieben wird und ob es während der Reaktion zu Veränderungen der Aceton-Konzentration kommt.

Die Proben wurden dazu über eine Spritze direkt aus dem Reaktor entnommen, mit einem Spritzenfilter vom Polymer befreit und anschließend verdünnt mittels HPLC und HPLC-ESI-MS untersucht. Abbildung 6 zeigt ein Beispielchromatogramm einer entnommenen Probe nach 4 Stunden Reaktionszeit. Bei dem verwendeten Eluenten handelt es sich um ein Acetonitril/Wasser-Gemisch (10/90, v/v) mit 20 mmol/L Phosphorsäure. Das Signal des Lösungsmittels Aceton befindet sich mit einer Retentionszeit von 2,55 Minuten kurz hinter dem Totvolumen und kann zur Quantifizierung herangezogen werden. Weiterhin lassen sich die Signale von VB-DEMA und Benzoesäure identifizieren. Das Signal von Benzoylperoxid ist in diesem Chromatogramm nicht sichtbar, da die Konzentration des Radikalstarters in den Proben zu gering für eine Detektion ist und es zu deutlich höheren Retentionszeiten eluieren würde.

## 5 Entwicklung einer reproduzierbaren Methode für die Herstellung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher

---

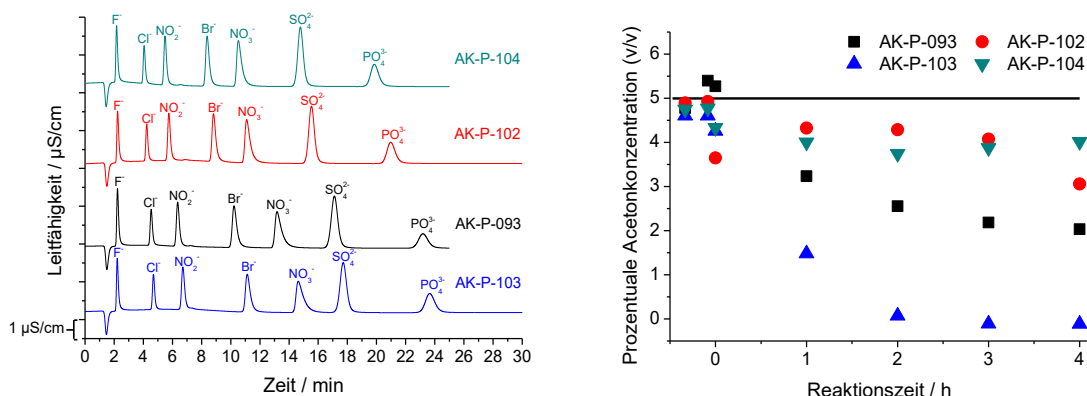


**Abbildung 21: Beispielchromatogramm einer entnommenen Probe nach 4 Stunden Reaktionszeit. Eluent: 10% (v/v) Acetonitril, 90% (v/v) H<sub>2</sub>O, 20 mmol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Temperatur: 40 °C; Fluss: 1,0 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Detektion: UV/VIS, 190 nm.**

Über eine Kalibrationsreihe und die Flächen des Acetonsignals für die jeweils entnommenen Proben konnte dann die Acetonkonzentration zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion errechnet werden.

Es werden im Folgenden beispielhaft vier Anionenaustauscher diskutiert, die unter denselben Reaktionsbedingungen hergestellt wurden und für welche die Acetonkonzentration über den Verlauf der Reaktion gemessen wurde. Insgesamt wurden sieben Proben während jeder Funktionalisierung entnommen und vermessen: 1. Vor dem Start des Spülschritts, 2. Nach dem Spülschritt, 3. Vor der Zugabe des Monomers (nach dem Aufheiz-Schritt), 4-7. Jede volle Stunde nach Monomer-Zugabe.

Die erhaltenen Chromatogramme der resultierenden Anionenaustauscher-Säulen sowie der Verlauf der Acetonkonzentration für die jeweiligen Funktionalisierungen sind in Abbildung 22 dargestellt. Die Säulen AK-P-102 und AK-P-104 wiesen ähnliche Retentionszeiten für die sieben Anionen auf, während die Säulen AK-P-093 und AK-P-103 höhere Retentionszeiten aufwiesen. Für diese beiden Säulen veränderte sich außerdem auch die Selektivität, da Bromid und Nitrat in Richtung von Sulfat zu höheren Retentionszeiten verschoben sind.



**Abbildung 22:** Übersicht über die Chromatogramme von vier Anionenaustauschern, die unter identischen Bedingungen funktionalisiert wurden (links), sowie Verlauf der Acetonkonzentration während der Funktionalisierung der vier Anionenaustauscher (rechts). Für die Säule AK-P-093 wurde keine Probe vor dem Spülschritt entnommen. Die eingezeichnete Linie gibt die theoretisch eingesetzte Konzentration an Aceton an.; Eluent: 7,50 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20  $\mu\text{L}$ ; Standard: 2 ppm  $\text{F}^-$  u.  $\text{Cl}^-$ , 5 ppm  $\text{NO}_2^-$ , 10 ppm  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  u.  $\text{SO}_4^{2-}$  und 20 ppm  $\text{PO}_4^{3-}$ ; Polymer: AK-P-093: LMP-001, AK-P-102-104: KFP-2013-10; Säulen-dimensionen: 4,0x100 mm. Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

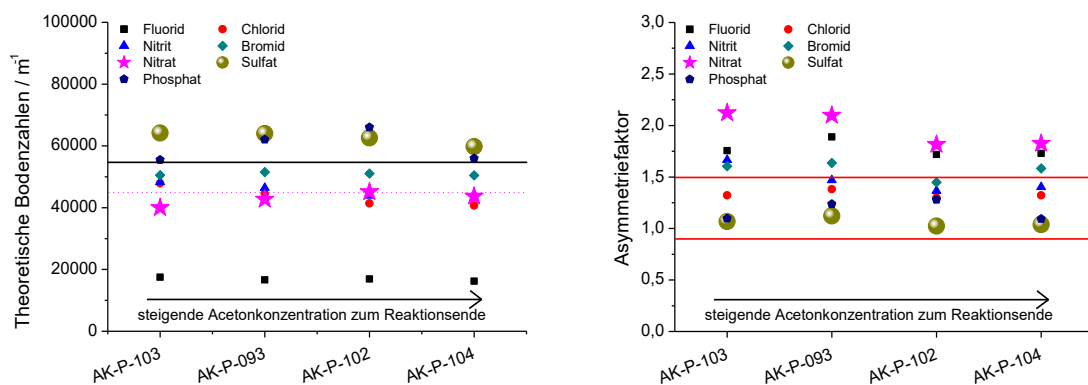
Betrachtet man außerdem den Verlauf der Acetonkonzentration, so fällt sofort auf, dass sich die Acetonkonzentrationen während der Funktionalisierung veränderten und dies je für die vier Funktionalisierungen unterschiedlich vonstattengegangen ist. Die Funktionalisierung der Säule AK-P-104, welche die niedrigsten Retentionszeiten aufwies, zeigte den geringsten Verlust an Aceton während ihrer Funktionalisierung und wies zum Ende hin weiterhin eine Acetonkonzentration von ca. 4% (v/v) auf. Im Vergleich dazu sank die Acetonkonzentration der Reaktionsmischung der Säule AK-P-103 deutlich stärker ab, sodass zum Ende der Reaktion nahezu kein Aceton mehr in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden konnte. Der Acetonverlust begann offensichtlich sobald die Temperatur der Reaktionsmischung erhöht wurde – während des Spülschritts mit Schutzgas blieb sie in allen Fällen konstant.

Es zeigte sich somit ein klarer Zusammenhang zwischen Verlust an Acetonkonzentration und Kapazität der hergestellten Anionenaustauscher. Je mehr Aceton während der Reaktion verloren geht, desto größer wird die Kapazität des erzeugten Anionenaustauschers. Zusätzlich verändert sich auch die Selektivität von Bromid und Nitrat, sodass

## 5 Entwicklung einer reproduzierbaren Methode für die Herstellung pfpfropolymerisierter Anionenaustauscher

beide Signale bei einem stärkeren Verlust an Aceton in Richtung von Sulfat verschoben werden.

Die Bodenzahlen der Säulen liegen für die einzelnen Trennsäulen in einem vergleichbaren Bereich, wie Abbildung 23 entnommen werden kann. Sowohl für Nitrat als auch Sulfat wurden theoretische Bodenzahlen erreicht, die mit kommerziellen Säulen vergleichbar sind. Für die ebenfalls in Abbildung 23 dargestellten Asymmetriefaktoren lässt sich ein deutlicher Unterschied feststellen. Während die Säulen AK-P-103 und AK-P-093, welche viel Aceton verloren haben, Asymmetriefaktoren von 2,1-2,2 für Nitrat aufweisen, liegen diese für die Säulen AK-P-102 und AK-P-104 mit 1,8 deutlich niedriger. Der Verlust an Aceton über die Reaktion verstärkt somit das *tailing* des Nitrat-Signals deutlich.



**Abbildung 23:** Übersicht über die theoretischen Bodenzahlen (links) sowie die Asymmetriefaktoren (rechts) der Säulen, bei deren Herstellung unterschiedliche Acetonkonzentrationen vorlagen. Die horizontalen Linien geben typische Bodenzahlen kommerzieller Säulen für Sulfat (solide) und Nitrat (gestrichelt) an bzw. grenzen den Bereich der Asymmetriefaktoren ein, den kommerzielle Säulen zeigen; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Die Einflüsse der Acetonkonzentration auf die hergestellten Anionenaustauscher erklären damit die oftmals beobachteten höheren Kapazitäten für einzelne Austauscher. Die zuvor bei der automatisierten Reaktionsführung beobachteten Einflüsse auf die Selektivität und den Asymmetriefaktor von Nitrat lassen sich außerdem ebenfalls auf unterschiedliche Acetonkonzentrationen zurückführen. Neben der Kapazität werden also

---

offensichtlich auch weitere Eigenschaften des Anionenaustauschers durch die Konzentration an organischem Lösungsmittel beeinflusst.

### 5.3.2 Kontrolle der Aceton-Konzentration

Um eine reproduzierbare Funktionalisierung zur Herstellung von Anionenaustauschern gewährleisten zu können, musste die Aceton-Konzentration unter Kontrolle gebracht werden, sodass diese sich idealerweise während der gesamten Reaktionszeit nicht weiter verändert. Alternativ könnte ebenfalls eine reproduzierbare Funktionalisierung erreicht werden, wenn der Aceton-Verlust während jeder Reaktion identisch verlaufen würde.

Bisher wurde davon ausgegangen, dass die Aceton-Konzentration im Reaktionsgemisch durch den verwendeten Intensivkühler konstant gehalten werden kann. Der beobachtete Verlust des Aceton zeigte jedoch, dass dies nicht der Fall ist. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen: Einerseits ist es möglich, dass das verlorene Aceton komplett aus dem Reaktor entweicht, andererseits kondensiert im Reaktor und am Kühler Flüssigkeit, die nicht sofort in das Reaktionsgemisch zurücktropft. Dadurch könnte sich ein größerer Teil Aceton an der Reaktorwand und im Kühler befinden, wodurch dieses nicht in das Reaktionsgemisch zurückgelangt.

Der aktuell verwendete Schutzgasstrom könnte dabei für einen Austrag des Aceton aus dem Reaktor sorgen. Der Schutzgasstrom wurde bisher direkt über die Reaktionslösung geleitet, lief durch den Kühler und verließ dann das System durch das Überdruckventil nach Stutz (vgl. Abbildung 24, links). Dieser Schutzgasstrom könnte gasförmiges Aceton mit sich tragen, ein Kondensieren im Kühler negativ beeinflussen und das Aceton aus dem Reaktionsgefäß entfernen. Aus diesem Grund soll der Schutzgasstrom während der Reaktion so angepasst werden, dass dieser nicht weiter direkt über die Reaktionslösung verläuft (vgl. Abbildung 24, rechts). Dadurch soll das Austragen von Aceton verhindert werden, während das Reaktionsgefäß weiterhin unter Schutzgas-Überdruck steht.

## 5 Entwicklung einer reproduzierbaren Methode für die Herstellung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher

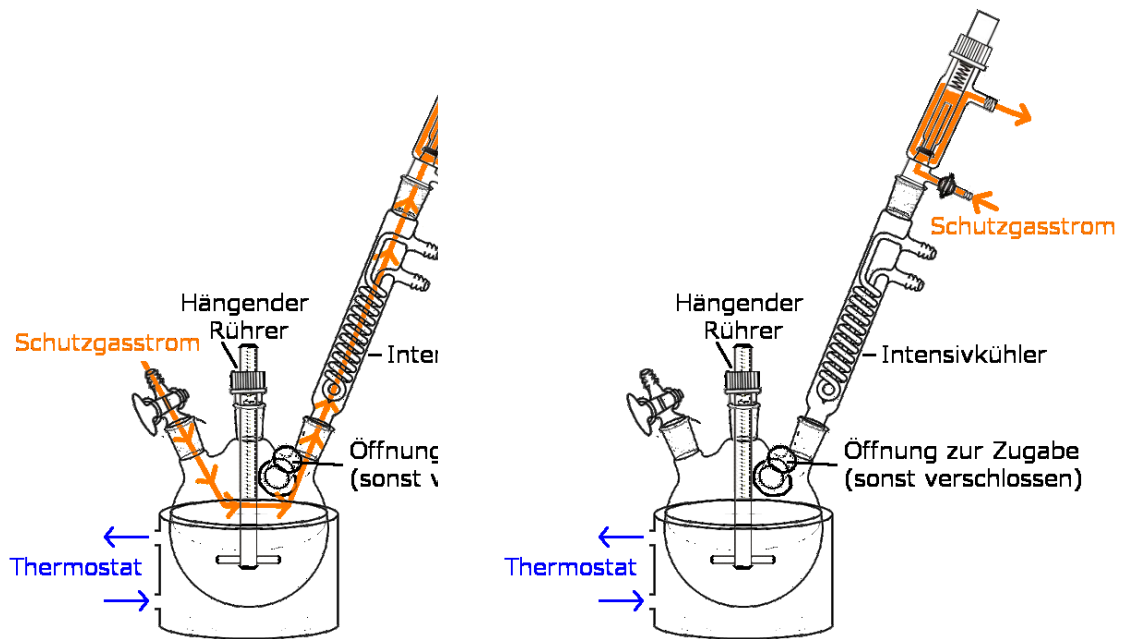


Abbildung 24: Schematischer Aufbau des verwendeten Reaktorsystems mit eingezeichnetem Schutzgasstrom.<sup>[103,104]</sup>

Diese Änderung führte in einigen Fällen zu einer Verbesserung, nicht jedoch in jedem Fall. Da Reaktoren unterschiedlicher Formen verwendet wurden (vgl. Abbildung 25), besaßen diese unterschiedliche Gasvolumina und Glasflächen, in oder auf denen sich das Aceton befinden konnte.

Je größer das Volumen über der Reaktionslösung, desto größer war der beobachtete Verlust an Aceton in der Reaktionslösung. Abbildung 26 zeigt die Chromatogramme und die Verläufe der Aceton-Konzentration während der Funktionalisierung für drei Anionenaustauscher, die in unterschiedlichen Reaktoren unter den gleichen Reaktionsbedingungen funktionalisiert wurden.

Für die Austauscher AK-P-108 und AK-P-109 wurden vergleichbare Kapazitäten und Aceton-Konzentrationen beobachtet. Die verwendeten Reaktoren für diese beiden Austauscher waren sich ähnlich und zeigen auch in den Ergebnissen nur geringe Unterschiede. Der Austauscher AK-P-122 zeigt dagegen deutlich höhere Kapazitäten und damit einhergehend einen deutlich höheren Verlust an Aceton während der Funktionali-

---

sierung. Der hier verwendete Reaktor besaß ein deutlich größeres Volumen, als dies bei den Reaktoren, die für die Funktionalisierung der beiden anderen Anionenaustauscher der Fall war.



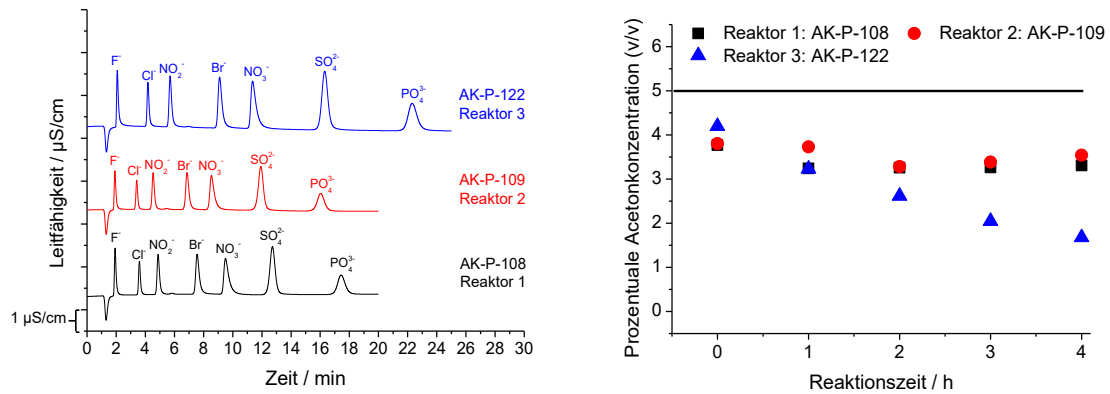
**Abbildung 25: Vergleich der drei verwendeten Reaktorsysteme.**

Die Ergebnisse zeigen, dass beide vermuteten Einflussmöglichkeiten, einerseits das Austragen des Lösungsmittels aus dem Reaktor, andererseits der Verlust in die Gasphase oder an die Reaktorwand, offenbar eine Rolle beim Verlust der Acetonkonzentration spielen. Damit ist die Reaktion mit Aceton als Lösungsmittel jedoch von der Form des Reaktors abhängig und somit wenig flexibel.

Es kann also davon ausgegangen werden, dass aufgrund des geringen Siedepunkts keine zufriedenstellende Kontrolle der Aceton-Konzentration gewährleistet werden kann.



## 5 Entwicklung einer reproduzierbaren Methode für die Herstellung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher



**Abbildung 26:** Übersicht über die Chromatogramme von drei Anionenaustauschern, die in verschiedenen Reaktoren funktionalisiert wurden (links); Eluent: 7,50 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20  $\mu\text{L}$ ; Standard: 2 ppm  $\text{F}^-$  u.  $\text{Cl}^-$ , 5 ppm  $\text{NO}_2^-$ , 10 ppm  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  u.  $\text{SO}_4^{2-}$  und 20 ppm  $\text{PO}_4^{3-}$ ; Polymer: AK-P-108-109: KFP-2013-10, AK-P-122: LMP-002; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Verlauf der Acetonkonzentration während der Funktionalisierung der drei Anionenaustauscher. Die eingezeichnete Linie gibt die theoretisch eingesetzte Konzentration an Aceton an (rechts).

---

## 5.4 Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel

Da unter Verwendung von Aceton als Lösungsmittel nicht gewährleistet werden kann, dass die Konzentration des organischen Lösungsmittels bei jeder Reaktion konstant vorliegt, muss ein anderes Lösungsmittel für die Funktionalisierung verwendet werden. Dieses Lösungsmittel sollte die folgenden Bedingungen erfüllen:

- Hinreichende Mischbarkeit mit Wasser (5 mL Lösungsmittel in 115 mL Wasser)
- Löslichkeit des Radikalstarters Benzoylperoxid
- Benetzbarkeit des Polymers
- Siedepunkt höher als 70 °C

Das Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO) erfüllt alle diese Voraussetzungen und weist zusätzlich eine große strukturelle Ähnlichkeit zu Aceton auf (vgl. Abbildung 27). Mit einem Siedepunkt von 189 °C<sup>[106]</sup> sollte keinerlei Gefahr bestehen, dass DMSO während der Funktionalisierung aus der Reaktionsmischung entweicht.



Abbildung 27: Strukturformeln von Aceton und Dimethylsulfoxid.

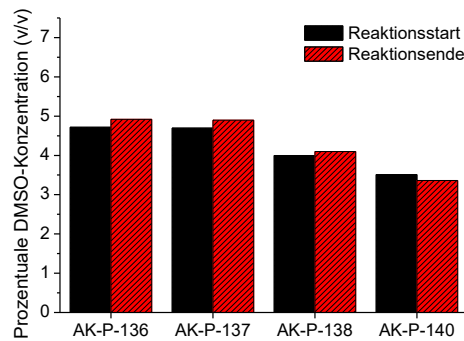
### 5.4.1 Kontrolle der DMSO-Konzentration

Die Herstellung des Anionenaustauschers wurde analog der Funktionalisierung unter Verwendung von Aceton durchgeführt und dabei lediglich Aceton durch DMSO ersetzt. Um festzustellen, ob DMSO während der Reaktion verloren geht, wurden erneut Proben entnommen, mit HPLC vermessen und so geprüft, ob sich die DMSO-Konzentration zum Start und zum Ende der Reaktion unterscheidet.

Abbildung 28 zeigt die gemessenen DMSO-Konzentrationen zum Start und zum Ende von vier verschiedenen Funktionalisierungen. Für die Funktionalisierung der Austau-

## 5 Entwicklung einer reproduzierbaren Methode für die Herstellung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher

scher AK-P-136 und AK-P-137 wurden insgesamt 6 mL (entspricht 5% v/v) DMSO, für die Austauscher AK-P-138 und AK-P-140 dagegen nur 5 mL (entspricht 4,2% v/v) DMSO eingesetzt. Für alle Reaktionen zeigen sich gleichbleibende DMSO-Konzentrationen über die Zeit.



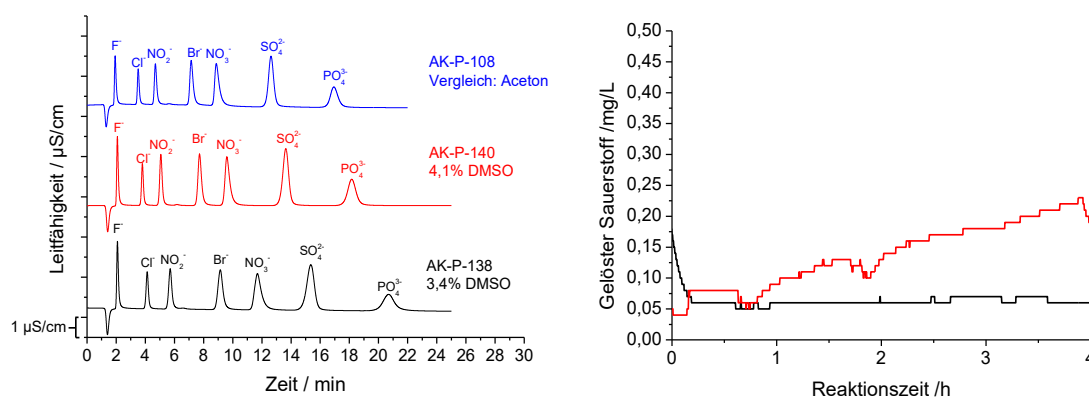
**Abbildung 28:** Übersicht über die prozentuale DMSO-Konzentration (v/v) von vier funktionalisierten Trennsäulen.

Bei den Funktionalisierungen der Austauscher AK-P-136 und AK-P-137 lag eine sehr starke Schaumbildung vor, die dazu führte, dass sich oberhalb des flüssigen Reaktionsgemischs eine feste Schaumlage bildete, die dort verblieb und in der ein Großteil des Polymers vorlag. Die Menge an Polymer in der Schaumlage war so groß, dass die Polymermenge im Reaktionsgemisch nicht mehr ausreichte, um die Austauscher zu packen. Aus diesem Grund wurde für die Funktionalisierung der Austauscher AK-P-138 und AK-P-140 weniger DMSO eingesetzt. Die Schaumbildung lag zwar weiterhin vor, blieb jedoch kontrollierbar, sodass sich der Schaum über die Reaktionszeit hin wieder auflöste und so nur wenig Polymer an der Reaktorwand zurückblieb.

Werden die resultierenden Chromatogramme der Anionenaustauscher AK-P-138 und AK-P-140 mit einem Austauscher, bei dem Aceton als Lösungsmittel verwendet wurde (Abbildung 29), verglichen, so können höhere Kapazitäten bei Verwendung von DMSO als Lösungsmittel beobachtet werden. Obwohl die beiden Anionenaustauscher unter Verwendung von DMSO auf die gleiche Weise hergestellt wurden, besitzen sie unterschiedliche Kapazitäten. Der Austauscher AK-P-140 besitzt eine niedrigere Kapazität,

als der Austauscher AK-P-138, obwohl die DMSO-Konzentration im ersten Fall während der Funktionalisierung niedriger war.

Während der beiden Reaktionen wurde zusätzlich auch die Konzentration an gelöstem Sauerstoff mit einem optischen Sauerstoff-Sensor gemessen. Frühere Arbeiten zeigten bereits, dass die radikalische Funktionalisierung negativ durch Sauerstoff beeinflusst wird und die resultierenden Anionenaustauscher geringere Kapazitäten aufweisen.<sup>[20]</sup> Für den Austauscher AK-P-140 kann über die Reaktionszeit eine Zunahme der Sauerstoff-Konzentration beobachtet werden, was auf eine Undichtigkeit des Reaktors hinweist, durch den Sauerstoff in das Gefäß dringen kann. Dieser Einbruch von Sauerstoff erklärt vermutlich die geringere Kapazität dieses Austauschers im Vergleich zum Austauscher AK-P-138, bei dem die Sauerstoff-Konzentration während der Reaktion konstant verbleibt.



**Abbildung 29:** Übersicht über die Chromatogramme der Anionenaustauscher, bei denen DMSO statt Aceton als Lösungsmittel verwendet wurde im Vergleich zu einer mit Aceton hergestellten Säule (links) sowie Verlauf der Sauerstoff-Konzentration im Reaktionsgemisch für die Funktionalisierungen der Anionenaustauscher AK-P-138 und AK-P-140 (rechts); Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymer: AK-P-108: KFP-2013-10, AK-P-138, AK-P-140: LMP-005; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC;

Beim Vergleich der theoretischen Bodenzahlen und Asymmetriefaktoren der Austauscher, die mit DMSO als Lösungsmittel funktionalisiert wurden, mit den Ergebnissen

## 5 Entwicklung einer reproduzierbaren Methode für die Herstellung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher

bei Verwendung von Aceton können für die Säule AK-P-140 (DMSO) ähnliche theoretische Bodenzahlen und bessere Asymmetriefaktoren beobachtet werden. Für die Säule AK-P-138 (DMSO), die vermutlich aufgrund des Sauerstoff-Einbruchs geringere Kapazitäten aufweist, liegen geringere theoretischen Bodenzahlen vor. Auffallend sind dagegen jedoch die deutlich besseren Asymmetriefaktoren, die bei beiden Materialien für Nitrat bei 1,5 liegen und damit geringer sind, als dies für Aceton der Fall ist.

Weiterhin fiel unter Verwendung von DMSO als Lösungsmittel auf, dass die Schaumbildung während des Spülschritts mit Schutzgas deutlich stärker ausfiel, als dies mit Aceton der Fall war. Der resultierende Schaum verblieb in einigen Fällen als feste Schicht oberhalb der flüssigen Reaktionsmischung, wodurch große Teile des Polymers aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurden.

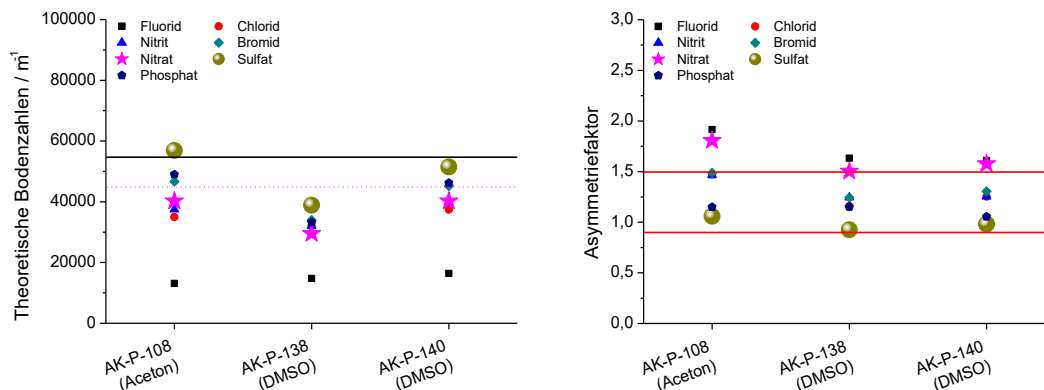
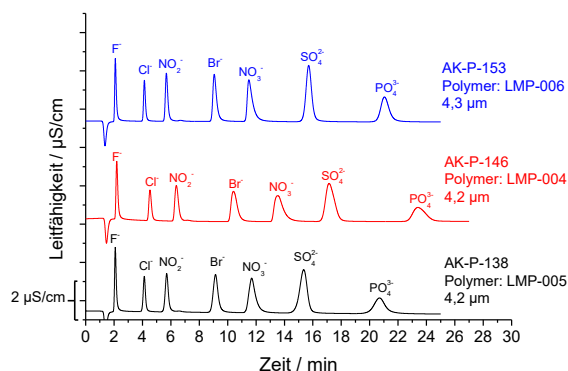


Abbildung 30: Übersicht und Vergleich der theoretischen Bodenzahlen (links) sowie der Asymmetriefaktoren (rechts) der Austauscher, bei denen DMSO als Lösungsmittel verwendet wurde. Die horizontale Linien geben typische Bodenzahlen kommerzieller Säulen für Sulfat (solide, links) und Nitrat (gestrichelt, links) an bzw. grenzen den Bereich der Asymmetriefaktoren ein, den kommerzielle Säulen zeigen (rechts). Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

## 5.4.2 Einfluss von DMSO auf die Eigenschaften der Anionenaustauscher

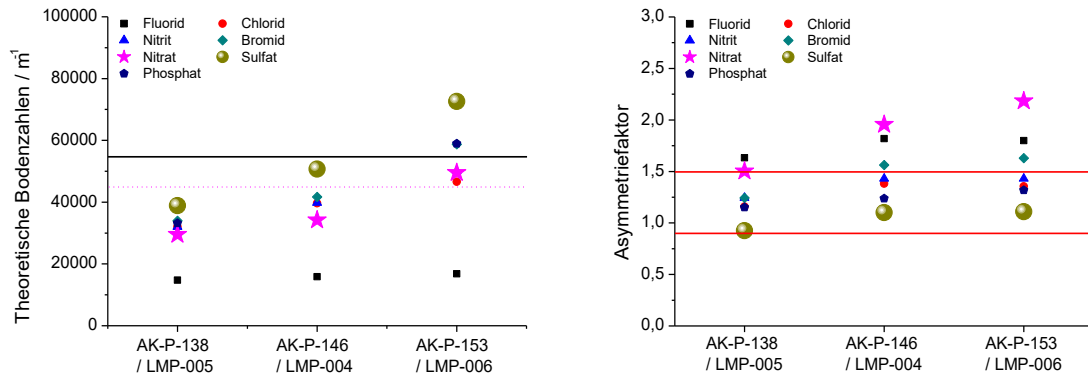
Bei weiteren Funktionalisierungen mit DMSO stellte sich heraus, dass es sich bei den beobachteten niedrigen Asymmetriefaktoren offenbar um einen Effekt des verwendeten Polymers LMP-005 und nicht um den Einfluss von DMSO als Lösungsmittel handelt. Abbildung 31 zeigt beispielhaft die Chromatogramme von drei Anionenaustauschern, die unter denselben Bedingungen mit DMSO als Lösungsmittel funktionalisiert, bei denen jedoch jeweils unterschiedliche Grundpolymere verwendet wurden.

Die Kapazitäten der einzelnen Austauscher unterscheiden sich voneinander, was auf unterschiedlich starke Schaumbildung bei der Funktionalisierung zurückzuführen ist. Für Chlorid liegt die Standardabweichung der Retentionsfaktoren vom Mittelwert bei 4,9%, für Sulfat bei 5,8% und damit in einem akzeptablen aber verbesserbaren Bereich. Die Bodenzahlen und Asymmetriefaktoren (Abbildung 32) unterscheiden sich ebenfalls stark zwischen den Säulen. Während die Säule AK-P-138 lediglich ca. 40.000 theoretische Böden pro Meter aufweist, liegen diese für die Säule AK-P-153 bei über 70.000. Auch die Asymmetriefaktoren unterscheiden sich stark. Statt dem vorher beobachteten Asymmetriefaktor von 1,5 für Nitrat liegt dieser für den Austauscher AK-P-146 bei 1,95, für den Austauscher AK-P-153 sogar bei 2,18. Dabei fällt auf, dass mit steigenden theoretischen Bodenzahlen auch die Asymmetriefaktoren ansteigen.



**Abbildung 31: Übersicht über die Chromatogramme von drei Anionenaustauschern, bei denen DMSO als Lösungsmittel und jeweils unterschiedliche Grundpolymere verwendet wurden; Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.**

## 5 Entwicklung einer reproduzierbaren Methode für die Herstellung pfpolymerisierter Anionenaustauscher



**Abbildung 32:** Übersicht über die theoretischen Bodenzahlen (links) sowie die Asymmetriefaktoren (rechts) der einzelnen Analyten der Anionenaustauscher, zu deren Herstellung DMSO und verschiedene Grundpolymere verwendet wurde. Die horizontalen Linien geben typische Bodenzahlen kommerzieller Säulen für Sulfat (solide, links) und Nitrat (gestrichelt, links) an bzw. grenzen den Bereich der Asymmetriefaktoren ein, den kommerzielle Säulen zeigen (rechts); Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Die deutlich niedrigeren Asymmetriefaktoren von 1,5 für Nitrat konnten auch in späteren Versuchen mit DMSO als Lösungsmittel nicht beobachtet werden und traten somit ausschließlich für das Polymer LMP-005 auf. Austauschermaterialien, die mit DMSO als Lösungsmittel und Benzoylperoxid als Radikalstarter hergestellt wurden, wiesen jedoch immer, wie für den Austauscher AK-P-153, hohe theoretische Bodenzahlen bei schlechten Asymmetriefaktoren für Nitrat auf.

Die Ergebnisse zeigen, dass DMSO als Lösungsmittel zwar das Problem des Lösungsverlustes löst, gleichzeitig allerdings die Schaumbildung beim Durchspülen der Reaktionslösung mit Schutzgas verstärkt. Außerdem sorgt DMSO für sehr hohe Asymmetriefaktoren für Nitrat. Da die Schaumbildung beim Spülschritt mit Schutzgas in keinem Durchgang zu verhindern war, kann nicht ausgeschlossen werden, dass dies die Funktionalisierung und die Eigenschaften der resultierenden Anionenaustauscher beeinflusst. Es musste daher ein Weg gefunden werden, dieses Problem zu umgehen.

---

## 5.5 Variationen des Spülschritts mit Schutzgas

### 5.5.1 Variation der Temperatur während des Spülschritts

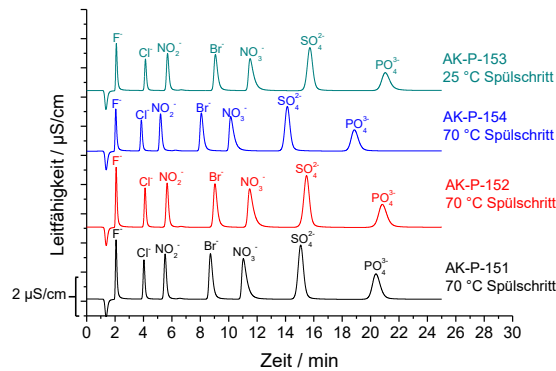
Die Schaumbildung während des Spülschritts unter Verwendung von DMSO als Lösungsmittel machte die durchgeführte Reaktion wenig reproduzierbar. Es wurden daher verschiedene Ansätze verfolgt, die Schaumbildung während des Spülschritts zu unterbinden.

Ein Ansatz stellte die Durchführung des Spülschritts mit Schutzgas bei 70 °C statt bei Raumtemperatur dar. Durch die erhöhte Temperatur sollte die Viskosität der Mischung abnehmen und der Schaum instabiler werden, sodass sich keine störende Schaumschicht mehr bilden kann oder diese sich erneut auflösen lässt. Gleichzeitig muss jedoch beachtet werden, dass die Erhöhung der Temperatur auf 70 °C auch zu einer Bildung von Radikalen aus dem Radikalstarter führt. Damit kann es bereits vor Zugabe des ionischen Monomers zu einer Reaktion zwischen freien Doppelbindungen auf dem Polymer und dem Radikalstarter kommen, sodass weniger Doppelbindungen für die Funktionalisierung zur Verfügung stehen. Dies könnte einen negativen Effekt auf die Herstellung und damit die resultierenden Eigenschaften des Anionenaustauschers besitzen.

Die Chromatogramme von drei Anionenaustauschern, bei denen der Spülschritt bei 70 °C statt bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, sind in Abbildung 33 im Vergleich mit einem Anionenaustauscher, bei welchem der Spülschritt bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, dargestellt. Die Retentionsfaktoren von Chlorid und Sulfat zeigten Standardabweichungen von 5% vom Mittelwert und liegen damit weiterhin im Bereich, der auch im Falle eines Spülschritts bei Raumtemperatur erreicht wurde. Die Kapazitäten unterscheiden sich außerdem nicht von den Kapazitäten, die bei einem Spülschritt bei Raumtemperatur erzielt wurden. Trotzdem wurde auch bei einem Spülschritt bei 70 °C eine Schaumbildung beobachtet, die zwar weniger stark als bei Raumtemperatur auftrat, dennoch unkontrollierbar blieb.



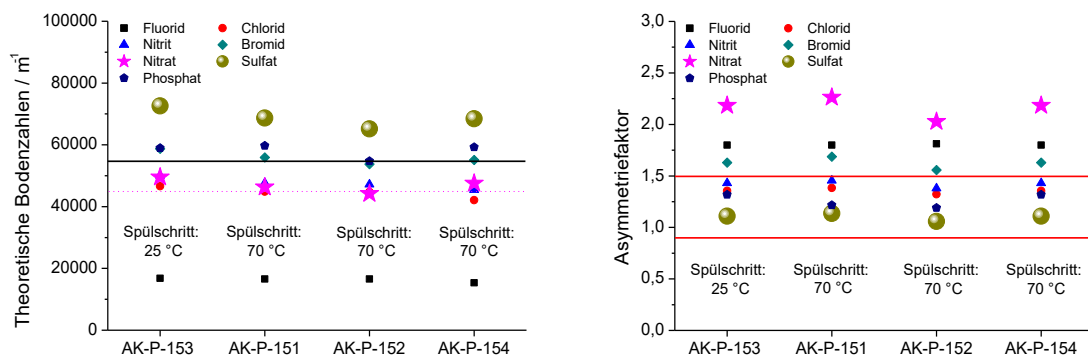
## 5 Entwicklung einer reproduzierbaren Methode für die Herstellung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher



**Abbildung 33:** Übersicht über die Chromatogramme von drei Anionenaustauschern bei deren Herstellung der Spülschritt bei 70 °C durchgeführt wurde im Vergleich zu einem Chromatogramm eines Anionenaustauschers, bei dessen Herstellung der Spülschritt bei Raumtemperatur ablief; Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymer: LMP-006; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Neben ähnlichen Kapazitäten der Anionenaustauscher können auch ähnliche theoretische Bodenzahlen und Asymmetriefaktoren beobachtet werden (vgl. Abbildung 34). Die theoretischen Bodenzahlen von Sulfat liegen zwischen 65.000 und 69.000 Böden pro Meter und damit etwas niedriger, als im Vergleich zur Säule AK-P-153, die etwa 72.5000 Böden pro Meter aufweist. Eine Durchführung des Spülschritts bei 70 °C resultiert in Asymmetriefaktoren zwischen 2,0 und 2,3 für Nitrat. Diese sind ebenfalls vergleichbar mit dem Asymmetriefaktor von Nitrat für den Austauscher AK-P-153 von 2,2.

Die Durchführung des Spülschritts bei 70 °C reduziert die Schaumbildung damit leicht, ohne die Eigenschaften der resultierenden Austauschermaterialien stark zu beeinflussen. Das Problem der Schaumbildung konnte auf diese Weise jedoch nicht gelöst werden.



**Abbildung 34: Übersicht über die theoretischen Bodenzahlen (links) sowie die Asymmetriefaktoren (rechts) der einzelnen Analyten der Anionenaustauscher, bei deren Herstellung der Spülschritt bei 70 °C ablief im Vergleich zu einem Anionenaustauscher mit Spülschritt bei 25 °C. Die horizontalen Linien geben typische Bodenzahlen kommerzieller Säulen für Sulfat (solide, links) und Nitrat (gestrichelt, links) an bzw. grenzen den Bereich der Asymmetriefaktoren ein, den kommerzielle Säulen zeigen (rechts); Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.**

### 5.5.2 Auslassen des Spülschritts

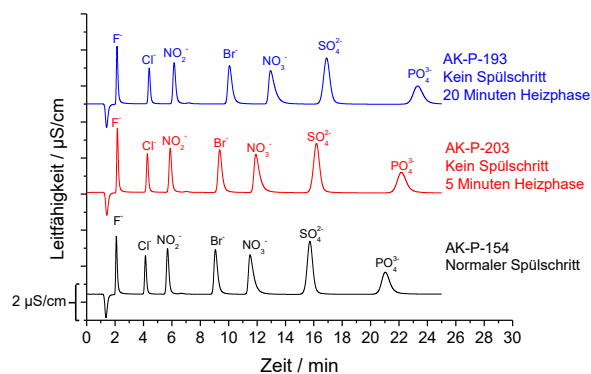
Da die Schaumbildung beim Spülschritt des Reaktionsgemischs mit Schutzgas nicht kontrolliert werden konnte, sollte untersucht werden, ob der Spülschritt für die Reaktion zwingend notwendig ist. Die Löslichkeit von Sauerstoff im Reaktionsgemisch sollte sich durch das Erhöhen der Temperatur bereits stark verringern, sodass die Sauerstoffkonzentration möglicherweise auch ohne einen separaten Spülschritt mit Schutzgas ausreichend abfällt.

Es wurden daher Funktionalisierungen durchgeführt, bei denen der Spülschritt mit Schutzgas ausgelassen wurde. In einem Fall wurde die Aufheizphase von 5 Minuten beibehalten und im anderen Fall auf 20 Minuten verlängert. Die resultierenden Chromatogramme der Anionenaustauscher sind in Abbildung 35 im Vergleich zu dem Chromatogramm eines Austauschers, bei dem der Spülschritt durchgeführt wurde, dargestellt.

Die Kapazitäten der Anionenaustauscher ähneln sich stark, die Standardabweichung der Retentionsfaktoren vom Mittelwert von Sulfat liegt bei lediglich 3%. Die Retentionszei-

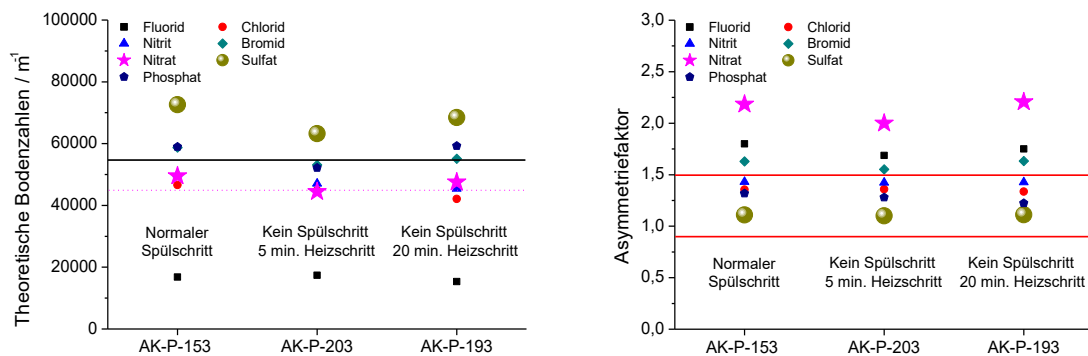
## 5 Entwicklung einer reproduzierbaren Methode für die Herstellung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher

ten der Anionenaustauscher, bei denen kein Spülschritt durchgeführt wurde, liegen im Vergleich etwas höher. Der Spülschritt mit Schutzgas hat also offensichtlich keinen starken Einfluss auf die Funktionalisierung. Die Temperaturerhöhung von 25 °C auf 70 °C über 5 Minuten scheint also bereits auszureichen, um den Sauerstoffgehalt im Reaktionsgemisch hinreichend zu senken. Wäre dies nicht der Fall, müssten die Kapazitäten der beiden Säulen ohne Spülschritt aufgrund des Einflusses von Sauerstoff niedriger liegen, als dies beim Anionenaustauscher der Fall ist, bei dem der Spülschritt verwendet wurde.



**Abbildung 35:** Vergleich der Chromatogramme von Anionenaustauschern, bei denen der Spülschritt ausgelassen wurde und bei denen unterschiedliche Heizphasen verwendet wurden. Zusätzlich ist als Vergleich ein Chromatogramm eines Anionenaustauschers angegeben, bei dem der Spülschritt verwendet; Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20  $\mu\text{L}$ ; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymer: AK-P-153: LMP-006, AK-P-203, AK-P-193: LMP-020; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Auch bei Betrachtung der theoretischen Bodenzahlen und der Asymmetriefaktoren (Abbildung 36) zeigen sich ähnliche Ergebnisse. Die Austauscher AK-P-193 und AK-P-203 besitzen aufgrund des unterschiedlichen Polymers niedrigere theoretische Bodenzahlen. Die Asymmetriefaktoren liegen ebenfalls in vergleichbaren Bereichen und in jedem Fall über 2,0 für Nitrat.



**Abbildung 36: Übersicht über die theoretischen Bodenzahlen (links) sowie die Asymmetriefaktoren (rechts) der einzelnen Analyten der Anionenaustauscher, bei deren Herstellung kein Spülschritt und unterschiedlich lange Heizschritte verwendet wurden im Vergleich zu den Werten bei Verwendung des Spülschritts. Die horizontalen Linien geben typische Bodenzahlen kommerzieller Säulen für Sulfat (solide, links) und Nitrat (gestrichelt, links) an bzw. grenzen den Bereich der Asymmetriefaktoren ein, den kommerzielle Säulen zeigen (rechts). Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.**

Der Spülschritt mit Schutzgas besitzt also keinen Einfluss auf die Herstellung des Anionenaustauschers und kann daher aus der Reaktionsführung entfernt werden. Es zeigt sich außerdem kein Unterschied, wenn der Heizschritt über 5 oder 20 Minuten durchgeführt wird.

Die problematische Schaumbildung durch den Spülschritt mit Schutzgas kann somit auf einfache Weise umgangen werden, ohne negative Effekte auf die resultierenden Anionenaustauscher befürchten zu müssen.

## 5.6 Abschließende Reaktionsführung und Reproduzierbarkeit

Durch das Ersetzen des Lösungsmittels Aceton durch DMSO und das Entfernen des Spülschritts mit Schutzgas vor dem Start der Reaktion konnten die Probleme des Lösungsmittelverlusts und der Schaumbildung unter Kontrolle gebracht werden. Die Reaktionsführung sieht nun also lediglich vor, das Polymer zusammen mit dem Radikalstarter in einem DMSO/Wasser Gemisch (1:24, v/v) zu suspendieren, im Reaktor über 5 Minuten auf 70 °C zu temperieren und im Anschluss sauerstofffreie Monomer-Lösung hinzuzugeben, um die vierstündige Reaktion zu starten (vgl. Abbildung 37).

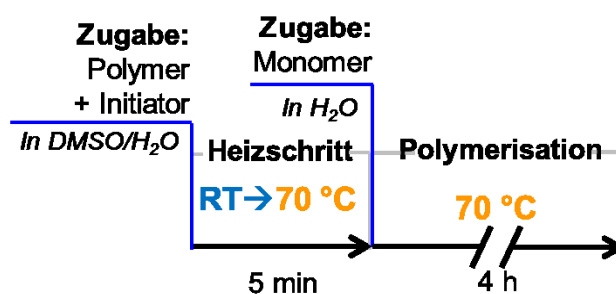
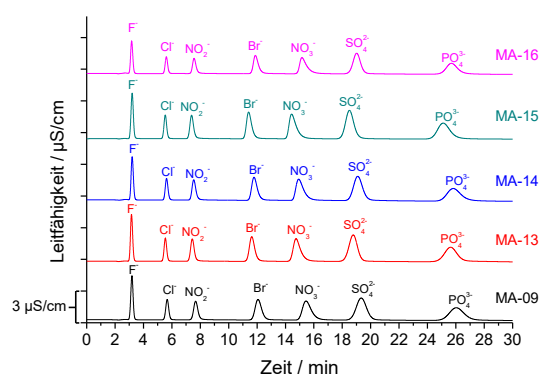


Abbildung 37: Schematische Darstellung der abschließenden Reaktionsführung.

Es wurden außerdem Reproduzierbarkeitsexperimente durchgeführt, um sicherzustellen, dass die Ursachen für die zuvor beobachtete unzureichende Reproduzierbarkeit behoben wurden. MARTIN ARNOLD funktionalisierte in seinem Forschungspraktikum mehrere Anionenaustauscher zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit und Anwendbarkeit der Reaktionsführung. Die Chromatogramme der von ARNOLD hergestellten Anionenaustauscher sind in Abbildung 38 dargestellt. Es ist anzumerken, dass diese Anionenaustauscher an einem anderen System vermessen wurden, als die zuvor gezeigten Säulen. Durch die Verwendung eines Kohlendioxid-suppressors wurde die Grundleitfähigkeit durch den Eluenten stark gesenkt, sodass kein Injektionssignal in den Chromatogrammen sichtbar ist.

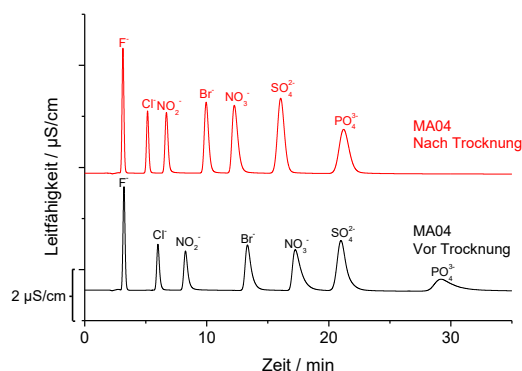
Die Retentionsfaktoren von Chlorid und Sulfat weisen bei den von ARNOLD hergestellten Säulen eine Standardabweichung von 2,4% des Mittelwerts auf und sind mit den zuvor beobachteten Retentionsfaktoren vergleichbar. Bei Verwendung von DMSO statt Aceton als Lösungsmittel konnten keine ungewöhnlichen Abweichungen von Kapazität oder Säuleneigenschaften bei wiederholter Synthese nach der gleichen Vorschrift beobachtet werden. Sofern vergleichbare PS/DVB-Polymere verwendet werden, können Anionenaustauscher mit reproduzierbarer Kapazität und vergleichbaren Austauschereigenschaften hergestellt werden.



**Abbildung 38: Übersicht über die Chromatogramme von Anionenaustauschern von MARTIN ARNOLD, die unter Verwendung der überarbeiteten Reaktionsführung hergestellt wurden; Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymer: LMP-019; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 940 Professional IC mit HC-MSM- und MSM-Suppressor.**

## 6 Stabilität der hergestellten Anionenaustauscher

Bei der Verwendung und Analyse der hergestellten Anionenaustauscher wurde festgestellt, dass Materialien, die als Vorbereitung für die Elementaranalyse getrocknet worden waren und im Anschluss erneut suspendiert, gepackt und gemessen wurden, einen Verlust an Kapazität aufweisen. Abbildung 39 zeigt die Chromatogramme eines Anionenaustauschers vor und nach der Trocknung im Trockenschrank bei 60 °C, wie es für die Vorbereitung von Proben für die Elementaranalyse typisch ist. Die Retentionsfaktoren für Chlorid und Sulfat sanken durch den Trocknungsschritt um ca. 24% bzw. ca. 28%.



**Abbildung 39:** Vergleich der Chromatogramme des selben Anionenaustauschers vor und nach der Trocknung bei 60 °C. Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymer: TW008; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 940 Professional IC, mit MCS-Suppressor.

Um zu klären, ob der Verlust an Kapazität rückgängig gemacht werden kann, oder um die genaue Ursache für den Kapazitätsverlust zu identifizieren, wurden genauere Untersuchungen und Trocknungsversuche der Materialien durchgeführt. Die Daten setzen sich dabei auch aus Daten zweier Forschungspraktika, die von DOMINIC MÄHLER und SELINA SCHNEIDER durchgeführt wurden, zusammen.

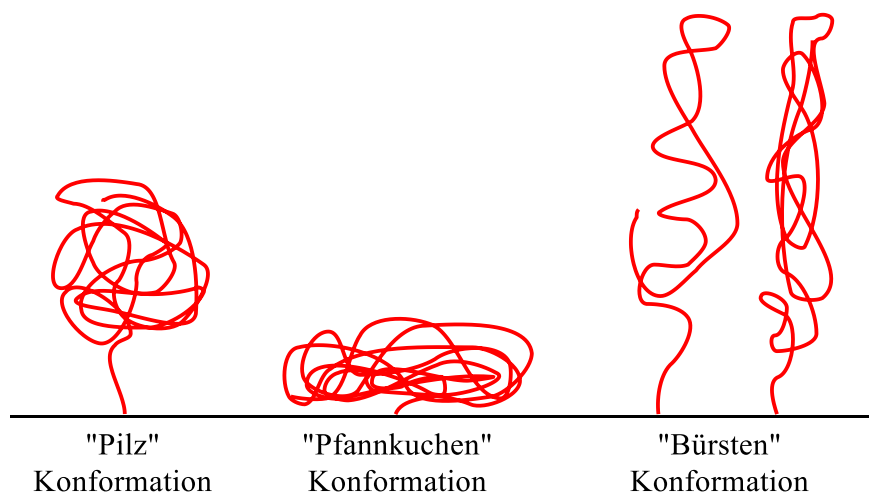
---

## 6.1 Untersuchung der Ursachen für einen Kapazitätsverlust

Bei der Funktionalisierung des Polymers werden Polymerketten auf die Oberfläche des PS/DVB-Trägermaterials gepfropft. Polymerketten, die an eine Oberfläche gebunden sind, können verschiedene Konformationen annehmen, wie erstmals von ALEXANDER und DE GENNES untersucht.<sup>[107–109]</sup> Man unterscheidet dabei zwischen drei möglichen Konformationen (Abbildung 41), deren Auftreten von der *reduced grafting density*  $\Sigma$  (Formel 6.1) abhängt.<sup>[110]</sup>

$$\Sigma = \sigma \cdot \pi \cdot R_g^2 \quad 6.1$$

Diese ist von der relativen Funktionalisierungsdichte  $\sigma$ , die von der Entfernung zweier Ankerstellen der Polymerketten abhängt, und dem Gyrationradius  $R_g$  abhängig.



**Abbildung 40: Übersicht über die möglichen Konformationen von Polymerketten auf einer Oberfläche.**

Bei  $\Sigma < 1$  liegen normalerweise keine Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Ketten vor. Je nach Wechselwirkung von Kette und Oberfläche sowie der Solvation der Ketten im verwendeten Lösungsmittel treten entweder „Pilz“ oder „Pfannkuchen“ Konformationen auf, wobei letztere bei schlechten Lösungsmittel und starken Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Kette auftritt.



Für Werte von  $\Sigma > 1$  tritt dagegen aufgrund abstoßender Wechselwirkungen von benachbarten Ketten miteinander die Ausbildung der „Bürsten“ Konformation auf, wobei erst ab Werten von  $\Sigma > 5$  von „wahren Bürsten“ („*true brushes*“) gesprochen wird.

Nach der Funktionalisierung sollten die gebildeten Austauscherketten in die Lösung hineinragen und solvatisiert vorliegen, sodass die Austauschergruppen der Kette für den Anionenaustausch zur Verfügung stehen. Eine Trocknung und damit eine Entfernung des benetzenden Lösungsmittels könnte dann zu einer Änderung der Konformation, möglicherweise hin zu einer „Pfannkuchen“ Konformation, der Austauscherketten führen. Da kein Lösungsmittel mehr für die Solvataion vorliegt, könnte eine Adsorption der hydrophoben Gruppen der Austauscherkette an das PS/DVB-Polymer stattfinden. Einige der funktionellen Gruppen könnten dann im Inneren einer sich bildenden „Pfannkuchen“ Konformation vorliegen und nicht mehr für den Ionenaustausch zur Verfügung stehen, sodass ein Verlust an Kapazität beobachtet wird. Abbildung 41 zeigt die schematische Darstellung der möglichen Kettenanordnungen.

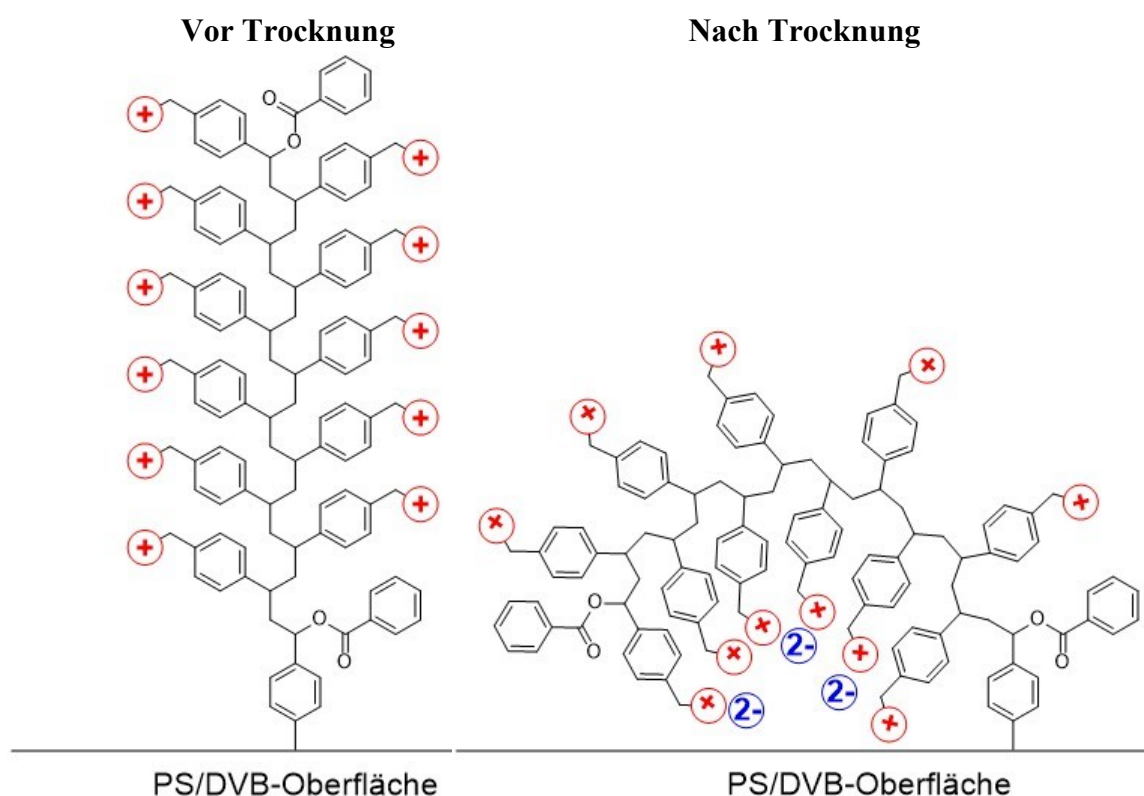


Abbildung 41: Schematische Darstellung der möglichen räumlichen Anordnung einer Austauscherkette vor und nach der Trocknung.

---

Um den Kapazitätsverlust auf Reversibilität zu überprüfen, wurden folgende Ansätze für die Behandlung des Polymers gewählt:

Die Konformation geladener Ketten auf einer Polymeroberfläche lässt sich durch die Ionenstärke im verwendeten Lösungsmittel beeinflussen. Hohe Ionenstärken sorgen für ein Zusammenfallen der Ketten, während niedrige Ionenstärken dafür sorgen sollten, dass sich die Ketten ausstrecken.<sup>[111,112]</sup> Das funktionalisierte Polymer soll daher mit Lösungen verschiedener Ionenstärken behandelt werden.

Da außerdem sowohl in den Ketten, als auch im verwendeten PS/DVB-Grundpolymer Phenylringe vorliegen, ist es denkbar, dass die Ketten bei der Trocknung an das PS/DVB-Polymer über hydrophobe oder  $\pi$ -Wechselwirkungen adsorbieren und durch wässrige Lösungen alleine nicht mehr vom Grundpolymer gelöst werden können. Zur Überprüfung dieses Ansatzes sollen verschiedene organische Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische zur Behandlung von getrocknetem Polymer verwendet werden.

### **6.1.1 Behandlung mit Lösungen unterschiedlicher Ionenstärke**

Liegen die Ketten nach der Trocknung tatsächlich in „Pfannkuchen“ Konformation auf der PS/DVB-Oberfläche vor, so sollten bevorzugt Lösungen mit niedrigen Ionenstärken für eine Änderung der Konformation hin zu stärker ausgestreckten Ketten führen, während höhere Ionenstärken keinen oder möglicherweise den gegenteiligen Effekt besitzen.

Zuvor getrocknete, funktionalisierte Polymere wurden aus diesem Grund nach der Trocknung für mehrere Stunden in Lösungen verschiedener Ionenstärke bei unterschiedlichen Temperaturen gerührt (vgl. Tabelle 5). Das genaue Vorgehen für die Behandlung der verschiedenen Austauschermaterialien ist unter 9.8.2 vermerkt.

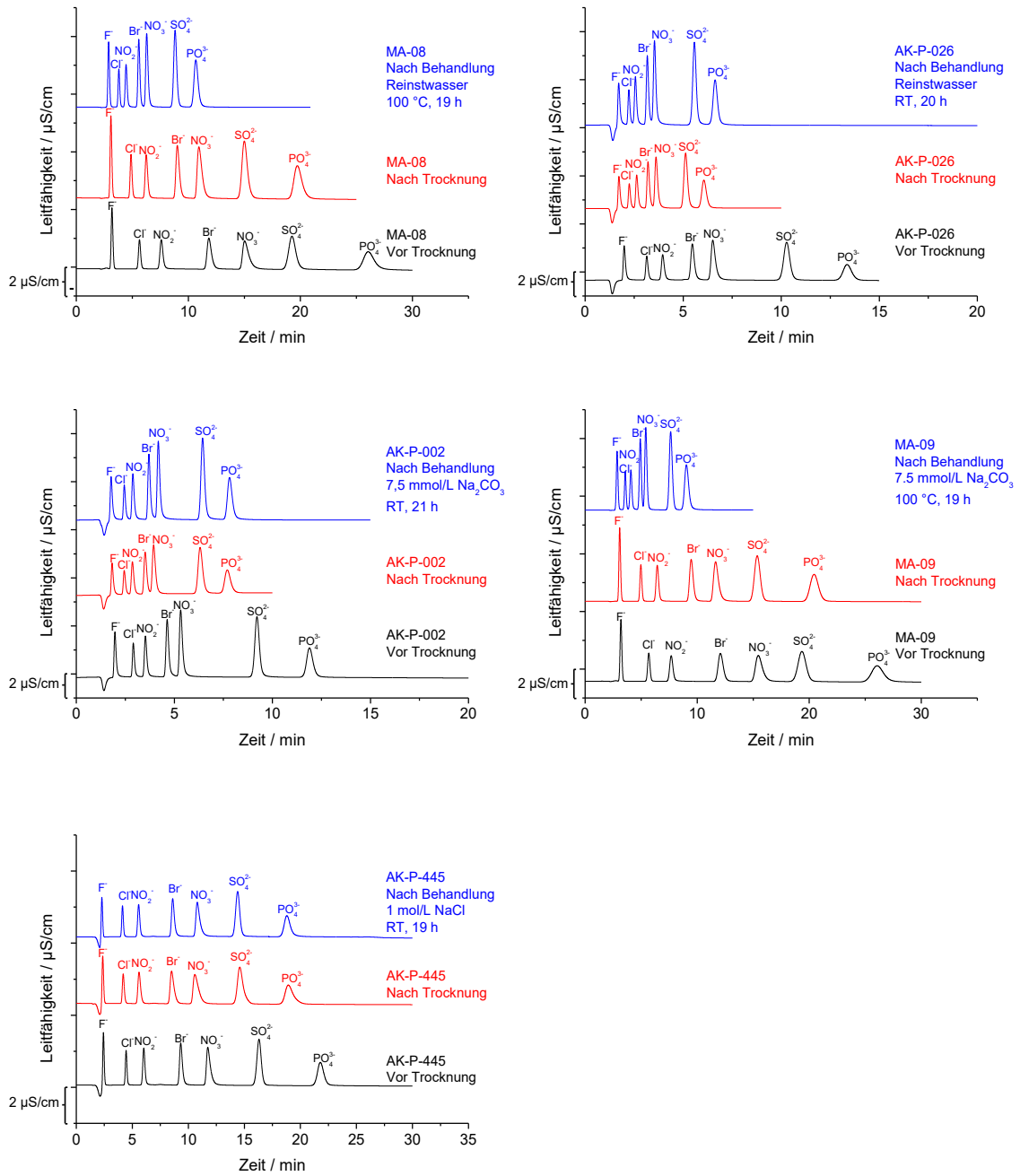
## 6 Stabilität der hergestellten Anionenaustauscher

Tabelle 5: Übersicht über die durchgeführten Behandlungen verschiedener Polymere nach ihrer Trocknung.

Material	Lösung	Temperatur	Behandlungsdauer
MA-08	Reinstwasser	100 °C	19 h
AK-P-026	Reinstwasser	RT	20 h
AK-P-002	7,5 mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	RT	21 h
MA-09	7,5 mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100 °C	19 h
AK-P-445	1 mol/L NaCl	RT	19 h

Die Chromatogramme der verschiedenen Anionenaustauscher vor und nach der Trocknung sowie nach der jeweiligen Behandlung sind in Abbildung 42 dargestellt. Die Chromatogramme wurden teilweise an unterschiedlichen Messsystemen aufgenommen, wodurch besonders Unterschiede der Sichtbarkeit und Position der Totzeitsignale auftreten. Keine der Behandlung der Polymere bei Raumtemperatur sorgte für eine Rückgewinnung oder Veränderung an Kapazität nach der Trocknung. Die Behandlungen bei 100 °C sorgten jedoch für erneute, starke Verluste an Kapazität.

Die Behandlung getrockneter Polymere mit Lösungen verschiedener Ionenstärke sorgt nicht für eine Regeneration der Kapazität. Der Verlust an Kapazität ist entweder nicht auf eine Veränderung der Kettenkonformation zurückzuführen oder die Veränderung der Ionenstärke kann keine erneute Änderung der Konformation bewirken. Auch Behandlungen bei 50 °C und 60 °C zeigten Verluste an Kapazität.



**Abbildung 42: Vergleich der Chromatogramme verschiedener Austauschermaterialien vor und nach ihrer Trocknung sowie nach Behandlungen zur Regeneration der Kapazität; Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymere: Verschieden; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsysteme: Metrohm 940 Professional IC, mit MCS-Suppressor (MA08/MA09), Metrohm 940 Professional IC, ohne MCS-Suppressor (AK-P-445), Metrohm 850 Professional IC (AK-P-002/AK-P-026).**

### 6.1.2 Behandlung mit Anteilen an organischem Lösungsmittel

Nachdem die Kapazität der getrockneten Anionenaustauscher nicht durch eine Veränderung der Ionenstärke zurückgewonnen werden konnte, wurden getrocknete Polymere mit einer Mischung aus Wasser und organischen Lösungsmitteln behandelt. Diese könnten in der Lage sein hydrophobe Wechselwirkungen zwischen Austauscherketten und PS/DVB-Grundmaterial zu stören und den Ketten so zu einer erneuten Konformationsänderung zu verhelfen.

Tabelle 6 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Behandlungen der getrockneten Polymere. Es wurden dabei einerseits organische Lösungsmittel mit Phenylring und andererseits solche ohne Phenylring verwendet. Die Vorschrift der Behandlungen ist unter 9.8.2 beschrieben.

**Tabelle 6: Übersicht über die durchgeführten Behandlungen verschiedener Polymere nach ihrer Trocknung.**

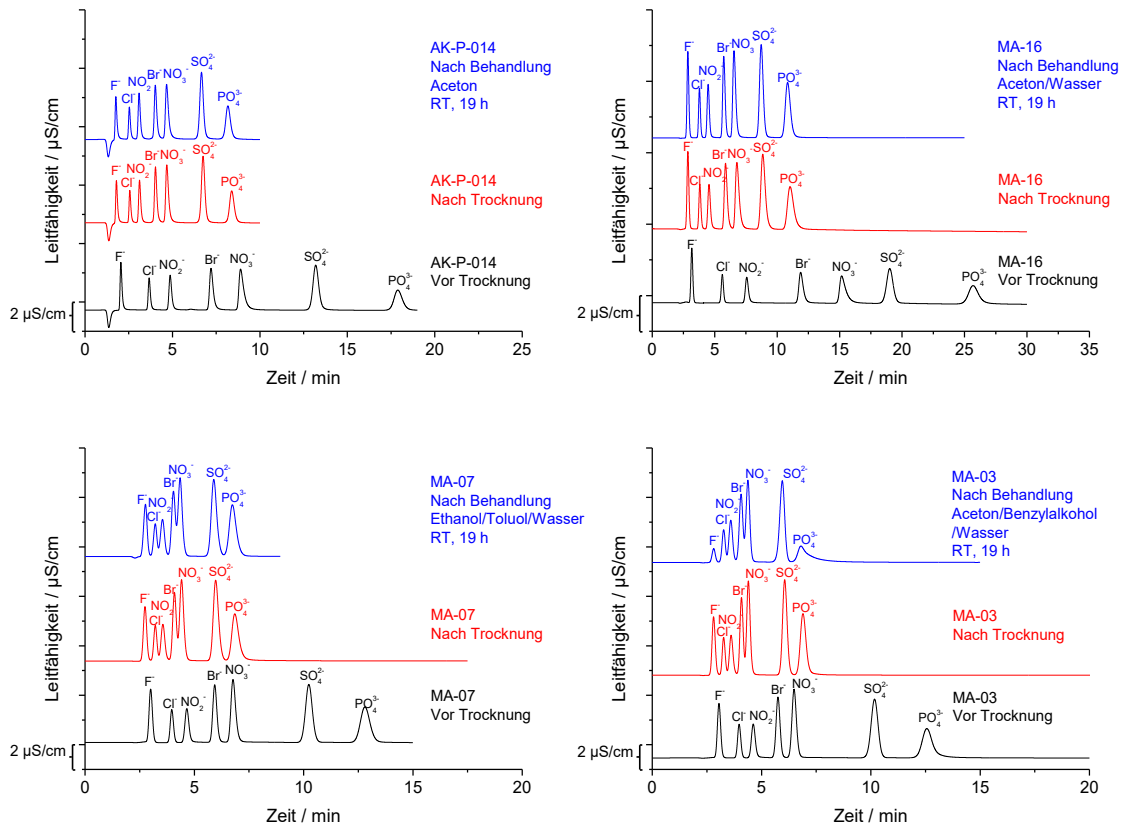
<b>Material</b>	<b>Lösung</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Behandlungsdauer</b>
AK-P-014	Aceton	RT	18 h
MA-16	Aceton/Wasser (1/1)	RT	18 h
MA-07	Ethanol/Toluol/Wasser (3/1/1)	RT	20 h
MA-03	Aceton/Benzylalkohol/Wasser (2/1/1)	RT	20 h

---

Abbildung 43 zeigt die Chromatogramme der entsprechenden Materialien vor und nach ihrer Trocknung sowie nach der entsprechenden Behandlung mit der jeweiligen Lösung. Auch in diesem Fall kann kein Rückgewinn der Kapazität nach einer Behandlung beobachtet werden. Wie allerdings zuvor unter 6.1.1 beobachtet verringert sich auch in diesem Fall die Kapazität bei der Behandlung mit höheren Temperaturen.

Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass der beobachtete Kapazitätsverlust nicht auf eine Veränderung der Kettenkonformation zurückzuführen ist. Stattdessen deuten die Ergebnisse darauf hin, dass erhöhte Temperaturen einen negativen Einfluss auf die Kapazität besitzen. Während der Trocknung im Trockenschrank sowie bei den Behandlungen

gen bei erhöhter Temperatur fanden wahrscheinlich Reaktionen statt, die zu einer Verringerung der Kapazität des Polymers führen.



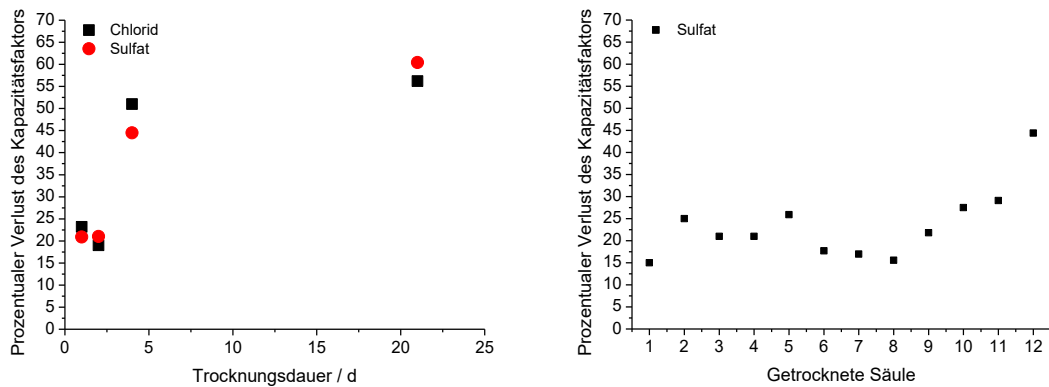
**Abbildung 43: Vergleich der Chromatogramme verschiedener Austauschermaterialien vor und nach der Trocknung, sowie nach ihrer Behandlung in organischen Lösungsmitteln; Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20  $\mu\text{L}$ ; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymere: Verschieden; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsysteme: Metrohm 940 Professional IC, mit MCS-Suppressor (MA03/MA07/MA16), Metrohm 850 Professional IC (AK-P-014).**

### 6.2 Einfluss von Trocknungstemperatur und –dauer

Nach den Ergebnissen unter 6.1 kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem beobachteten Kapazitätsverlust nach der Trocknung um einen irreversiblen Verlust an Kapazität handelt. Gleichzeitig wurde jedoch ein Einfluss der Temperatur erkennbar, da die Austauschermaterialien bei Behandlungen bei 100 °C weiter Kapazität verloren. Um die Stabilität der Austauscher und den Einfluss der Temperatur auf die Trocknung besser abschätzen zu können, wurden verschiedene Trocknungsexperimente durchgeführt, bei denen Temperatur, Trocknungsdauer und Trocknungsart variiert wurden.

#### 6.2.1 Einfluss der Trocknungsdauer bei 60 °C

Sollte es sich bei dem beobachteten Verlust an Kapazität um die Folgen einer chemischen Reaktion handeln, bei der die Austauschergruppen zerstört werden, sollte die Trocknungsdauer einen Einfluss auf den Verlust an Kapazität besitzen. Um den Einfluss des Trocknungsvorgangs genauer zu untersuchen, wurden einerseits unterschiedliche Säulen für 48 Stunden im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet und andererseits die Trocknungsdauer erhöht. Bei der in Abbildung 44 links dargestellten Auftragung des Kapazitätsverlusts gegen die Trocknungsdauer zeigt sich ein erhöhter Kapazitätsverlust mit steigender Trocknungsdauer, der jedoch ein Plateau zu erreichen scheint. Abbildung 44 (rechts) zeigt jedoch auch, dass der Verlust an Kapazität bei gleicher Trocknung (60 °C, 48 h) zwischen 15% und 30% schwankt. In einem Einzelfall trat sogar ein Verlust von etwa 45% der Kapazität auf. Diese Schwankungen könnten auf unterschiedlich feuchtes Polymer beim Start der Trocknung zurückzuführen sein.



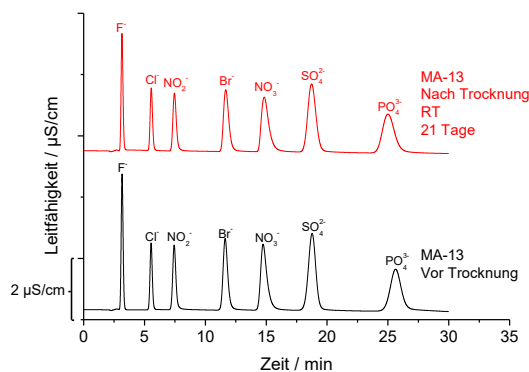
**Abbildung 44:** Auftragung des prozentualen Kapazitätsverlusts gegen die Trocknungsdauer für verschiedene Trennsäulen (links), sowie die Auftragung des prozentualen Kapazitätsverlusts von 12 identisch getrockneten Trennsäulen (rechts).

## 6.2.2 Trocknung bei Raumtemperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf die Trocknung zu untersuchen, wurde funktionalisiertes PS/DVB-Polymer statt über 2 Tage im Trockenschrank nur bei Raumtemperatur getrocknet. Die Trocknung wurde nach der Vorschrift unter 9.8.1 durchgeführt, die Trocknungszeit betrug 21 Tage, bei der das Austauschermaterial offen an der Luft stehen gelassen wurde. Im Anschluss wurde das Material erneut suspendiert, gepackt und vermessen.

Die in Abbildung 45 dargestellten Chromatogramme vor und nach der Trocknung bei Raumtemperatur zeigen keine Unterschiede, die Kapazität wurde durch die Trocknung also nicht beeinflusst. Im Zusammenhang mit den vorherigen Ergebnissen lässt sich daher schlussfolgern, dass die Austauschergruppen offensichtlich bei der Trocknung durch die erhöhte Temperatur in Teilen zerstört werden.

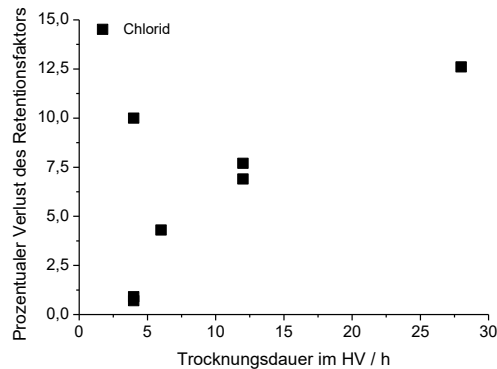




**Abbildung 45:** Vergleich der Chromatogramme eines Austauschermaterials vor und nach seiner Trocknung bei Raumtemperatur; Eluent: 7,50 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20  $\mu\text{L}$ ; Standard: 2 ppm  $\text{F}^-$  u.  $\text{Cl}^-$ , 5 ppm  $\text{NO}_2^-$ , 10 ppm  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  u.  $\text{SO}_4^{2-}$  und 20 ppm  $\text{PO}_4^{3-}$ ; Polymere: Verschieden; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 940 Professional IC, mit MCS-Suppressor.

Sollen getrocknete Materialien nach einer Trocknung wiederverwendet werden können, eignet sich die normale Trocknung bei Raumtemperatur aufgrund ihrer langen Trocknungsdauer jedoch nur bedingt. Eine schnellere Alternative, bei der die Temperatur des Polymers nicht erhöht wird, stellt eine Trocknung im Hochvakuum dar. Für die Trocknung im Hochvakuum wurde das Polymer wie unter 9.8.1 beschrieben vor der Trocknung mit Aceton gewaschen. Um sicherzustellen, dass eine Trocknung im Hochvakuum ebenfalls keinen negativen Einfluss auf die Kapazität der Anionenaustauscher besitzt, wurden auch hier Variationen der Trocknungszeit von 4 bis 28 Stunden durchgeführt.

Abbildung 46 zeigt die Auftragung des prozentualen Verlusts des Retentionsfaktors von Chlorid gegen die Trocknungsdauer. Obwohl die Trocknung im Hochvakuum bei Raumtemperatur stattfand, haben die Austauschermaterialien mit zunehmender Trocknungsdauer Kapazität verloren. Während in zwei von drei Fällen bei einer kurzen Trocknung von 4 Stunden keine Kapazität des Austauschers verloren ging, verringerte sich die Kapazität in einem Fall um knapp 10%. Bei einer Trocknungsdauer von 6 Stunden wurde ein Verlust von ca. 4,5%, bei 12 Stunden von ca. 7,5% festgestellt. Der größte Verlust an Kapazität lag bei einer Trocknungsdauer von 28 Stunden mit ca. 12,5% Verlust an Kapazität.

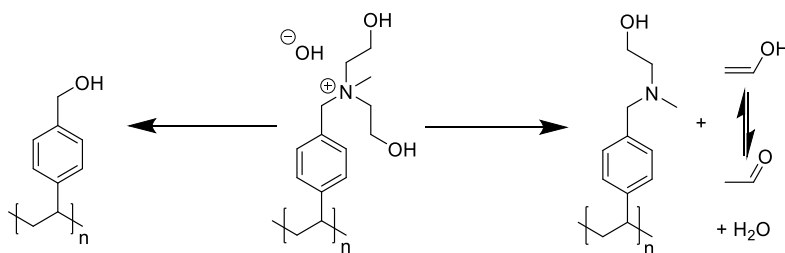


**Abbildung 46: Auftragung des prozentualen Verlusts des Retentionsfaktors von Chlorid gegen die Trocknungsdauer des jeweiligen Austauschermaterials nach der Trocknung bei Raumtemperatur im Hochvakuum.**

Die Temperatur ist also ein möglicher Einflussfaktor für den Verlust an Kapazität während der Trocknung eines Materials, stellt jedoch nicht die einzige mögliche Ursache für einen Kapazitätsverlust dar.

### 6.2.3 Untersuchung der Ursache für den Kapazitätsverlust

Die vorherigen Ergebnisse zeigen, dass sowohl eine erhöhte Temperatur, wie auch die Trocknung des Austauschermaterials im Hochvakuum einen Kapazitätsverlust des Materials zur Folge haben. Außerdem muss es sich bei diesem Kapazitätsverlust um einen irreversiblen Prozess, also eine Reaktion an der Austauscherfunktion, handeln. MOHANTY *et al.* beobachteten bei ähnlichen benzyliischen Ammoniumionen zwei mögliche Reaktionswege im Basischen (vgl. Abbildung 47).<sup>[113]</sup> Einerseits ist eine vollständige Abspaltung der Austauschergruppe möglich, sodass ein tertiäres Amin abgespalten wird. Andererseits ist die Abspaltung eines Substituenten möglich, wenn dieser einen Wasserstoff in Beta-Position trägt. In diesem Fall ist eine Abspaltung ähnlich einer HOFMANN-Eliminierung des Substituenten möglich. Für die verwendeten VB-DEMA-Austauscher sind diese Reaktionen, wie in Abbildung 47 dargestellt, ebenfalls möglich. Es soll daher untersucht werden, ob der beobachtete Kapazitätsverlust wie bei MOHANTY *et al.* beschrieben zustande kommt.



**Abbildung 47: Vereinfachte Darstellung möglicher Reaktionsprodukte der Austauschergruppe.**

Mithilfe der Elementaranalyse der getrockneten Polymere sollte zwischen den beiden Reaktionswegen unterschieden werden können: Wird das gesamte DEMA-Molekül abgespalten, so sollte sich der Gehalt an Stickstoff analog zur verlorenen Kapazität verringern. Bildet sich dagegen ein tertiäres Amin, sollte der Stickstoff-Gehalt sich dagegen kaum verändern. Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die Elementgehalte sowie den Verluste an Kapazität einiger der getrockneten Austauschermaterialien vor und nach dem jeweiligen Trocknungsschritt. Es ist dabei anzumerken, dass für eine Messung des Elementargehalts trockene Proben abgegeben werden mussten.

**Tabelle 7: Übersicht über die Elementgehalte der Austauschermaterialien vor und nach ihrem jeweiligen Trocknungsschritt sowie über die Verluste an Kapazität.**

Material	Art der Trocknung		Elementgehalt in %				Verlust Kapazität
			N	C	H	O	
MA-13	3 w, RT	Vor Trocknung	-	-	-	-	<b>0%</b>
		Nach Trocknung	<b>0,39</b>	39	8,3	4,6	
MA-16	3 w, 60°C	Vor Trocknung	<b>0,39</b>	87	8,4	3,9	<b>58%</b>
		Nach Trocknung	<b>0,34</b>	88	8,4	3,1	
MA-03	48 h, 60 °C	Vor Trocknung	<b>0,17</b>	88	8,2	3,6	<b>14%</b>
		Nach Trocknung	<b>0,18</b>	89	8,4	3,1	
MA-04	48 h, 60 °C	Vor Trocknung	<b>0,42</b>	87	8,3	4,9	<b>26%</b>
		Nach Trocknung	<b>0,42</b>	87	8,4	4,1	
MA-05	48 h, 60 °C	Vor Trocknung	<b>0,27</b>	88	8,2	4,1	<b>21%</b>
		Nach Trocknung	<b>0,28</b>	88	8,3	3,5	
MA-07	48 h, 60 °C	Vor Trocknung	<b>0,18</b>	88	8,2	3,7	<b>21%</b>
		Nach Trocknung	<b>0,19</b>	89	8,4	3,1	

Material	Art der Trocknung		Elementgehalt in %				Verlust Kapazität
			N	C	H	O	
AK-P-190	4 h, RT, HV	Vor Trocknung	<b>0,39</b>	87	8,3	4,3	<b>10%</b>
		Nach Trocknung	<b>0,35</b>	87	8,3	3,7	
AK-P-170	6 h, RT, HV	Vor Trocknung	<b>0,40</b>	87	8,5	4,7	<b>4,4%</b>
		Nach Trocknung	<b>0,38</b>	88	8,4	3,1	
MA-14	12 h, RT, HV	Vor Trocknung	<b>0,38</b>	87	8,4	3,9	<b>5,3%</b>
		Nach Trocknung	<b>0,38</b>	87	8,3	3,7	
AK-P-191	28 h, RT, HV	Vor Trocknung	<b>0,39</b>	87	8,4	4,3	<b>19%</b>
		Nach Trocknung	<b>0,36</b>	88	8,2	3,7	

Es zeigt sich keinerlei Korrelation des Verlusts an Stickstoff mit dem Verlust an Kapazität der jeweiligen Anionenaustauscher, in den meisten Fällen verändert sich der Stickstoff-Gehalt des Materials durch die Trocknung nicht. In den wenigen Fällen, in denen sich die Stickstoff-Gehalte nach der Trocknung von denen vor der Trocknung unterscheiden, liegen die Unterschiede im Bereich der normalen Schwankung der Methode. Bei der Trocknung des Polymers wird also nicht die gesamte DEMA-Gruppe eliminiert, sondern wahrscheinlich stattdessen das quartäre Ammonium-Ion in ein tertiäres Amin umgewandelt.

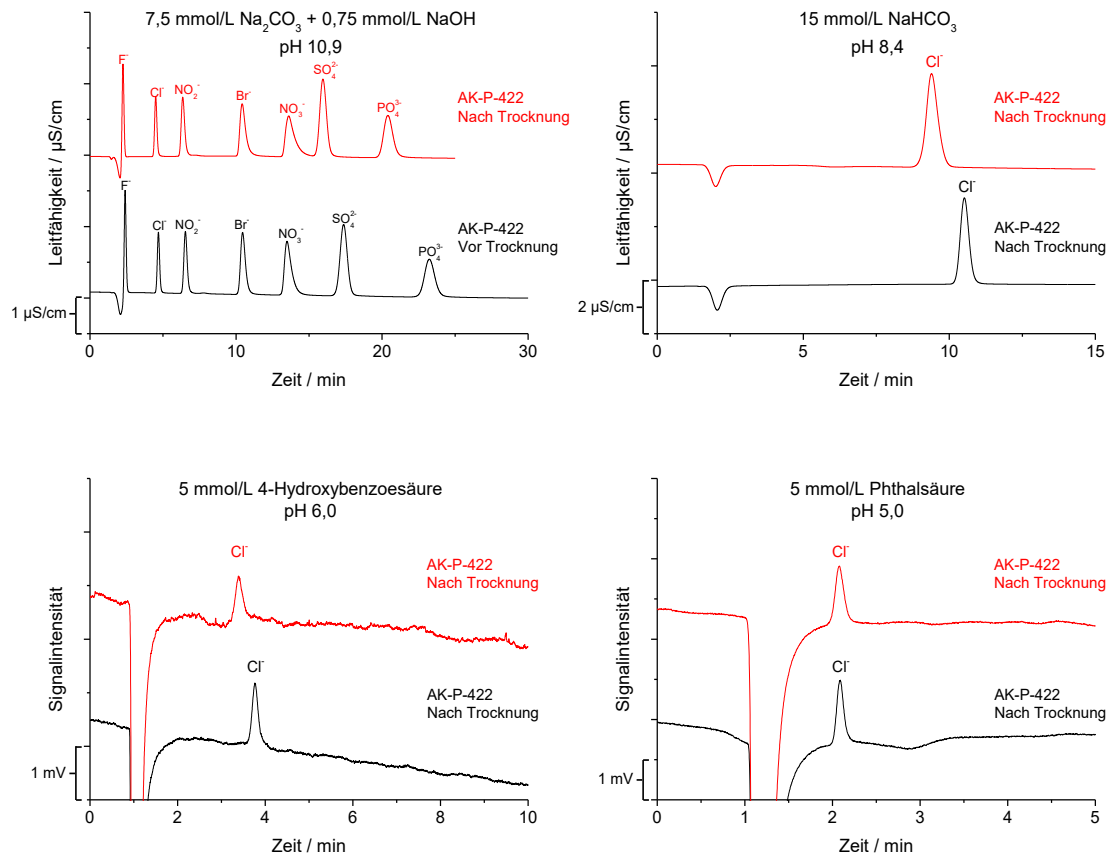
Um diese Vermutung zu bestätigen wurden erneut funktionalisierte Polymere getrocknet und diese vor und nach der Trocknung mit verschiedenen Eluenten mit pH-Werten von 10,9 bis 5,0 vermessen. Die verwendeten Eluenten sind in Tabelle 8 mitsamt des eingestellten pH-Werts aufgelistet. GELMAN *et al.* bestimmten den  $pK_S$ -Wert des Vinylbenzyl-Dimethylamins, das den in diesem Fall vorliegenden Aminen stark ähneln sollte, mit 8,5.<sup>[114]</sup> Da in diesem Fall Sauerstoffhaltige Substituenten an das Amin gebunden sein können, ist von einem niedrigeren  $pK_S$ -Wert auszugehen. Die Verwendung von Eluenten mit pH-Werten von 6,0 und 5,0 sollte ausreichen, um einen großen Teil der tertiären Amine zu protonieren und damit wieder für den Anionenaustausch zur Verfügung zu stellen.

**Tabelle 8: Übersicht über die Eluenten verschiedener pH-Werte, die zur Untersuchung der Austauscher-Eigenschaften getrockneter Polymere verwendet wurden.**

<b>Eluent</b>	<b>pH-Wert</b>
7,5 mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH	10,9
15 mmol/L NaHCO <sub>3</sub>	8,4
5 mmol/L 4-Hydroxybenzoesäure	6,0
5 mmol/L Phthalsäure	5,0

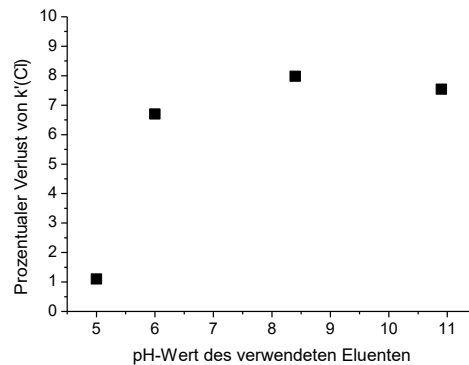
Abbildung 48 zeigt die Chromatogramme eines Austauschermaterials vor und nach seiner Trocknung bei 60 °C für 48 Stunden unter Verwendung der verschiedenen Eluenten. Aufgrund hoher Retentionszeiten für die zweiwertigen Anionen wurden für alle Eluenten bis auf den Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Eluenten lediglich Chlorid-Standards injiziert. Die Messungen unter Verwendung des 4-Hydroxybenzoesäure- und Phthalsäureeluenten fanden ohne Suppression statt. Die Chromatogramme unter Verwendung des Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Eluenten zeigen für diese Säule nur einen ungewöhnlich geringen Verlust an Kapazität. Die Verringerung der Retentionszeit von Chlorid scheint allerdings mit sinkendem pH-Wert des Eluent abzunehmen.

Trägt man die prozentuale Abnahme des Retentionsfaktors von Chlorid gegen den pH-Wert des Eluenten auf (vgl. Abbildung 49), bestätigt sich diese Vermutung zum Teil. Während sowohl im Fall des Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- und NaHCO<sub>3</sub>-Eluenten der Retentionsfaktor nach der Trocknung etwa um 8,0% abgenommen hat, verringerte er sich bei Verwendung des Hydroxybenzoesäure-Eluenten lediglich um ca. 6,5%. Während diese Unterschiede noch sehr gering ausfallen, zeigt sich bei der Verwendung des Eluenten mit Phthalsäure mit nur knapp 1% eine deutlich geringere Abnahme des Retentionsfaktors. Dies bestätigt die Annahme, dass die Ammoniumionen der Austauschergruppen in tertiäre Amine umgewandelt werden.



**Abbildung 48: Übersicht über die Chromatogramme des Austauschermaterials AK-P-422 vor und nach der Trocknung bei Verwendung unterschiedlicher Eluenten mit unterschiedlichen pH-Werten; Eluenten: siehe Abbildung; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymere: Verschieden; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 940 Professional IC, mit MCS-Suppressor.**

Die mit nur knapp 8,0% im Vergleich zu den üblichen 15% bis 30% deutlich schwächere Abnahme der Kapazität des Anionenaustauschers nach der Trocknung ist ungewöhnlich. Das Material lag jedoch im Vergleich zu den vorherigen Untersuchungen bei der Trocknung in einer anderen Form vor: Während die Austauschermaterialien zuvor nach der Messung mit dem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Eluenten mit Wasser gewaschen und im Anschluss getrocknet worden waren, wurde das in diesem Fall verwendete Material nach der Messung mit dem Phthalsäure-Eluenten gewaschen und getrocknet. In den vorherigen Fällen lagen also Carbonat oder Hydrogencarbonat als Gegenionen des Ammonium-Ions vor, während in diesem Fall Phthalsäure-Anionen das Gegenion der Austauscherfunktion bildeten.

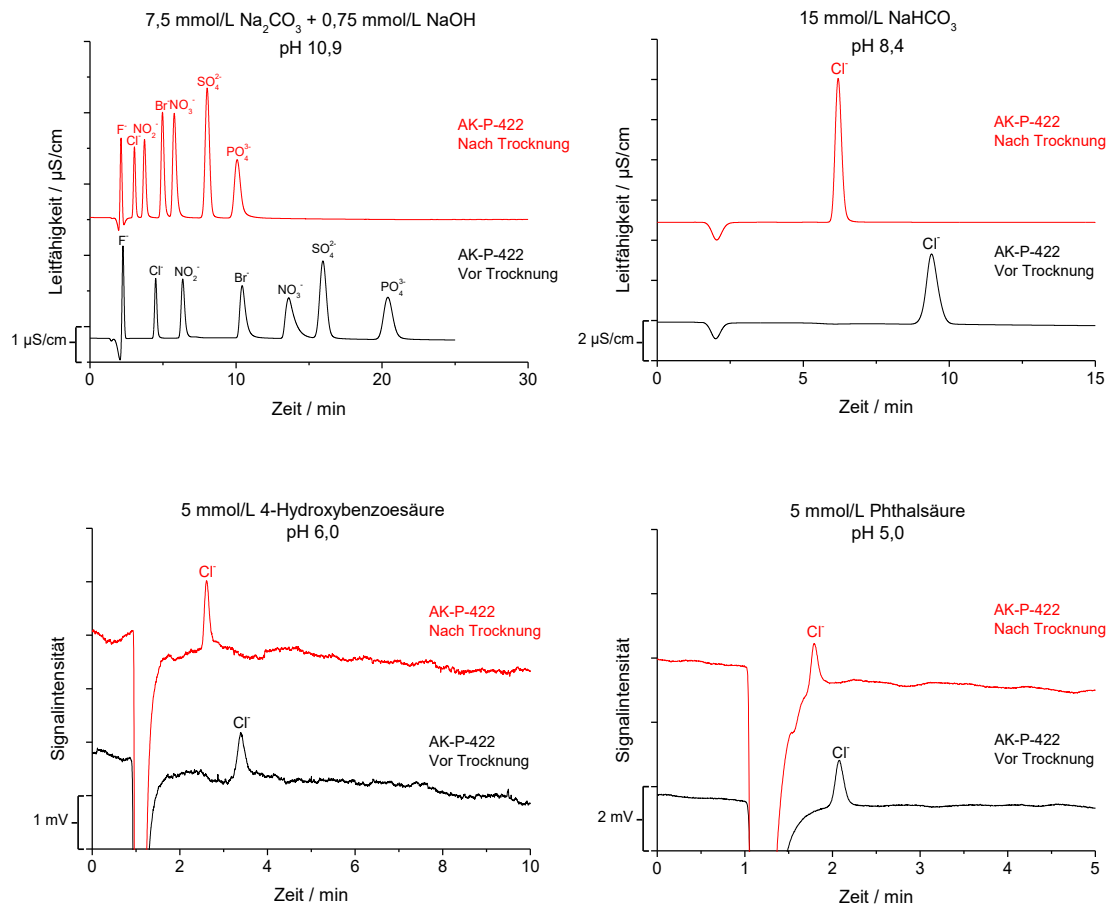


**Abbildung 49:** Auftragung des prozentualen Verlusts des Chlorid-Retentionsfaktors nach der Trocknung gegen den pH-Wert des verwendeten Eluenten.

### 6.2.4 Einfluss des Gegenions auf die Temperaturstabilität

Da die Trocknung eines Austauschermaterials, das zuvor mit einem Phthalsäure-Eluenten gemessen worden war, deutlich geringere Verluste der Kapazität zur Folge hatte, als dies für Materialien nach Messungen in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  der Fall war, soll der Einfluss des Gegenions auf die Stabilität der Austauschergruppen genauer untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden Materialien mit den unter 6.2.3 aufgeführten Eluenten vermessen, das Gegenion der Austauschergruppe gezielt auf Chlorid oder Carbonat getauscht und das Material erneut mit den vier Eluenten gemessen.

Die gezielte Trocknung des Materials bei 60 °C nach einer Spülung auf Carbonat als Gegenion zeigt einen deutlich stärkeren Verlust an Kapazität der Trennsäule (siehe Abbildung 50). Wird auch in diesem Fall die Abnahme des Retentionsfaktors von Chlorid gegen den pH-Wert des eingesetzten Eluenten aufgetragen, ist erneut eine Abhängigkeit vom pH-Wert des Eluenten festzustellen (Abbildung 51). Während bei Verwendung des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Eluenten (pH = 10,9) der Retentionsfaktor nach der Trocknung um ca. 65% abgenommen hat, liegt die Abnahme bei Phthalsäure als Eluent (pH = 5,0) nur bei ca. 25%.



**Abbildung 50: Übersicht über die Chromatogramme des Austauscher-Materials AK-P-422 vor und nach der Trocknung mit  $\text{CO}_3^{2-}$  als Gegenion bei Verwendung der unterschiedlichen. Temperatur:  $45\text{ }^\circ\text{C}$ ; Fluss:  $0,8\text{ mL/min}$ ; Probenvolumen:  $20\text{ }\mu\text{L}$ ; Standard:  $2\text{ ppm F}^-$  u.  $\text{Cl}^-$ ,  $5\text{ ppm NO}_2^-$ ,  $10\text{ ppm Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  u.  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $20\text{ ppm PO}_4^{3-}$ ; Polymere: Verschieden; Säulendimensionen:  $4,0 \times 100\text{ mm}$ ; Messsystem: Metrohm 940 Professional IC, mit MCS-Suppressor.**

Wird ein solcher Anionenaustauscher dagegen mit Salzsäure gespült, dadurch das Gegenion auf Chlorid getauscht und dieser im Anschluss getrocknet, so zeigt sich kein Verlust an Kapazität (vgl. Abbildung 52). Die höheren Retentionszeiten nach der Trocknung sind auf eine dichtere Packung des Materials zurückzuführen, die sich auch anhand einer niedrigeren Elutionszeit für das Totvolumen und einem höheren Staudruck der Trennsäule äußert. Das Totvolumen lag vor der Trocknung bei  $1,52\text{ min}$  und verringerte sich nach der Trocknung des Materials auf  $1,47\text{ min}$ . Gleichzeitig lag der Staudruck nach der Trocknung bei  $9,52\text{ MPa}$  statt den vorher beobachteten  $5,12\text{ MPa}$ . Die



dichtere Packung nach dem Trocknungsprozess konnte für alle Säulenmaterialien beobachtet werden, die zuvor mit HCl behandelt worden waren.

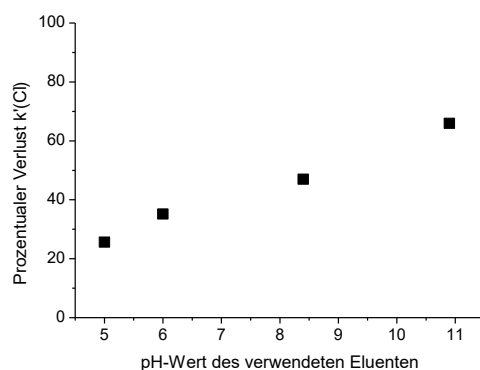


Abbildung 51: Auftragung des prozentualen Verlusts des Cl<sup>-</sup>-Retentionsfaktors nach der Trocknung mit Carbonat als Gegenion gegen den pH-Wert des verwendeten Eluenten.

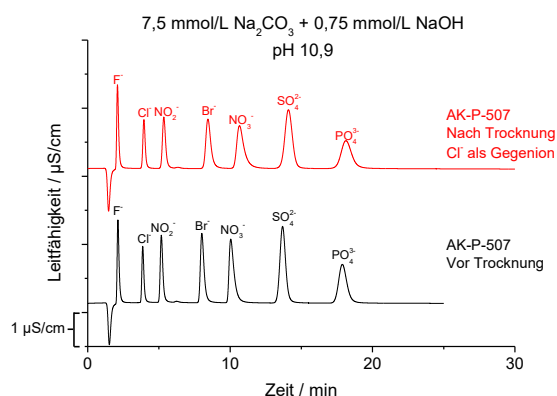


Abbildung 52: Chromatogramme der Trennsäule AK-P-507 vor und nach der Trocknung mit Chlorid als Gegenion; Eluenten: siehe Abbildung; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 μL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymere: Verschieden; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Diese Ergebnisse belegen den deutlichen Einfluss des Gegenions auf die Austauscher während des Trocknungsprozesses. Durch Verwendung von Eluenten mit unterschiedlichen pH-Werten konnte außerdem die Bildung tertiärer Amine bestätigt werden, da zumindest ein Teil der Kapazität durch die Protonierung dieser Amine zurückgewonnen werden konnte. Gleichzeitig belegen die chromatographischen Messungen und die Elementanalytik jedoch auch, dass nicht die gesamte Kapazität zurückgewonnen werden

---

kann. Neben der Bildung tertiärer Amine können Austauscherguppen auch vollständig abgespalten werden.

### 6.2.5 Stabilität unterschiedlicher Austauscherguppen

Die vorherigen Trocknungsversuche wurden jeweils mit Austauschern durchgeführt, für deren Herstellung ein VB-DEMA-Austauscher verwendet wurde. Da in der Ionenchromatographie jedoch auch verschiedene andere quartäre Ammoniumverbindungen für die Funktionalisierung verwendet werden können, soll an dieser Stelle die Stabilität anderer Austauscherguppen untersucht werden. Für die Funktionalisierung wurden Vinylbenzyl-trimethylammonium- (VB-TMA) sowie Vinylbenzyl-*N*-Methylpiperidinium-Austauscher (VB-NMP) verwendet. Abbildung 53 zeigt die Strukturformeln der unterschiedlichen ionischen Monomere.

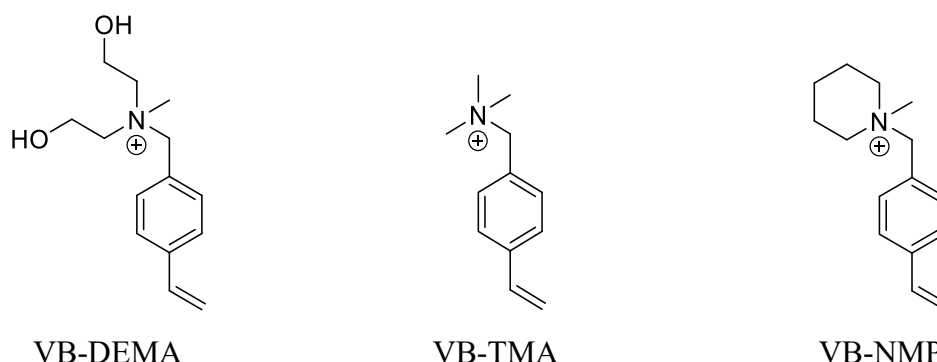


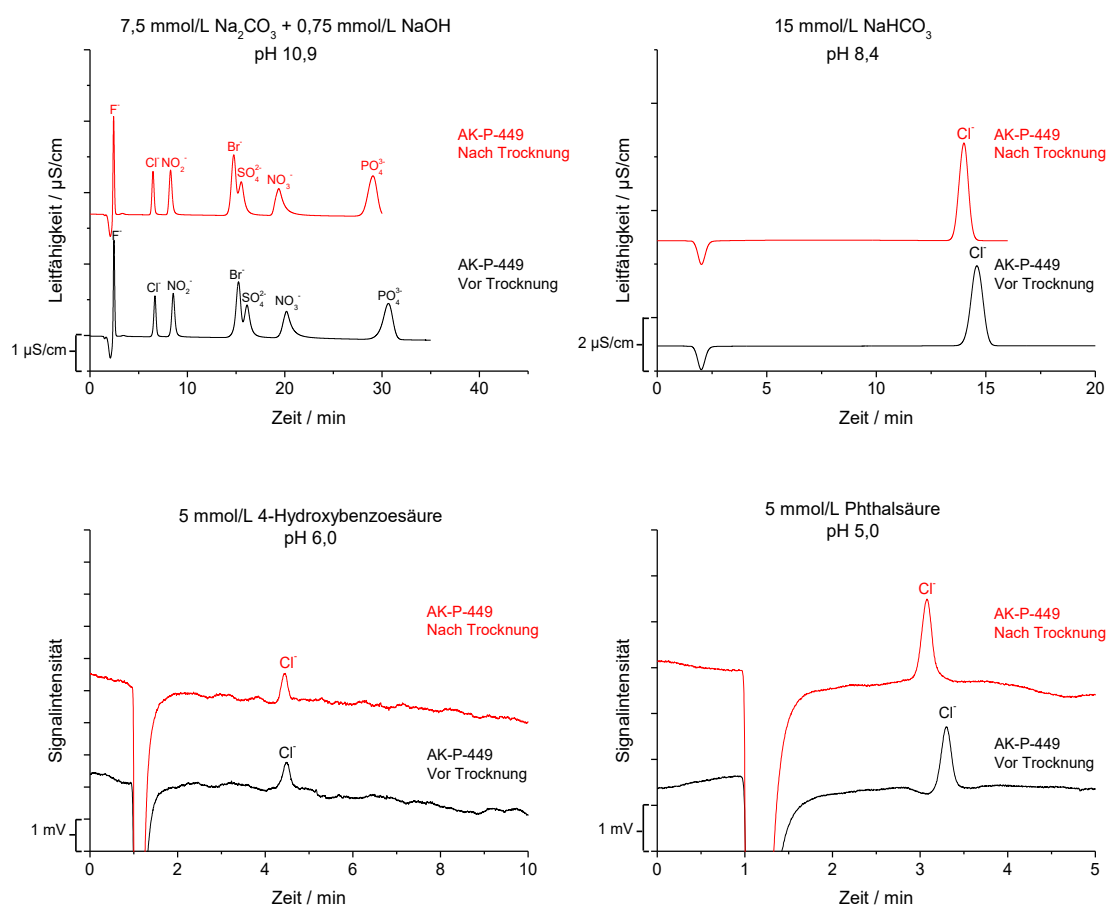
Abbildung 53: Strukturformeln der verwendeten ionischen Monomere.

Zur Untersuchung der Stabilität wurden die mit den verschiedenen Austauscherguppen hergestellten Anionenaustauscher vor der Trocknung mit den verschiedenen Eluenten gemessen, das Gegenion gezielt auf Carbonat getauscht, die Säulen bei 60 °C getrocknet, erneut gepackt und gemessen.

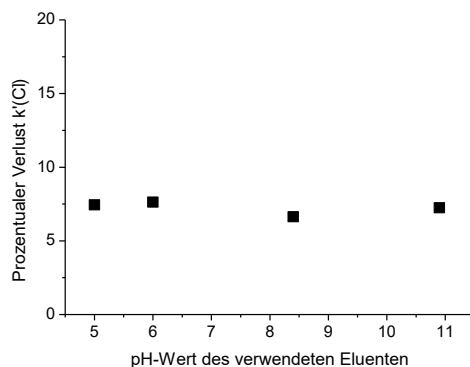
Für die mit VB-TMA hergestellten Austauscher ist eine deutlich geringere Abnahme der Retentionszeiten zu beobachten (vgl. Abbildung 54), als dies bei vergleichbaren Behandlungen von Austauschern der Fall war, die mit VB-DEMA funktionalisiert wurden. Der Verlust der Retentionsfaktoren ist außerdem nicht vom pH-Wert des Eluenten abhängig, sondern liegt in allen vier Fällen bei ca. 7% (vgl. Abbildung 55). Der Kapazi-

## 6 Stabilität der hergestellten Anionenaustauscher

tätsverlust ist also auf die Abspaltung der gesamten funktionellen Gruppe und nicht auf eine Reaktion zu einem tertiären Amin zurückzuführen. Eine Abspaltung eines einzelnen Stickstoff-Substituenten ist hier aufgrund des fehlenden Wasserstoffs in  $\beta$ -Position nicht möglich.



**Abbildung 54: Übersicht über die Chromatogramme des Austauschermaterials AK-P-449 vor und nach der Trocknung mit Carbonat als Gegenion bei Verwendung unterschiedlicher Eluenten mit unterschiedlichen pH-Werten; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20  $\mu\text{L}$ ; Standard: 2 ppm  $\text{F}^-$  u.  $\text{Cl}^-$ , 5 ppm  $\text{NO}_2^-$ , 10 ppm  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  u.  $\text{SO}_4^{2-}$  und 20 ppm  $\text{PO}_4^{3-}$ ; Polymere: Verschieden; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 940 Professional IC, mit MCS-Suppressor.**

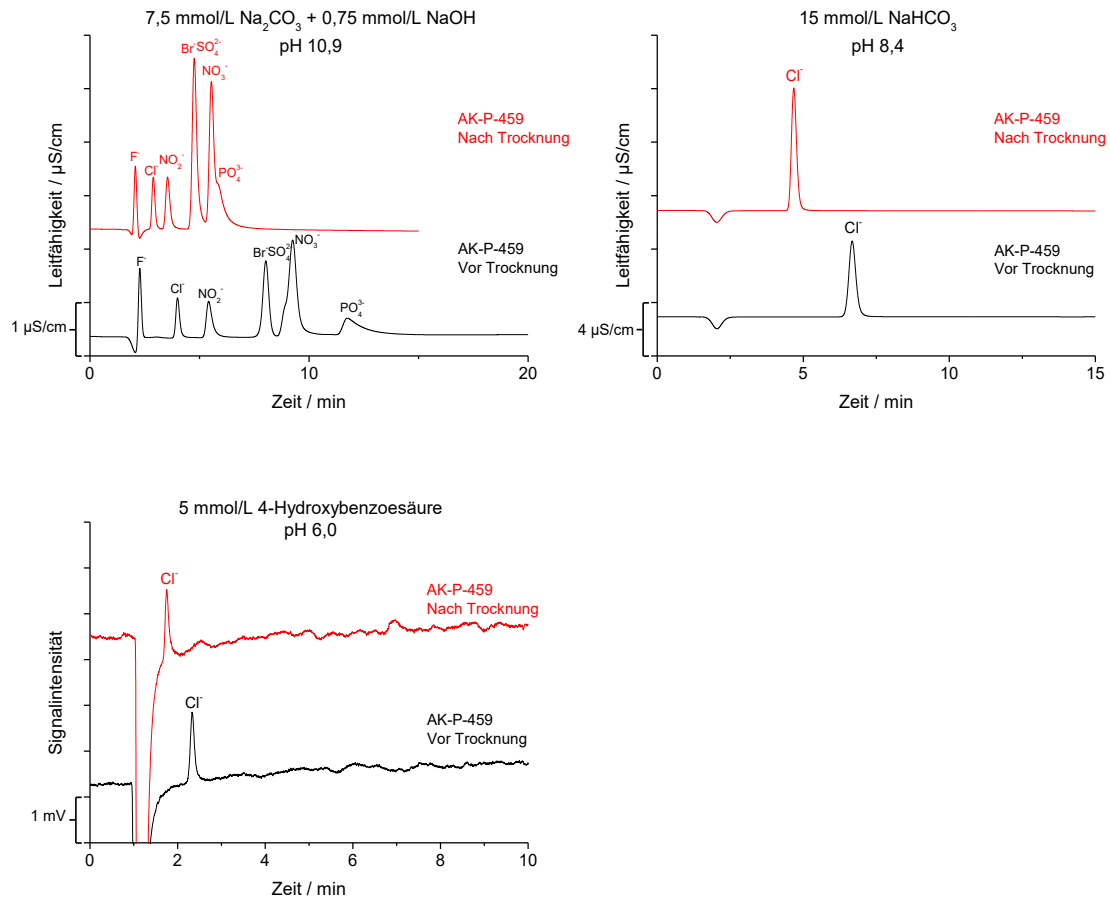


**Abbildung 55: Auftragung des prozentualen Verlusts des Chlorid-Retentionsfaktors nach der Trocknung des mit VB-TMA funktionalisierten PS/DVB mit Carbonat als Gegenion gegen den pH-Wert des verwendeten Eluenten.**

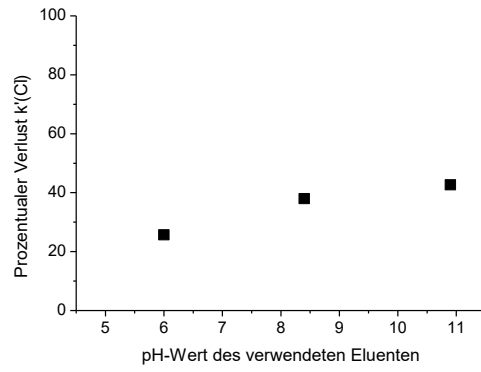
Im Gegensatz dazu kann auch bei dem mit VB-NMP funktionalisierten Polymer ein deutlicher Rückgang der Kapazität nach der Trocknung beobachtet werden, der jedoch erneut vom pH-Wert abhängig ist (vgl. Abbildung 56 und Abbildung 57). Bei Verwendung des Phthalsäure-Eluenten lag eine zu geringe Retentionszeit für Chlorid vor, weshalb diese Daten nicht angegeben sind.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Stabilität der Austauscher sowohl vom jeweiligen Gegenion als auch von der Austauschergruppe abhängig ist. Bei Vorhandensein eines Gegenions, das beim Trocknungsvorgang eine basische Umgebung der Austauschergruppe zur Folge hat, kann ein Substituent des Ammonium-Ions abgespalten und so ein tertiäres Amin gebildet werden. Alternativ ist jedoch auch die Abspaltung der gesamten Austauschergruppe möglich. Die Bildung eines tertiärenamins trat in den hier beobachteten Fällen jedoch in stärkerem Ausmaß auf. Die Abspaltung der gesamten Austauschergruppe verläuft also deutlich langsamer. Aus diesem Grund besitzen die Substituenten des Ammoniumions einen großen Einfluss auf die Stabilität. Sind HOFMANN-Eliminierungen möglich, fällt der Kapazitätsverlust deutlich stärker aus.

## 6 Stabilität der hergestellten Anionenaustauscher



**Abbildung 56: Übersicht über die Chromatogramme des Austauschermaterials AK-P-459 vor und nach der Trocknung mit Carbonat als Gegenion bei Verwendung unterschiedlicher Eluenten mit unterschiedlichen pH-Werten; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20  $\mu\text{L}$ ; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymere: Verschieden; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 940 Professional IC, mit MCS-Suppressor.**



**Abbildung 57: Auftragung des prozentualen Verlusts des Chlorid-Retentionsfaktors nach der Trocknung des mit VB-NMP funktionalisierten PS/DVB mit Carbonat als Gegenion gegen den pH-Wert des verwendeten Eluenten.**

## 7 Untersuchung des Reaktionsmechanismus

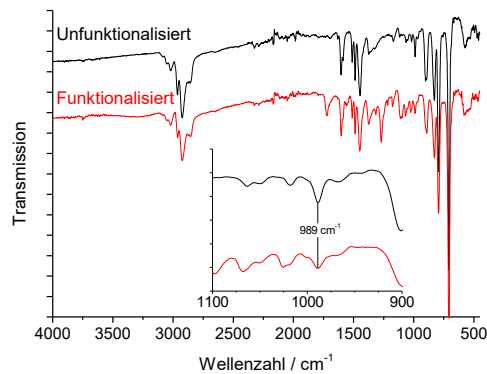
Der Mechanismus der verwendeten Pfropfpolymerisation wurde bereits in vorhergehenden Arbeiten<sup>[17,18,20,21,100]</sup> untersucht und der Fokus dabei auf die Unterscheidung von *grafting-onto*-, *grafting-from*- und *grafting-through*-Mechanismus (vgl. 4.2), sowie auf den Einfluss der Homopolymerisation gelegt. Der *grafting-through*-Mechanismus konnte zwar ausgeschlossen werden,<sup>[18]</sup> eine Unterscheidung von *grafting-from*- und *grafting-onto*-Mechanismus war jedoch nicht möglich. Desweiteren wurden Einflüsse verschiedener Reaktionsparameter auf die chromatographischen Eigenschaften Anionenaustauscher untersucht. In diesen Arbeiten fand jedoch keine Betrachtung der Strukturen an der Oberfläche der funktionellen Partikel statt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass neben *grafting-through*- und *grafting-onto*-Mechanismus noch weitere Reaktionen ablaufen und so die Oberfläche des Partikels weiter verändert wird.

In diesem Abschnitt sollen daher weitere Informationen über die hergestellten Austauscher gewonnen werden. Von besonderem Interesse sind dabei die Elementgehalte sowie die Anzahl der vinylischen Doppelbindungen vor und nach der Funktionalisierung. Mithilfe dieser Daten können weitere Informationen über die Reaktion gewonnen und beispielsweise die mittlere Kettenlänge der hergestellten Austauscher ermittelt werden. So können möglicherweise chromatographische Eigenschaften mit den chemischen Eigenschaften der Partikel verbunden werden, wodurch die gezielte Herstellung von Anionenaustauschern mit spezifischen Eigenschaften ermöglicht werden könnte.

Die Anzahl umgesetzter vinylischer Doppelbindungen lässt sich durch die Analyse des Polymers mittels FT-IR bestimmen, indem das für die vinylischen Doppelbindungen charakteristische Signal bei  $989\text{ cm}^{-1}$  des funktionalisierten Polymers mit dem Signal des unfunktionalisierten Polymers verglichen wird.<sup>[115]</sup> Nach LAMBERT-BEER kann über die Extinktion der Anteil umgesetzter Doppelbindungen nach der Funktionalisierung berechnet werden. Abbildung 58 zeigt beispielhaft die IR-Spektren des unfunktionalisierten PS/DVB LMP-075 sowie selbiges Polymer nach der Funktionalisierung. In der Vergrößerung des Bereichs von  $1100$  bis  $900\text{ cm}^{-1}$  ist nach der Funktionalisierung eine Abnahme des Signals der vinylischen Doppelbindung sichtbar.

Der Prozentsatz umgesetzter Doppelbindungen  $DB\%$  lässt sich nach Formel 7.1 berechnen:

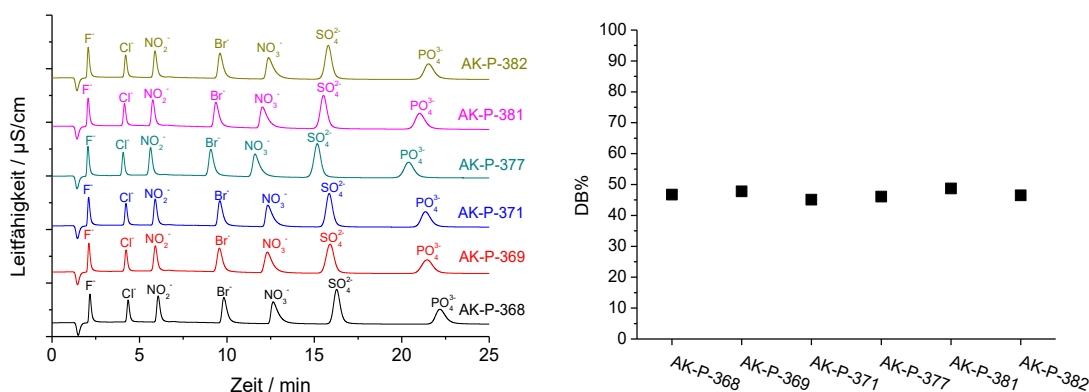
$$DB\% = \left( 1 - \frac{\log\left(\frac{T_{0,\text{funktionalisiert}}}{T_{\text{funktionalisiert}}}\right)}{\log\left(\frac{T_{0,\text{unfunktionalisiert}}}{T_{\text{unfunktionalisiert}}}\right)} \right) \cdot 100 \quad 7.1$$



**Abbildung 58:** IR-Spektren des unfunktionalisierten und funktionalisierten PS/DVB-Materials LMP-075 sowie die Vergrößerung im Bereich von 1100 bis 900  $\text{cm}^{-1}$ .

Wird eine Funktionalisierung wiederholt unter denselben Bedingungen durchgeführt, so werden Trennsäulen mit vergleichbaren Kapazitäten, Trenneigenschaften und mit vergleichbaren Werten für  $DB\%$  erzeugt (vgl. Abbildung 59). Die IR-Spektrometrie lässt sich daher für die Analyse der vinylischen Doppelbindungen auf dem Polymer verwenden und kann herangezogen werden, um weitere Informationen über den Reaktionsmechanismus zu erlangen.





**Abbildung 59:** Übersicht über die Chromatogramme (links) und die umgesetzte Menge an Doppelbindungen (rechts) für mehrere verschiedene Anionenaustauscher, die unter den selben Reaktionsbedingungen hergestellt worden sind. Eluent: ,50 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,75 mmol/L  $\text{NaOH}$ ; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20  $\mu\text{L}$ ; Standard: 2 ppm  $\text{F}^-$  u.  $\text{Cl}^-$ , 5 ppm  $\text{NO}_2^-$ , 10 ppm  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  u.  $\text{SO}_4^{2-}$  und 20 ppm  $\text{PO}_4^{3-}$ ; Polymer: TW008; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

## 7.1 Unterscheidung zwischen *grafting-from-* und *grafting-onto-*Mechanismus

THEIS postulierte in ihrer Dissertation einen starken Einfluss der Hydrophilie des verwendeten Radikalstarters auf den ablaufenden Mechanismus (vgl. 4.2).<sup>[18]</sup> Hydrophile Radikalstarter sollten hauptsächlich den *grafting-onto*-Mechanismus einleiten, da diese keine Reaktion mit der hydrophoben Polymeroberfläche eingehen sollten. Stattdessen befinden sie sich in Lösung, die hauptsächlich aus Wasser besteht und in der sich auch das ionische Monomer gelöst befindet. Die Bildung von radikalischen ionischen Monomeren in freier Lösung im Zuge des *grafting-onto*-Mechanismus kann außerdem statt einer Funktionalisierung des Polymers auch die Homopolymerisation in freier Lösung zur Folge haben. Deshalb sollten statt hydrophiler Radikalstarter hydrophobere Moleküle zum Einsatz kommen, welche eine niedrige Affinität zur freien Lösung, dafür jedoch eine hohe Affinität zur hydrophoben Polymeroberfläche aufweisen. Dadurch sollte der *grafting-from*-Mechanismus bevorzugt und die Homopolymerisation unterdrückt werden.

---

An dieser Stelle sollen die Postulate von THEIS geprüft werden und genaue Informationen über den Mechanismus der Funktionalisierung gesammelt werden. Zu diesem Zweck muss eine Möglichkeit bestehen, zwischen *grafting-from*- und *grafting-onto*-Mechanismus zu unterscheiden. Diese Unterscheidung kann durch Betrachtung der Doppelbindungen auf dem Polymer vor und nach der Funktionalisierung bei der Variation der eingesetzten Konzentration an ionischem Monomer erfolgen, während alle anderen Reaktionsbedingungen gleich belassen werden.

Im Fall eines *grafting-from*-Mechanismus sollte die Anzahl an umgesetzten Doppelbindungen ausschließlich von der eingesetzten Konzentration des Radikalstarters abhängen, da nur dieser eine Reaktion mit den vinylischen Doppelbindungen des PS/DVB eingeht. Außerdem reagiert der Radikalstarter in diesem Fall nur mit den vinylischen Doppelbindungen des PS/DVB-Polymers und erzeugt keine Monomer-Radikale. Die Menge an umgesetzten Doppelbindungen sollte sich durch die Variation der Konzentration an Monomer nicht beeinflussen lassen.

Für den *grafting-onto*-Mechanismus kann stattdessen eine Abhängigkeit der umgesetzten Doppelbindungen von der Konzentration des Monomers erwartet werden. In diesem Fall müssen Monomer-Radikale durch eine Reaktion von Radikalstarter-Radikal und Monomer gebildet werden. Die Anzahl gebildeter Monomer-Radikale hängt somit auch von der Menge an eingesetztem Monomer ab. Unter *grafting-onto*-Bedingungen reagiert der Radikalstarter nicht mit den vinylischen Doppelbindungen des PS/DVB, sondern ausschließlich mit den gebildeten Monomer-Radikalen.

Im Folgenden soll überprüft werden, ob der von THEIS postulierte Einfluss des Radikalstarters auf den Reaktionsmechanismus nachgewiesen werden kann und ob auch weitere Parameter, wie das verwendete Lösungsmittel, einen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus besitzen.

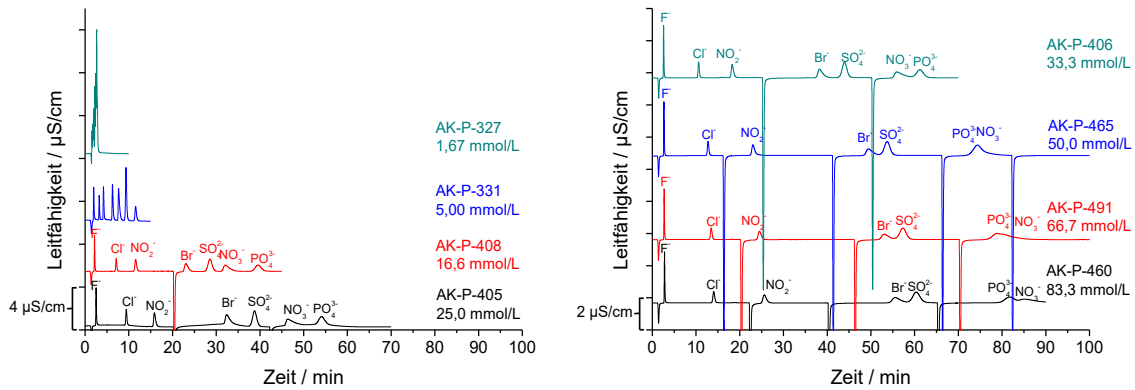
### 7.2 Einfluss unterschiedlicher Radikalstarter

Für die Pfropfpolymerisation konnten in der Vergangenheit bereits verschiedene Radikalstarter erfolgreich verwendet werden, um Anionenaustauscher herzustellen. THEIS postulierte für hydrophile Radikalstarter eine Bevorzugung der Pfropfpolymerisation nach dem *grafting-onto*-Mechanismus, während bei Verwendung hydrophober Radikalstarter ein *grafting-from*-Mechanismus bevorzugt wird.<sup>[18]</sup> Um dieses Postulat zu prüfen wurde die Funktionalisierung mit Radikalstartern unterschiedlicher Hydrophilie durchgeführt. Neben dem bisher verwendeten hydrophoben Radikalstarter Benzoylperoxid wurden das sehr hydrophile Kaliumperoxodisulfat und das ebenfalls sehr hydrophobe Didecanoylperoxid als Radikalstarter eingesetzt (vgl. Tabelle 2, S. 50).

#### 7.2.1 Kaliumperoxodisulfat als Radikalstarter

Für die Untersuchung des Radikalstarters KPS wurden 2,0 g PS/DVB-Polymer mit 0 bis 83,3 mmol/L VB-DEMA und 6,2 mmol/L KPS als Radikalstarter umgesetzt. Die so hergestellten Anionenaustauscher wurden mittels IC und FT-IR analysiert. Wie zuvor wurde als organisches Lösungsmittel zum Benetzen des PS/DVB DMSO verwendet. Die Chromatogramme der so hergestellten Anionenaustauscher sind in Abbildung 60 dargestellt. Mit steigender Stoffmenge an VB-DEMA kann ein Anstieg der Retentionszeiten der Anionen und damit ein Anstieg der Kapazität beobachtet werden.

Neben diesem Anstieg kann außerdem eine Änderung der Elutionsreihenfolge beobachtet werden: Für die Anionenaustauscher, die mit 1,67 bzw. 5,00 mmol/L VB-DEMA hergestellt wurden, eluiert Nitrat vor Sulfat. Bei Konzentrationen von 16,6 bis 33,3 mmol/L eluiert Nitrat zwischen Sulfat und Phosphat und ist von beiden Ionen basisliniengetreunt. Höhere Konzentrationen führen zu einer Koelution von Nitrat und Phosphat, für die höchste eingesetzte Konzentration an VB-DEMA eluiert Nitrat sogar nach Phosphat.



**Abbildung 60: Chromatogramme der Anionenaustauscher die mit KPS als Radikalstarter und verschiedenen Konzentrationen des ionischen Monomers VB-DEMA hergestellt wurden. Die Konzentrationen an ionischem Monomer, die verwendet wurden, sind neben dem jeweiligen Chromatogramm notiert.**

**Eluent:** 7,50 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,75 mmol/L NaOH; **Temperatur:** 45 °C; **Fluss:** 0,8 mL/min; **Probenvolumen:** 20  $\mu\text{L}$ ; **Standard:** 2 ppm  $\text{F}^-$  u.  $\text{Cl}^-$ , 5 ppm  $\text{NO}_2^-$ , 10 ppm  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  u.  $\text{SO}_4^{2-}$  und 20 ppm  $\text{PO}_4^{3-}$ ; **Polymere:** LMP-031, LMP-038, TW009, LMP-063, LMP-075; **Säulendimensionen:** 4,0x100 mm; **Messsystem:** Metrohm 850 Professional IC.

Auch Bromid wird mit steigender Konzentration an VB-DEMA stärker zu höheren Retentionszeiten verschoben und koeluiert bei hohen eingesetzten VB-DEMA Konzentrationen mit Sulfat. Die Selektivitätsfaktoren von Nitrat und Sulfat in Bezug auf Chlorid (vgl. Abbildung 61) bestätigen, dass sich die Selektivität von Bromid und Nitrat mit der Kapazität ändert, während die Selektivität von Sulfat sich kaum ändert. Da sowohl Bromid als auch Nitrat auf der Trennsäule weitere Wechselwirkungen eingehen können, deutet die Veränderung der Selektivität dieser beiden Anionen auf eine Veränderung der Polymeroberfläche mit steigender VB-DEMA Konzentration hin. Das Selektivitätsverhalten von Sulfat ist jedoch ungewöhnlich. Die Selektivität widerspricht dem unter 2.2.1 vorgestellten Retentionsmodell und der daraus folgenden Elektroselectivität. Dem Modell nach sollte der Retentionsfaktor eines zweiwertigen Anions mit steigender Kapazität im Verhältnis stärker ansteigen, als der eines einwertigen Anions, wie Chlorid. Die Ursache für diese Abweichung vom Modell kann an dieser Stelle jedoch nicht geklärt werden.

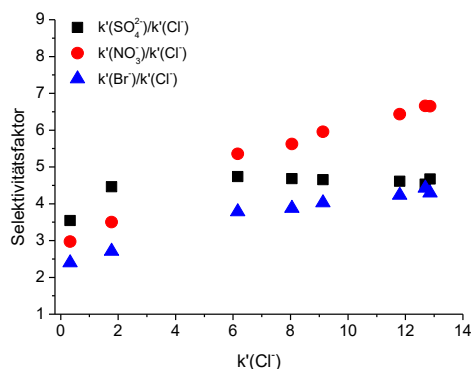


Abbildung 61: Auftragung der die Selektivitätsfaktoren von Bromid, Nitrat und Sulfat in Bezug auf Chlorid gegen den Retentionsfaktor von Chlorid bei Verwendung von KPS als Radikalstarter.

Werden die Retentionsfaktoren von Chlorid und Sulfat gegen die eingesetzte Konzentration an Monomer aufgetragen (Abbildung 62, links), so zeigt sich, wie auch zuvor schon von RASKOP<sup>[17]</sup> und THEIS<sup>[18]</sup> unter Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel beobachtet, eine lineare Abhängigkeit der Retentionsfaktoren von der eingesetzten Konzentration des Monomers, wenn niedrigere Konzentrationen an Monomer verwendet werden. Bei höheren Konzentrationen resultiert jedoch eine geringere Kapazität, als erwartet. Im Gegensatz zu den vorherigen Ergebnissen wird auch bei hohen Konzentrationen an VB-DEMA weiterhin eine steigende Kapazität der Säulen beobachtet, wohingegen RASKOP und THEIS einen drastischen Verlust an Kapazität bei hohen Monomerkonzentrationen beobachteten. Dieser Verlust ließ sich auf die Bildung von Homopolymer in freier Lösung zurückführen, welche statt einer Pfropfpolymerisation und damit statt einer kovalenten Funktionalisierung des PS/DVB während der Reaktion stattfand.

Die ebenfalls in Abbildung 62 (rechts) dargestellte Auftragung der abreagierten Doppelbindungen  $DB\%$  gegen die eingesetzte Konzentration an VB-DEMA zeigt bei einer Reaktion, bei der ausschließlich PS/DVB und der Radikalstarter KPS miteinander umgesetzt wurden, einen Umsatz von weniger als 5% der Doppelbindungen. Mit steigender Konzentration an VB-DEMA steigt der Anteil umgesetzter Doppelbindungen auf ein Maximum zwischen 25,0 und 33,3 mmol/L mit ca. 55% umgesetzter Doppelbindungen an, ehe der Anteil umgesetzter Doppelbindungen bei steigender Konzentration wieder deutlich absinkt und bei 83,3 mmol/L bei ungefähr 20% liegt.

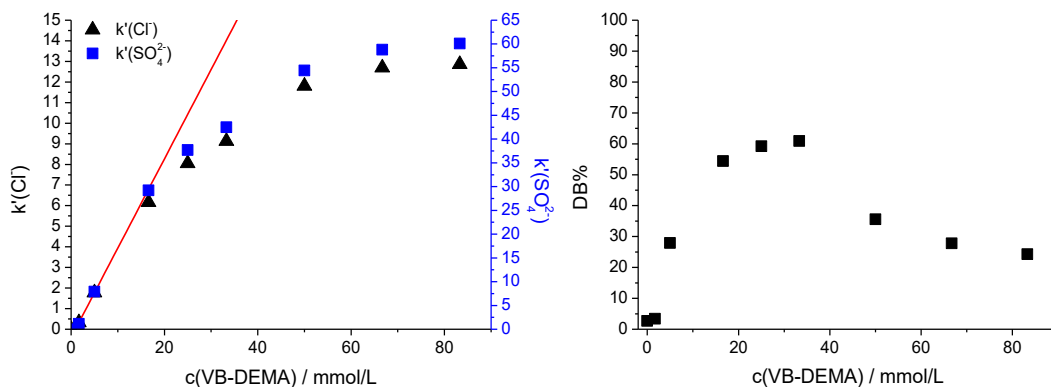


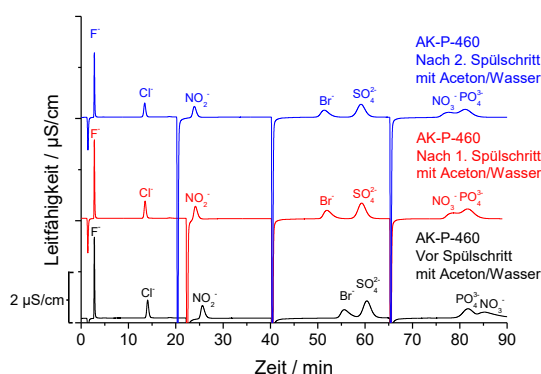
Abbildung 62: Auftragung der erhaltenen Retentionsfaktoren für Chlorid und Sulfat gegen die eingesetzte Konzentration von VB-DEMA pro 2 g PS/DVB (links) und Auftragung der umgesetzten Doppelbindungen DB% gegen die eingesetzte Konzentration an VB-DEMA für die Anionenaustauscher, die mit KPS als Radikalstarter hergestellt wurden. Die Linie zeigt die Steigung für die Retentionsfaktoren bei Konzentrationen unter 16,6 mmol/L.

Die mit KPS als Radikalstarter hergestellten Anionenaustauscher weisen damit, wie von THEIS postuliert, Anzeichen eines *grafting-onto*-Mechanismus auf, da der Anteil umgesetzter Doppelbindungen eine Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration zeigt. Zusätzlich findet nahezu keine Reaktion zwischen Radikalstarter-Radikalen und den vinylischen Doppelbindungen des PS/DVB-Polymers statt. Da aber ein geringer Teil der Doppelbindungen umgesetzt wird, wenn kein ionisches Monomer in der Reaktion vorliegt, scheint auch der *grafting-from*-Mechanismus zu einem kleinen Teil an der Funktionalisierung beteiligt zu sein. Der *grafting-onto*-Mechanismus dominiert jedoch die Funktionalisierung unter Verwendung von KPS als Radikalstarter und DMSO als Lösungsmittel.

Die verringerte Zahl umgesetzter Doppelbindungen bei hohen Konzentrationen an ionischem Monomer und das nicht lineare Verhalten der Kapazitätsfaktoren deuten auf einen Einfluss der Homopolymerisation hin. Statt eine kovalente Funktionalisierung zu erzeugen, reagieren gebildete Monomerradikale mit anderen Monomermolekülen zu Homopolymer, das daraufhin nicht mehr an das PS/DVB gebunden werden kann. Dadurch sinkt die Zahl umgesetzter Doppelbindungen bei größeren Konzentrationen an VB-DEMA. Da in der Vergangenheit bei höheren Konzentrationen an VB-DEMA niedrigere Kapazitäten aufgrund der Homopolymerisation beobachtet wurden, muss an die-

ser Stelle geprüft werden, ob die beobachtete Kapazität durch kovalent gebundene Austauscherguppen oder durch adsorbiertes Homopolymer hervorgerufen wird.

Um dies zu überprüfen wurde das Material, das mit der höchsten Konzentration an Monomer umgesetzt worden war, mit einem Aceton/Wasser Gemisch (10/90, v/v) gespült. Dadurch konnte bereits in der Vergangenheit hydrophob gebundenes Homopolymer von der Säule gespült werden.<sup>[17,18]</sup> Nach dem ersten Spülschritt wurde die Säule vermessen und ein zweiter Spülschritt durchgeführt. Abbildung 63 zeigt die Chromatogramme vor und nach den beiden Spülschritten mit dem Aceton/Wasser Gemisch.



**Abbildung 63:** Chromatogramme des Anionenaustauschers, der mit KPS und der höchsten Menge an VB-DEMA umgesetzt worden ist, vor und nach den Spülschritten mit einem Aceton/Wasser Gemisch (10/90, v/v). Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymere: TW008; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Nach dem ersten Spülschritt ist eine deutliche Veränderung der Bromid und Nitrat Selektivität, sowie ein geringer Verlust an Kapazität zu beobachten. Während die übrigen Anionen nur geringfügig veränderte Retentionszeiten aufweisen, sind Bromid und Nitrat zu niedrigeren Retentionszeiten verschoben. Die Retentionsfaktoren der beiden polarisierbaren Anionen verringern sich um 8% und 9%, die der übrigen Anionen nur um 1% bis 5%. Der zweite Spülschritt hatte keine erneute Veränderung der Retentionszeiten zur Folge. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass ein Spülschritt ausreicht, um das hydrophob adsorbierte Homopolymer von der Oberfläche des funktionalisierten PS/DVB zu entfernen. Der Spülschritt konnte zeigen, dass der überwiegende Teile der funktionellen Gruppen kovalent auf das Polymer gebunden und nicht als Schicht aus

---

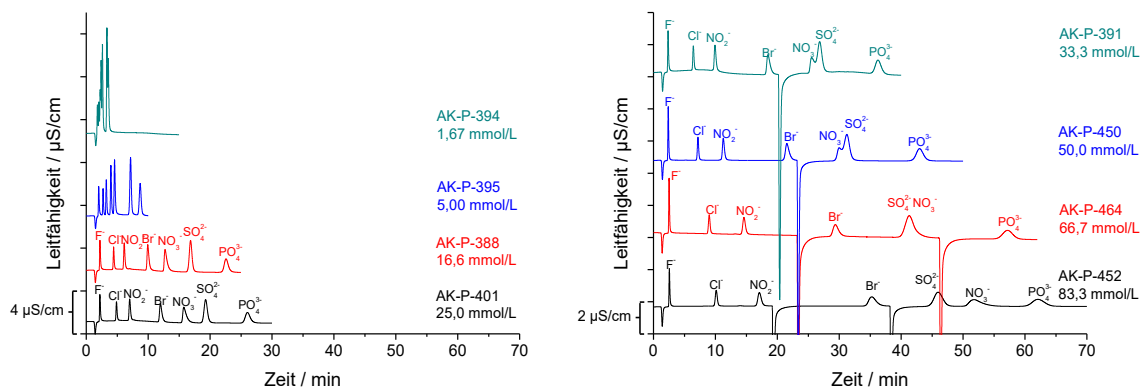
Homopolymer adsorbiert wurde. Der geringe Teil Homopolymer, der von der Säule gewaschen werden konnte, besitzt jedoch einen Einfluss auf die Selektivität von Bromid und Nitrat.

## 7.2.2 Benzoylperoxid als Radikalstarter

Für KPS konnte bestätigt werden, dass es sich bei dem Mechanismus der Funktionalisierung um einen *grafting-onto*-Mechanismus handelt, wie zuvor von THEIS postuliert wurde. Bei dem in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten BPO handelt es sich im Gegensatz zu KPS um einen hydrophoberen Radikalstarter. Unter Verwendung dieses Radikalstarters sollte die Funktionalisierung daher im Gegensatz zu KPS primär nach einem *grafting-from*-Mechanismus verlaufen. Es sollte daher zu erwarten sein, dass der Einfluss der Homopolymerisation deutlich geringer ausfällt, als dies für KPS der Fall ist. Die Radikale sollten nur mit den vinylischen Doppelbindungen des Polymers und nicht mit denen des Monomers reagieren und entsprechend keine Homopolymerisation initiieren.

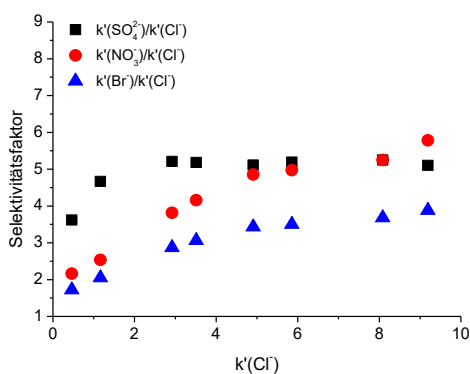
Abbildung 64 zeigt die Chromatogramme der Variation der Monomerkonzentration unter Verwendung von BPO als Radikalstarter und DMSO als Lösungsmittel. Die sieben Anionen eluieren im Vergleich zu den vorherigen Versuchen mit KPS zu früheren Retentionszeiten, die Anionenaustauscher besitzen also geringere Kapazitäten. Höhere Konzentrationen an VB-DEMA führen jedoch auch in diesem Fall zu steigenden Retentionszeiten. Auch für BPO wird mit steigender Kapazität eine Änderung der Elutionsreihenfolge beobachtet. Für die Anionenaustauscher, die mit 25,0 mmol/L VB-DEMA oder weniger hergestellt wurden, eluiert Nitrat vor Sulfat. Höhere Monomermengen sorgen jedoch für eine Koelution dieser beiden Anionen, bei der höchsten genutzten Konzentration an VB-DEMA von 83,3 mmol/L eluiert Nitrat basisliniengrennt nach Sulfat. Auch Bromid verschiebt sich mit steigender Konzentration an VB-DEMA stärker zu höheren Retentionszeiten.





**Abbildung 64: Chromatogramme der Anionenaustauscher die mit BPO als Radikalstarter und verschiedenen Konzentrationen des ionischen Monomers VB-DEMA hergestellt wurden. Die Konzentrationen an ionischem Monomer, die pro 2 g PS/DVB verwendet wurden, sind neben dem jeweiligen Chromatogramm notiert. Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymere: TW008; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.**

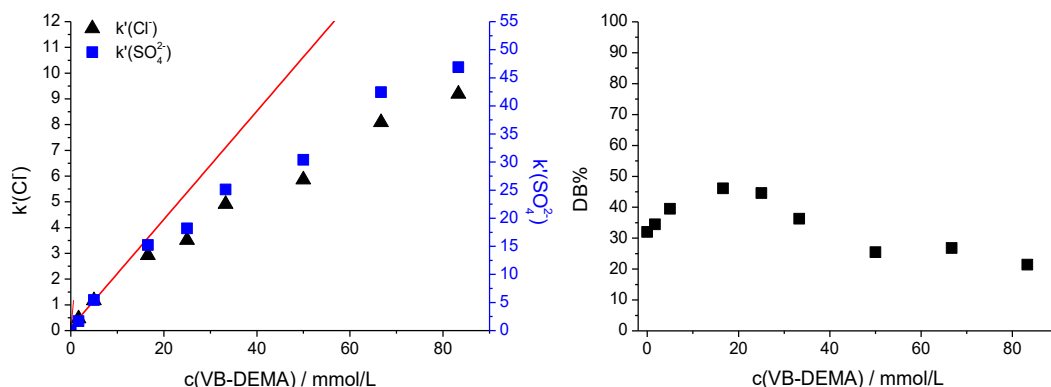
Die Selektivitätsfaktoren von Nitrat und Sulfat in Bezug auf Chlorid (vgl. Abbildung 65) bestätigen auch in diesem Fall, dass sich die Selektivität von Bromid und Nitrat mit steigender Kapazität verändert, während die Selektivität von Sulfat unverändert bleibt. Auch für BPO als Radikalstarter scheint die Konzentration an Monomer daher Veränderungen an der Polymeroberfläche zu bewirken. Im Vergleich zur Funktionalisierung mit KPS als Radikalstarter ist dieser Einfluss jedoch geringer, da Bromid und Nitrat weniger stark beeinflusst werden.



**Abbildung 65: Auftragung der die Selektivitätsfaktoren von Bromid, Nitrat und Sulfat in Bezug auf Chlorid gegen den Retentionsfaktor von Chlorid bei Verwendung von BPO als Radikalstarter.**

Bei Betrachtung der Retentionsfaktoren von Chlorid und Sulfat (Abbildung 66, links) ist auch für BPO als Radikalstarter zu beobachten, dass diese bei niedrigen Konzentrationen an VB-DEMA linear ansteigen. Bei höheren Konzentrationen wird dagegen nur noch ein schwächerer Anstieg der Retentionsfaktoren beobachtet. Dies lässt vermuten, dass auch bei Verwendung von BPO als Radikalstarter ein Einfluss der Homopolymerisation vorliegt, obwohl BPO als hydrophober Radikalstarter Radikale primär auf dem hydrophoben PS/DVB statt in freier Lösung erzeugen sollte.

Eine Analyse des Verlaufs der umgesetzten Doppelbindungen  $DB\%$  (Abbildung 66, rechts) zeigt, dass für BPO in DMSO tatsächlich der *grafting-from*-Mechanismus eine Rolle spielt: Wird das PS/DVB mit BPO ohne Monomer umgesetzt, werden über 30% der Doppelbindungen umgesetzt, es reagieren also im Gegensatz zur Funktionalisierung mit KPS deutlich mehr Radikalstarter-Radikale mit den vinylischen Doppelbindungen. Mit der Zugabe von VB-DEMA steigt  $DB\%$  jedoch bis zu einem Maximum von 47% bei 16,7 mmol/L an. Zu höheren Konzentrationen sinkt  $DB\%$  wieder bis auf ca. 20% ab.

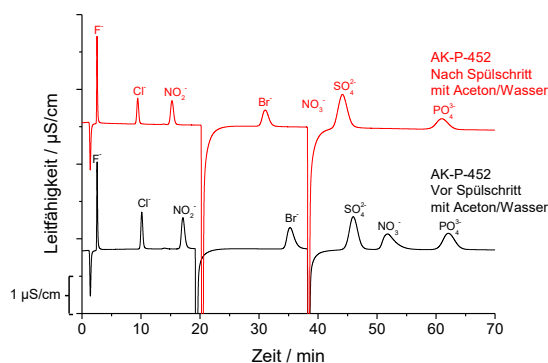


**Abbildung 66:** Auftragung der erhaltenen Retentionsfaktoren für Chlorid und Sulfat gegen die eingesetzte Konzentration an VB-DEMA (links) und Auftragung der umgesetzten Doppelbindungen gegen die eingesetzte Konzentration an VB-DEMA für die Anionenaustauscher, die mit BPO als Radikalstarter hergestellt wurden. Die Linie zeigt die Steigung für die Retentionsfaktoren bei Konzentrationen unter 16,7 mmol/L.

Neben dem *grafting-from*-Mechanismus finden also auch der *grafting-onto*-Mechanismus und zusätzlich die Homopolymerisation statt. Der Radikalstarter BPO beeinflusst offensichtlich also den Reaktionsmechanismus, kann jedoch nicht dafür sor-

gen, dass die Funktionalisierung ausschließlich nach dem *grafting-from*-Mechanismus abläuft.

Da auch unter Verwendung von BPO die Homopolymerisation bei höheren Konzentrationen an VB-DEMA einen großen Einfluss besitzt, muss auch in diesem Fall geprüft werden, ob es sich um eine kovalent gebundene Funktionalisierung oder aber um die Adsorption von Homopolymer handelt. Das Polymer, für dessen Funktionalisierung die höchste Konzentration an VB-DEMA verwendet wurde, wurde ebenfalls mit einem Aceton/Wasser-Gemisch (10/90, v/v) gespült und im Anschluss erneut vermessen. Die Chromatogramme vor und nach dem Spülschritt sind in Abbildung 71 dargestellt. Wie auch für KPS kann ein geringer Verlust an Kapazität, sowie ein Einfluss auf die Bromid- und Nitratselektivität nach dem Spülschritt beobachtet werden. Auch hier beruht der Großteil der Kapazität auf kovalent gebundenen Austauscherguppe. Wie zuvor bei KPS als Radikalstarter beobachtet, hat der Spülschritt einen starken Einfluss auf die Bromid- und Nitratselektivität.



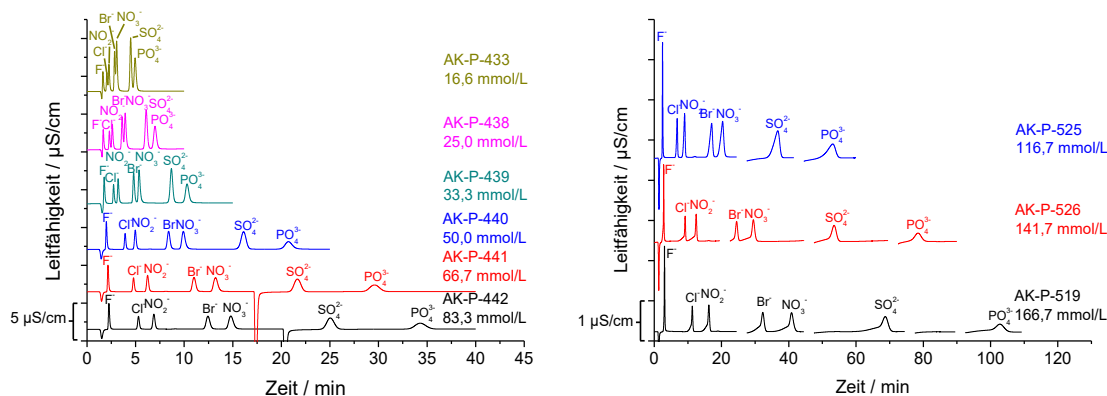
**Abbildung 67:** Chromatogramme des Anionenaustauschers, der mit BPO und der höchsten Menge an VB-DEMA umgesetzt worden ist, vor und nach dem Spülschritt mit einem Aceton/Wasser Gemisch (10/90, v/v). Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymere: TW008; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

---

### 7.2.3 Didecanoylperoxid als Radikalstarter

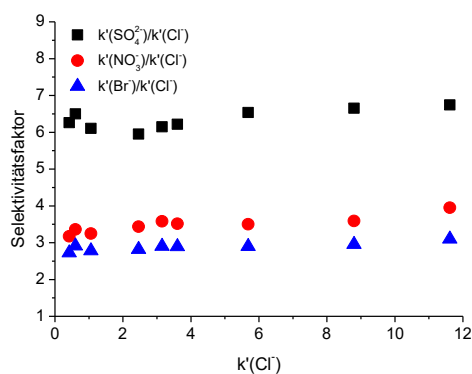
Obwohl es sich bei BPO bereits um einen deutlich hydrophoberen Radikalstarter als bei KPS handelt, wurde weiterhin ein starker Einfluss des *grafting-onto*-Mechanismus und der Homopolymerisation auf die Funktionalisierung festgestellt. BPO scheint als Radikalstarter nicht hydrophob genug zu sein, um eine Kettenbildung ausschließlich nach dem *grafting-from*-Mechanismus zu initiieren. Mit Didecanoylperoxid (DDP) kann ein weiterer Radikalstarter verwendet werden, der im Gegensatz zu BPO noch hydrophober ist (vgl. Tabelle 2, S. 50). Bei der Initiation wird im Fall des BPO ein Benzoesäure-Radikal gebildet, während sich bei DDP das Decansäure-Radikal bildet. Die Löslichkeit von Benzoesäure in Wasser liegt mit ca. 2,9 g/L ungefähr um den Faktor 20 höher, als dies für Caprinsäure mit 0,15 g/L der Fall ist.<sup>[106]</sup> Unter der Annahme, dass die sich die Löslichkeit der Radikale ähnlich verhält, sollte DDP den *grafting-from*-Mechanismus stärker bevorzugen. Die Löslichkeit des Radikalstarters DDP ist jedoch in dem sehr polaren Lösungsmittel DMSO zu niedrig, um DMSO für die Funktionalisierung verwenden zu können. Aus diesem Grund wurde das Lösungsmittel Cyclohexanon für die Funktionalisierung mit DDP verwendet.

Es wurden erneut Konzentrationen von 0 bis 166,6 mmol/L VB-DEMA für die Funktionalisierung des PS/DVB Polymers verwendet und die Chromatogramme sowie IR-Daten der erzeugten Anionenaustauscher aufgenommen. Aufgrund des Wechsels von Radikalstarter und Lösungsmittel wurde zuvor durch eine Variation der Radikalstarterkonzentration die optimale Konzentration für die Funktionalisierung bestimmt. Für DDP in Cyclohexanon liegt diese bei 0,75 mmol/L pro 2 g Polymer. Die Chromatogramme der VB-DEMA Variation sind in Abbildung 68 dargestellt. Höhere Konzentrationen an VB-DEMA führen, wie auch zuvor beobachtet, zu einem Anstieg der Kapazität und damit der Retentionszeiten. Im Vergleich zu den vorher verwendeten Radikalstartern BPO und KPS in DMSO werden mit DDP in Cyclohexanon jedoch geringere Kapazitäten erzielt. Bei Verwendung von VB-DEMA Konzentrationen über 83,3 mmol/L ließen sich die Materialien außerdem schlechter packen, die Säulen erzielten zusätzlich höhere Staudrücke von bis zu 16 MPa statt den üblichen 5 bis 7 MPa.



**Abbildung 68: Chromatogramme der Anionenaustauscher, die mit DDP als Radikalstarter in Cyclohexanon und verschiedenen Konzentrationen des ionischen Monomers VB-DEMA hergestellt wurden. Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymer: TW008; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.**

Im Gegensatz zu den zuvor beobachteten Veränderungen der Selektivität bei Verwendung von DMSO und KPS kann unter Verwendung von Cyclohexanon und DDP selbst bei Monomerkonzentrationen von 166,7 mmol/L keine Veränderung der Selektivitätsfaktoren bei höheren Kapazitäten beobachtet werden (vgl. Abbildung 69). Die Selektivität von Bromid und Nitrat unterscheidet sich bei Säulen, bei denen Sulfat zwischen 20 und 30 Minuten eluiert, in Abhängigkeit vom verwendeten Radikalstarter deutlich.



**Abbildung 69: Auftragung der die Selektivitätsfaktoren von Bromid, Nitrat und Sulfat in Bezug auf Chlorid gegen den Retentionsfaktor von Chlorid von DDP als Radikalstarter und Cyclohexanon als organisches Lösungsmittel.**

---

Auch die Auftragung der Retentionsfaktoren gegen die eingesetzte Konzentration an Monomer (Abbildung 70, links) liefert ein anderes Bild, als dies bei BPO und KPS der Fall war. Die Retentionsfaktoren steigen bei Konzentrationen unter 33,3 mmol/L deutlich weniger an, als dies bei Konzentrationen von 50,0 bis 83,3 mmol/L der Fall ist.

Einen weiteren Unterschied stellt der Anteil umgesetzter Doppelbindungen  $DB\%$  dar (Abbildung 70, rechts). Wird die Reaktion ohne Monomer durchgeführt, so werden ca. 57% der vinyllischen Doppelbindungen auf dem Polymer umgesetzt. Bei einer Erhöhung der Konzentration an Monomer auf 16,7 mmol/L wird im Gegensatz zu den vorherigen Ergebnissen kein Anstieg von  $DB\%$  beobachtet. Wird die Konzentration an Monomer weiter erhöht, sinkt  $DB\%$  bis auf ca. 46% für 83,3 mmol/L VB-DEMA ab. Wird die Monomerkonzentration weiter erhöht steigt  $DB\%$  auf 77% bei 166,7 mmol/L an. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass der *grafting-from* Mechanismus bei niedrigeren Konzentrationen dominiert. Erst bei höheren Konzentrationen an VB-DEMA gewinnt auch der *grafting-onto* Mechanismus an Bedeutung. Bei Konzentrationen von 83,3 mmol/L und weniger kann nur der Einfluss der Homopolymerisation beobachtet werden.

Während bei niedrigeren Konzentrationen an VB-DEMA die gebildeten VB-DEMA-Radikale noch primär mit anderen VB-DEMA-Molekülen in Lösung zu reagieren scheinen, steigt die Wahrscheinlichkeit, dass eine Reaktion mit vinyllischen Doppelbindungen auf dem PS/DVB stattfindet, zu höheren Konzentrationen an. Dadurch sinkt die Zahl der umgesetzten Doppelbindungen erst leicht ab und steigt zu höheren VB-DEMA-Konzentrationen an.

## 7 Untersuchung des Reaktionsmechanismus

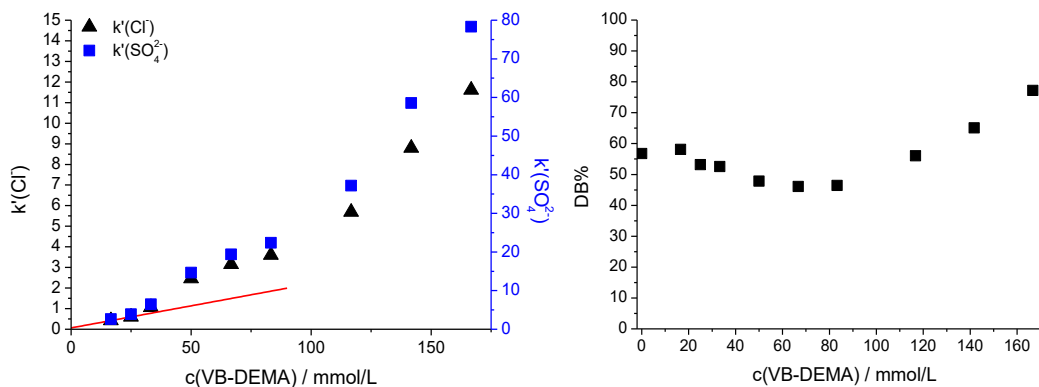


Abbildung 70: Auftragung der Retentionsfaktoren für Chlorid und Sulfat gegen die eingesetzte Konzentration von VB-DEMA und Auftragung der umgesetzten Doppelbindungen gegen die eingesetzte Konzentration an VB-DEMA für die Anionenaustauscher, die mit DDP als Radikalstarter und Cyclohexanon als Lösungsmittel hergestellt wurden. Die eingezeichnete Linie entspricht einer Geraden, welche durch die Punkte bei Konzentrationen von 16,7 und 25,0 mmol/L gelegt wurde.

Werden die mit 83,3 mmol/L und 166,7 mmol/L VB-DEMA hergestellten nach der ersten Messung mit einem Aceton/Wasser Gemisch (10/90, v/v) gespült, so können im Gegensatz zu den zuvor genutzten Radikalstartern keine Veränderungen der Retentionszeiten oder Selektivitäten beobachtet werden (Abbildung 71).

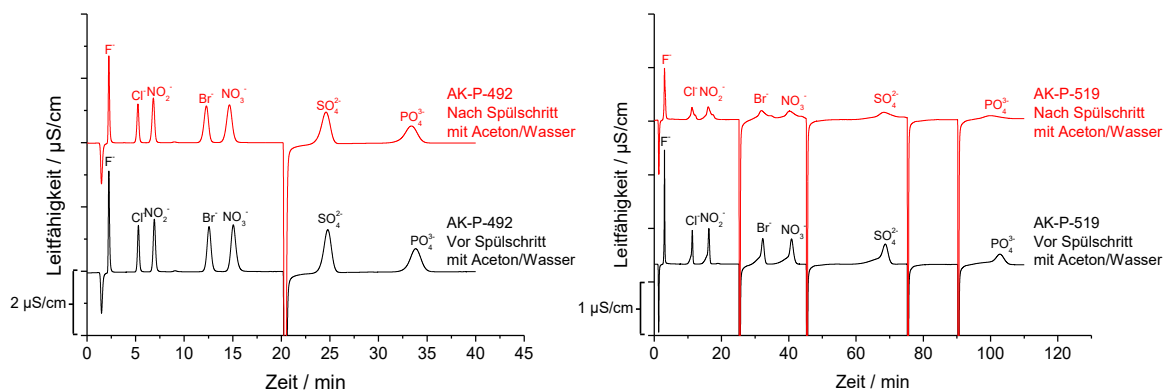


Abbildung 71: Chromatogramme der Anionenaustauscher, die mit DDP und 83,3 mmol/L (links) und 166,7 mmol/L (rechts) VB-DEMA umgesetzt worden sind, vor und nach dem Spülschritt mit einem Aceton/Wasser Gemisch (10/90, v/v). Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymere: LMP-075; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

## 7.2.4 Vergleich der Selektivitäten von Bromid und Nitrat bei Verwendung der unterschiedlichen Radikalstarter

Bei Verwendung der Radikalstarter KPS und BPO konnte mit steigender Kapazität durch erhöhte Monomerkonzentrationen eine Veränderung der Selektivitätsfaktoren von Bromid und Nitrat beobachtet werden. Beide Signale verschieben sich im Vergleich zu den übrigen Signalen mit steigenden Kapazitäten zu höheren Retentionszeiten. Bei DDP als Radikalstarter konnte eine solche Veränderung hingegen selbst bei hohen Kapazitäten nicht beobachtet werden. Die Auftragung der Selektivitätsfaktoren von Bromid, Nitrat und Sulfat für die verschiedenen Radikalstarter gegen den Chlorid-Retentionsfaktor (Abbildung 72), zeigt ein nahezu identisches Verhalten für KPS und BPO.

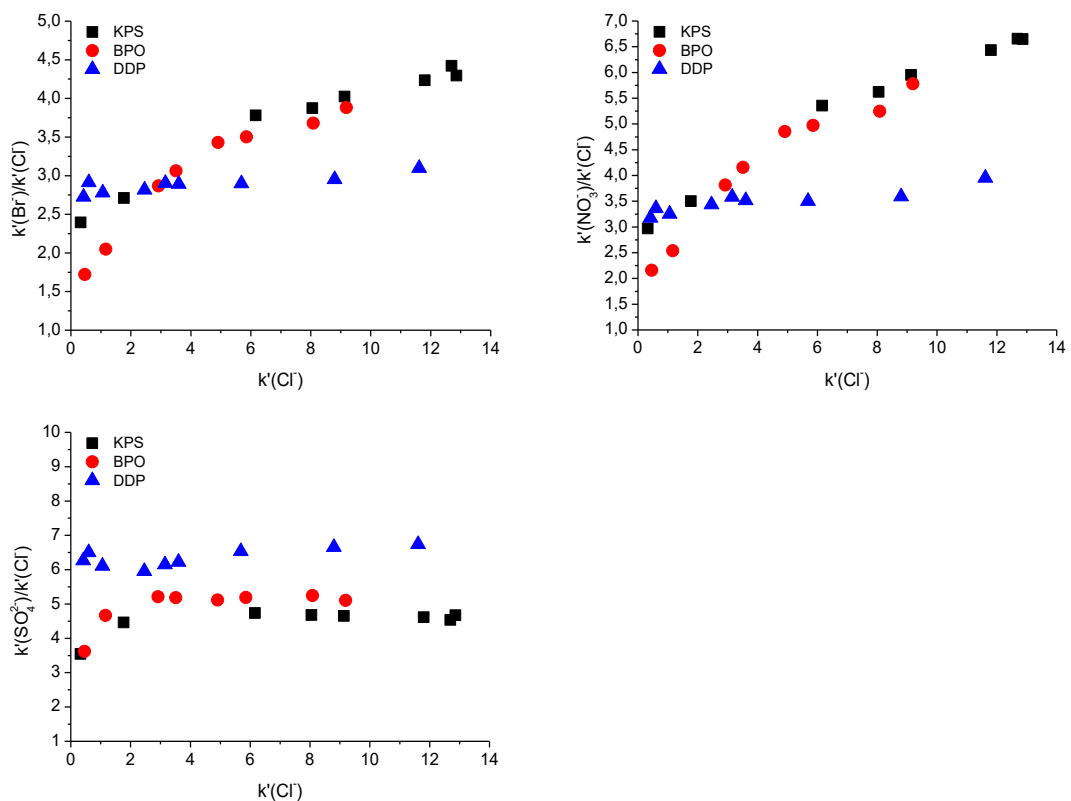


Abbildung 72: Auftragung der Selektivitätsfaktoren von  $Br^-$ ,  $NO_3^-$  und  $SO_4^{2-}$  bezogen auf  $Cl^-$  gegen den Retentionsfaktor von  $Cl^-$ .



Die Selektivitätsfaktoren für Bromid und Nitrat steigen mit steigender Kapazität, während sich die Selektivität von Sulfat nur bei niedrigen Kapazitäten verändert und bei höheren Kapazitäten gleich verbleibt. Für DDP zeigt sich nur ein schwacher Anstieg der Selektivitätsfaktoren von Bromid und Nitrat, während auch ein schwacher Anstieg für Sulfat beobachtet werden kann.

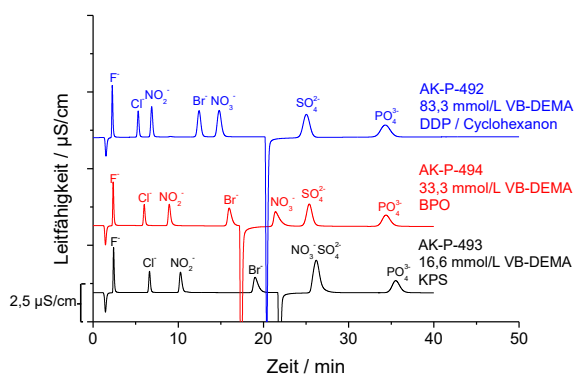
Die Daten weisen auf Unterschiede zwischen den mit DDP und BPO/KPS hergestellten Anionenaustauschern hin. Vermutlich liegen auf den Anionenaustauscher unterschiedliche Ketten vor, die sich in ihrer durchschnittlichen Länge und Längenverteilung unterscheiden und die so unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

### 7.2.5 Einfluss des Radikalstarters auf die theoretischen Bodenzahlen und die Asymmetriefaktoren

Um den Einfluss des Reaktionsmechanismus auf die Eigenschaften wie die theoretischen Bodenzahlen und die Asymmetriefaktoren einer Trennsäule vergleichen zu können, müssen Trennsäulen mit einer ausreichenden und vergleichbaren Kapazität miteinander verglichen werden. Im Falle niedriger Kapazitäten und Retentionszeiten werden die Trennparameter zu stark von der verwendeten Anlage und besonders dem Suppressor bestimmt. Dies führt besonders zu verfälschten Asymmetriefaktoren. Große Abweichungen der Retentionszeiten sorgen für eine Bevorteilung von Säulen hoher Kapazität hinsichtlich ihrer theoretischen Bodenzahlen. Für die zuvor gezeigten Anionenaustauscher wurden außerdem unterschiedliche PS/DVB-Grundpolymere verwendet. Da das Grundpolymer jedoch ebenfalls einen starken Einfluss auf die Säulenperformance besitzt, wurden Anionenaustauscher mit vergleichbaren Kapazitäten auf Basis desselben PS/DVB-Polymers mit den verschiedenen Radikalstartern hergestellt. Für diese Säulen wurden im Fall von DDP 83,3 mmol/L, für BPO 29,2 mmol/L und für KPS 12,5 mmol/L VB-DEMA eingesetzt.

Die Chromatogramme der drei zu vergleichenden Säulen sind in Abbildung 73 dargestellt. Die unterschiedlichen Selektivitäten von Bromid und Nitrat wurden bereits im vorherigen Abschnitt angesprochen, eine höhere Hydrophilie des Radikalstarters ver-

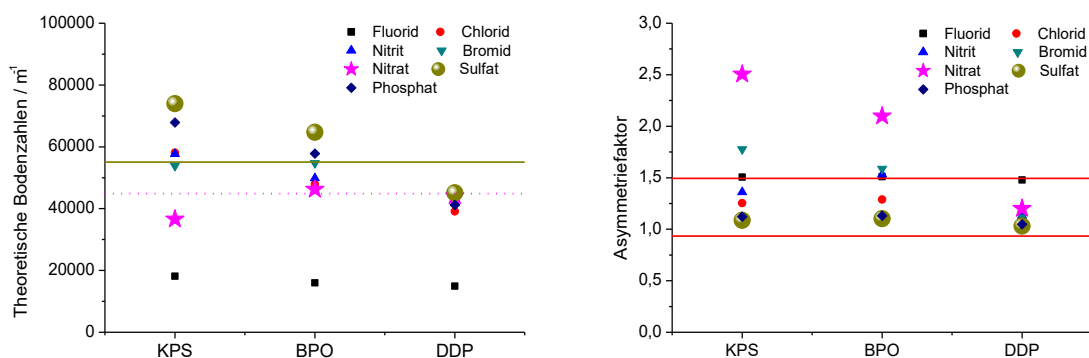
schiebt Bromid und Nitrat im Verhältnis zu höheren Retentionszeiten und führt zu Koelutionen oder Änderungen der Elutionsreihenfolge.



**Abbildung 73: Vergleich der Chromatogramme von Anionenaustauschern mit vergleichbarer Kapazität, die mit den verschiedenen Radikalstartern hergestellt worden sind. Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20  $\mu\text{L}$ ; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymer: LMP-075; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.**

Mit sinkender Hydrophilie des Radikalstarters sinken gleichzeitig die Bodenzahlen der Anionen sowie die Asymmetriefaktoren von Bromid und Nitrat. Die Austauschermaterialien mit vergleichbarer Kapazität bestätigen damit die Beobachtung sinkender theoretischer Bodenzahlen und sinkender Asymmetriefaktoren bei einer Veränderung zu hydrophoben Radikalstartern.

Die Ursachen für diese unterschiedlichen Austauschereigenschaften lassen sich an dieser Stelle nicht identifizieren. Zwar konnten unterschiedliche Reaktionsmechanismen nachgewiesen werden, diese erklären jedoch die Unterschiede nicht, da die Art der generierten Austauscherketten weiterhin ähnlich verbleiben sollte. Mögliche Ursachen stellen unterschiedliche Belegungsdichten und Kettenlängen der Austauscher dar.



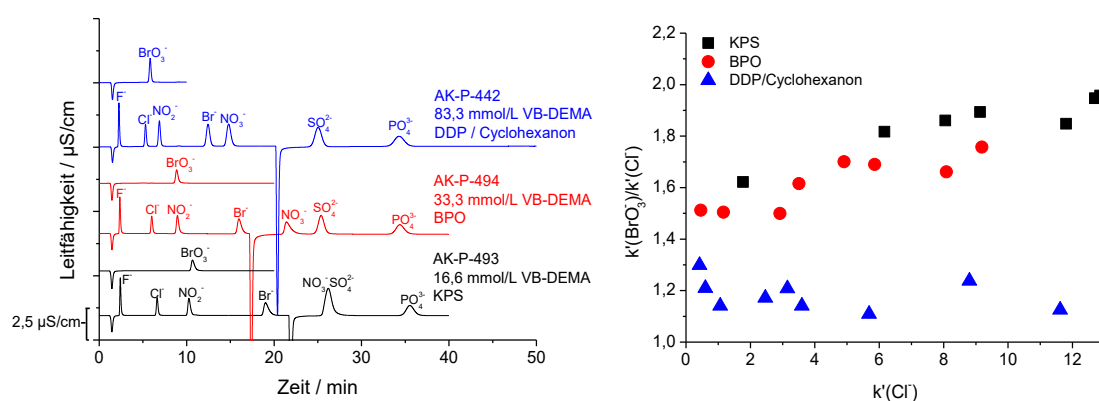
**Abbildung 74:** Übersicht über die theoretischen Bodenzahlen (links) sowie die Asymmetriefaktoren (rechts) der einzelnen Analyten der mit verschiedenen Radikalstartern hergestellten Anionenaustauscher mit vergleichbarer Kapazität. Die horizontalen Linien geben typische Bodenzahlen kommerzieller Säulen für Sulfat (solide) und Nitrat (gestrichelt) an bzw. grenzen den Bereich der Asymmetriefaktoren ein, den kommerzielle Säulen typischerweise zeigen. Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

### 7.2.6 Einfluss des Radikalstarters auf die Selektivität von Bromat

Die unterschiedlichen verwendeten Radikalstarter besitzen einen großen Einfluss auf Eigenschaften der hergestellten Anionenaustauscher. Neben den sieben Standardanionen, von denen besonders Bromid und Nitrat durch unterschiedliche Radikalstarter beeinflusst wurden, ist Bromat auf die Säulen injiziert worden. Die Selektivität von Bromat ist in der Wasseranalyse von Interesse, da es meist in Gegenwart hoher Konzentrationen an Chlorid bestimmt werden muss. Säulen, bei denen Bromat vor statt hinter Chlorid eluiert, sind daher für eine solche Analyse notwendig. Eine Steuerungsmöglichkeit der Bromatselektivität über den Radikalstarter wäre daher von großer Nützlichkeit. In Abbildung 88 sind die Chromatogramme der sieben Standardanionen der Säulen vergleichbarer Kapazität mit den Chromatogrammen des 10 ppm Bromat-Einzelstandards dargestellt. Während Bromat unter Verwendung von KPS zur selben Zeit wie Nitrit eluiert, liegt das Signal bei Verwendung von BPO als Radikalstarter ein vor Nitrit. Beide Signale überlagern sich jedoch noch immer leicht. Wird jedoch DDP

mit Cyclohexanon als organisches Lösungsmittel verwendet, liegt Bromat von Nitrit basisliniengetrennt vor.

Trägt man die Selektivitätsfaktoren von Bromat, bezogen auf Chlorid, gegen den Retentionsfaktor von Chlorid auf (Abbildung 75, rechts), sind Unterschiede zwischen den Radikalstartern sichtbar. Für KPS und BPO erhöht sich der Selektivitätsfaktor mit steigender VB-DEMA-Konzentration und erzielter Austauscherkapazität und bleibt dann auf einem konstanten Wert, wohingegen er sich für Cyclohexanon mit steigender Kapazität nicht verändert.

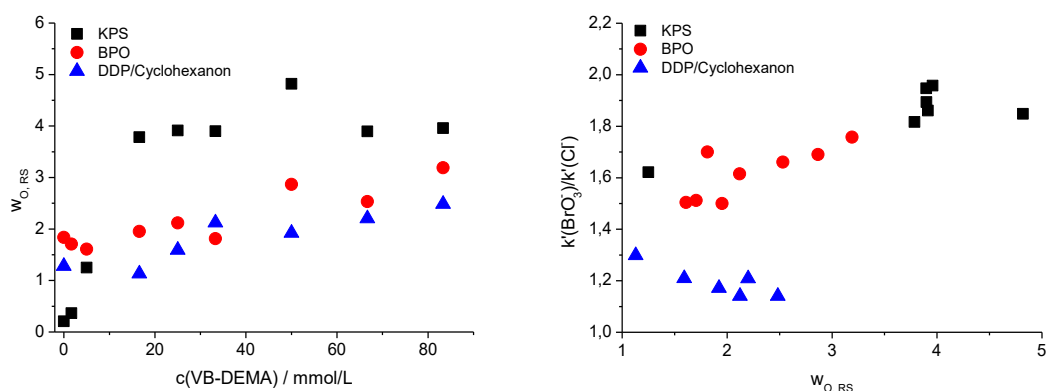


**Abbildung 75: Chromatogramme der Messungen des 7er-Standards und der Messung von Bromat für Anionenaustauscher mit vergleichbarer Kapazität, die mit den verschiedenen Radikalstartern hergestellt worden sind (links) sowie Auftragung des Selektivitätsfaktors von Bromat in Bezug auf Chlorid gegen die eingesetzte Konzentration an VB-DEMA unter Verwendung verschiedener Radikalstarter. (rechts). Die für die Funktionalisierung verwendeten Konzentrationen an VB-DEMA sind in der Abbildung vermerkt. Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymere: LMP-075; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.**

Die Abhängigkeit der Bromatselektivität von Radikalstarter und der eingesetzten Konzentration an VB-DEMA deutet auf Unterschiede der Umgebung der Anionenaustauscher hin. Bei Bromat handelt es sich um ein leicht polarisierbares Anion, das stark durch sekundäre Wechselwirkungen beeinflusst wird. Diese lassen sich möglicherweise durch hydrophile Gruppen auf der Oberfläche beeinflussen. Wie unter 7.6 beschrieben erzeugt der Radikalstarter BPO, wie auch KPS und DDP, Ester auf der Oberfläche des Polymers, die im Basischen gespalten werden und das Material in seiner Hydrophilie

beeinträchtigen könnten. Solche Beeinträchtigungen könnten die Veränderungen der Bromatselektivität und auch die Selektivitätseinflüsse der leicht polarisierbaren Anionen Bromid und Nitrat erklären. Die Zahl der hydrophilen Gruppen, die durch den Radikalstarter auf dem Polymer gebildet werden, können über ihren Sauerstoffanteil  $w_{O,RS}$  bestimmt werden.

Wird  $w_{O,RS}$  in Abbildung 76 gegen die eingesetzte Stoffmenge an VB-DEMA und den Selektivitätsfaktor von Bromat aufgetragen, kann kein klarer Einfluss von  $w_{O,RS}$  auf die Selektivität beobachtet werden. Eine Korrektur von  $w_{O,RS}$ , der auch durch die Alkoholgruppen der Austauscherguppen beeinflusst wird, um ausschließlich den Sauerstoffanteil durch auf der Oberfläche erzeugte Ester und Alkohole zu berücksichtigen, zeigt ebenfalls keine Korrelation.



**Abbildung 76:** Auftragung des prozentualen Sauerstoffgehalts der funktionalisierten PS/DVB-Polymere gegen die eingesetzte Stoffmenge an VB-DEMA (links) sowie Auftragung des Retentionsfaktors von Bromat gegen den Sauerstoffgehalt der funktionalisierten PS/DVB-Polymere (rechts).

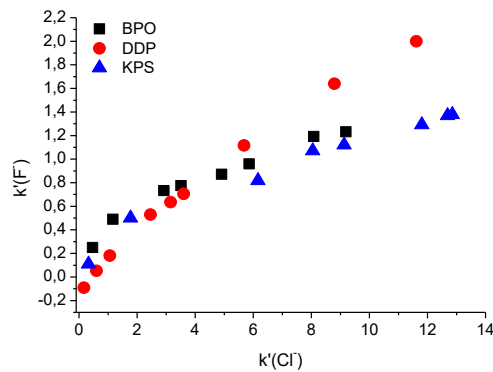
### 7.2.7 Einfluss des Radikalstarters auf die Selektivität von Fluorid

Die Selektivität von Fluorid ist ein weiterer interessanter Punkt bei der Herstellung von Anionenaustauschern. In einigen Fällen, wie beispielsweise bei Latexaustauschern, zeigt Fluorid keinerlei oder deutlich verringerte Retention und eluiert somit im Totvo-

---

lumen, wodurch eine Bestimmung von Fluorid behindert wird. Zwar konnte in den vorherigen Abschnitten anhand der Chromatogramme nicht beobachtet werden, dass sich die Retentionszeit von Fluorid drastisch verringerte, schwächere Änderungen der Selektivität können auf diese Weise jedoch nicht identifiziert werden. Abbildung 77 zeigt daher die Auftragung des Retentionsfaktors von Fluorid gegen den Retentionsfaktor von Chlorid. Im Fall jedes Radikalstarters kann beobachtet werden, dass bei niedrigeren Kapazitäten eine stärkere Zunahme des Retentionsfaktors von Fluorid vorliegt, als bei höheren Kapazitäten, bei denen dann ein lineares Verhalten beobachtet werden kann.

Während für BPO und KPS außerdem fast identische Verläufe vorliegen, kann bei DDP mit Cyclohexanon eine verhältnismäßig geringere Retention von Fluorid bei niedrigen Kapazitäten beobachtet werden. Steigt die Kapazität dann jedoch stärker an, erhöht sich die Retention von Fluorid für die DDP-Säulen stärker, als dies bei BPO und KPS der Fall ist. Auch in Bezug auf Fluorid kann also ein Einfluss auf die Selektivität festgestellt werden. Die Ursache für die geringere Fluoridretention bei niedrigen Kapazitäten kann möglicherweise ein Effekt durch den Suppressor der Anlage darstellen. Eine eindeutige Identifizierung der Ursache war jedoch nicht möglich.



**Abbildung 77:** Auftragung des Retentionsfaktors von Fluorid gegen den Retentionsfaktor von Chlorid für die Trennsäulen, die mit unterschiedlichen Radikalstartern hergestellt worden sind.

### 7.3 Einfluss des Lösungsmittels auf die Pffropfpolymerisation

PS/DVB-Partikel lassen sich in Wasser normalerweise nicht suspendieren. Die Suspendierbarkeit wird im Fall dieser Reaktion nur dadurch erreicht, dass die Partikel erst durch ein organisches Lösungsmittel benetzt werden, welches dann wiederum eine Suspendierbarkeit in Wasser ermöglicht. Während der Reaktion kann davon ausgegangen werden, dass die PS/DVB-Partikel weiterhin größtenteils mit Lösungsmittel und nicht mit Wasser benetzt sind. In direkter Nähe zur Partikeloberfläche sollte die Lösungsmittelkonzentration damit im Vergleich zur umgebenden Bulk-Phase erhöht vorliegen. Mit steigender Entfernung zur Partikeloberfläche nähert sich die Lösungsmittelkonzentration dann graduell der Konzentration in der Bulk-Phase an (vgl. Abbildung 78). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass das Lösungsmittel einen großen Einfluss auf die Funktionalisierung besitzt, da es maßgeblichen Einfluss auf die Funktionalisierungsumgebung nimmt. Ein sehr hydrophober Radikalstarter sollte sich beispielsweise bevorzugt in der Nähe des PS/DVB-Partikels aufhalten, da die Lösungsmittelkonzentration hier erhöht vorliegt. Hydrophilere Radikalstarter sollten sich dagegen eher in der Bulk-Phase aufhalten. Das gleiche Verhalten sollte auch für das ionische Monomer angenommen werden können.

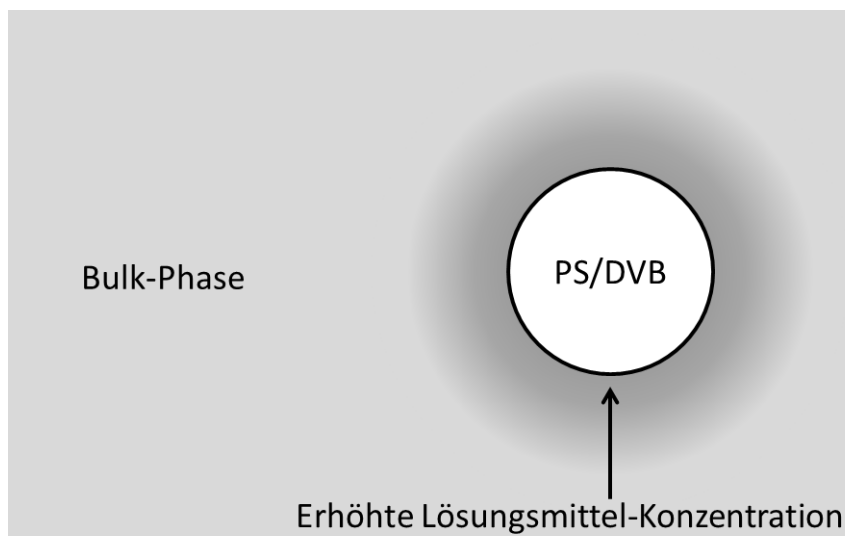


Abbildung 78: Schematische Darstellung der erhöhten Konzentration an Lösungsmittel um den suspendierten PS/DVB-Partikel.

---

Diese Überlegungen werden durch die unter 5.4 diskutierten Ergebnisse untermauert, bei denen starke Änderungen der Austauschereigenschaften durch den Wechsel des Lösungsmittels von Aceton zu DMSO beobachtet werden konnten. Bei Verwendung von DMSO verschlechterten sich besonders die Asymmetriefaktoren von Nitrat und Bromid im Gegensatz zur Verwendung von Aceton, während die theoretischen Bodenzahlen vergleichbar blieben oder sich verbesserten.

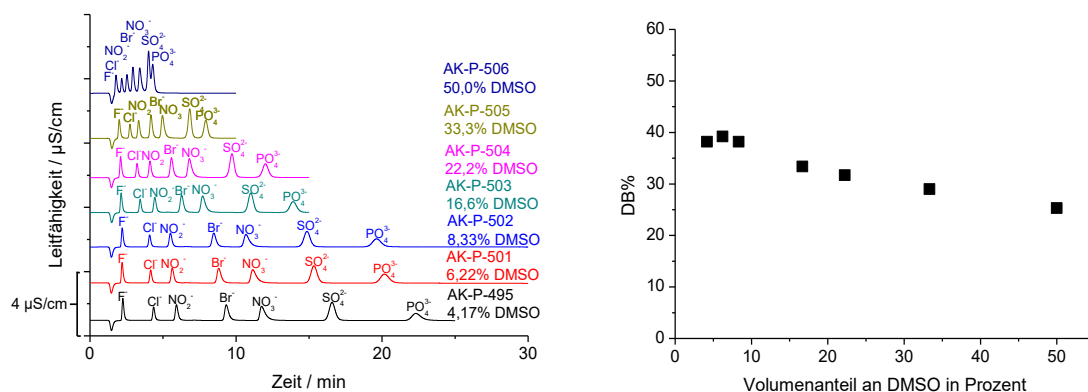
### **7.3.1 Einfluss der Konzentration des organischen Lösungsmittels auf den Reaktionsmechanismus**

In der Vergangenheit konnte bereits festgestellt werden, dass eine erhöhte Konzentration des organischen Lösungsmittels einen starken Einfluss auf die Kapazität des hergestellten Anionenaustauschers besitzt. Steigende Lösungsmittelanteile sorgten bei Verwendung von Ethanol und Aceton als Lösungsmittel für geringere Kapazitäten. An dieser Stelle soll daher der Einfluss der Konzentration an organischem Lösungsmittel am Beispiel von DMSO genauer untersucht werden. Einerseits soll ein Fokus auf die Veränderung der Austauschereigenschaften mit steigender Lösungsmittelkonzentration gelegt und andererseits der Einfluss auf den vorliegenden Reaktionsmechanismus untersucht werden.

Eine Steigerung der Lösungsmittelkonzentration sollte dazu führen, dass sich die Lösungsmittelkonzentration in der Bulk-Phase der Konzentration nahe der PS/DVB-Oberfläche annähert. Hydrophobe Radikalstarter sollten sich damit besser in der Bulk-Phase lösen können, wodurch der Einfluss des *grafting-from*-Mechanismus verringert und der des *grafting-onto*-Mechanismus vergrößert werden sollte.

Die Chromatogramme und der Verlauf von *DB%* bei der Variation der Lösungsmittelkonzentration von 4,17% bis 50,0% DMSO sind in Abbildung 79 dargestellt. Als Radikalstarter wurde BPO verwendet, da dieses unter normalen Bedingungen sowohl den *grafting-from*- als auch den *grafting-onto*-Mechanismus zeigt. Sollten die Reaktionsbedingungen einen der Mechanismen bevorzugen, sollte dies unter Verwendung von BPO leicht zu erkennen sein.

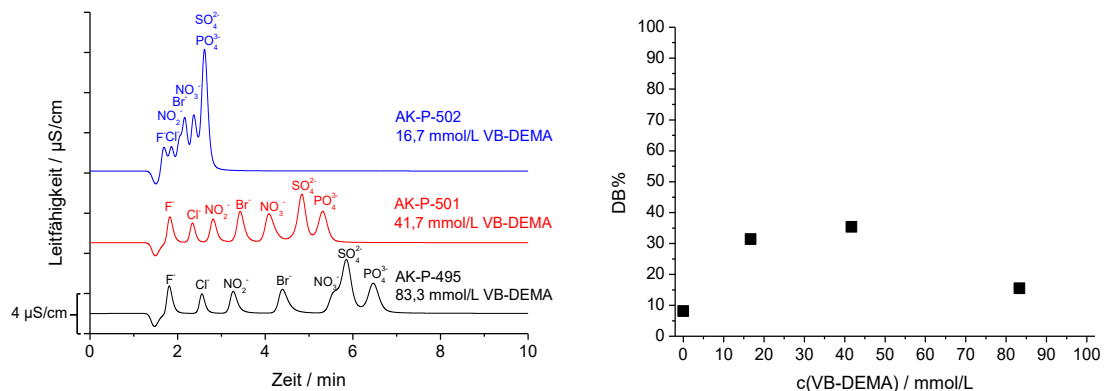




**Abbildung 79:** Chromatogramme der mit unterschiedlichen DMSO-Konzentrationen hergestellten Anionenaustauscher (links) sowie Auftragung der umgesetzten Doppelbindungen in Prozent gegen den Volumenanteil an DMSO. Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymere: LMP-075; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Mit steigendem Anteil an DMSO sinken sowohl die Kapazität als auch *DB%*. Die sinkende Zahl an *DB%* kann durch die Abnahme des *grafting-from*-Mechanismus erklärt werden. Es werden weniger Doppelbindungen direkt mit dem Radikalstarter umgesetzt. Die Abnahme der Kapazität deutet dabei auf eine Zunahme der Homopolymerisation hin, sodass weniger VB-DEMA auf die PS/DVB-Oberfläche gebunden wird.

Eine Variation der VB-DEMA-Konzentration bestätigt diese Vermutung. Werden 0 bis 83,3 mmol/L VB-DEMA bei einem DMSO-Anteil von 50% für die Funktionalisierung genutzt (vgl. Abbildung 80), zeigt sich das für einen *grafting-onto*-Mechanismus typische Verhalten von *DB%*. Wird kein VB-DEMA eingesetzt, wird nur ein sehr geringer Teil von 9% der Doppelbindungen umgesetzt. Mit Zugabe von VB-DEMA steigt *DB%* dann jedoch auf 35% bei 41,7 mmol/L VB-DEMA an und sinkt bei höheren Konzentrationen erneut ab. Mit sinkender Kapazität sinken gleichzeitig auch die Asymmetriefaktoren aufgrund des stärkeren Suppressoreinflusses und die theoretischen Bodenzahlen aufgrund ihrer Berechnungsweise. Es können daher keine Vorteile von erhöhten Lösungsmittelkonzentrationen abgeleitet werden.



**Abbildung 80: Chromatogramme der VB-DEMA-Variation bei einem Anteil von 50% DMSO als Lösungsmittel (links), sowie Auftragung der umgesetzten Doppelbindungen in Prozent gegen die eingesetzte Konzentration an VB-DEMA (rechts). Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymere: LMP-089; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.**

### 7.3.2 Einfluss der Löslichkeit des Radikalstarters im Lösungsmittel auf Kapazität und Selektivität

Nach den zuvor gewonnenen Ergebnissen ist es denkbar, dass die Löslichkeit des verwendeten Radikalstarters im Lösungsmittel einen Einfluss auf die Funktionalisierung besitzt. Liegt das organische Lösungsmittel während der Funktionalisierung um den zu funktionalisierenden PS/DVB-Partikel angereichert vor, sollte die Löslichkeit des Radikalstarters bzw. der gebildeten Radikale im organischen Lösungsmittel sehr stark beeinflussen, ob die Radikale mit der PS/DVB-Oberfläche interagieren können bzw. ob die Radikale in räumlicher Nähe zur PS/DVB-Oberfläche gebildet werden. Eine hohe Löslichkeit sollte dann dazu führen, dass mehr Radikale mit den vinylischen Doppelbindungen auf der Oberfläche des PS/DVB-Polymers reagieren und so einen *grafting-from*-Mechanismus initiieren.

Es besteht außerdem die Möglichkeit, dass der Radikalstarter mit dem organischen Lösungsmittel reagiert. Peroxide besitzen neben der Möglichkeit Radikale zu bilden auch

eine stark oxidierende Wirkung. Nebenreaktionen könnten die Funktionalisierung beeinflussen und damit gleichzeitig auch den Mechanismus verändern oder einschränken.




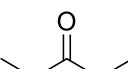
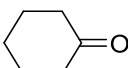
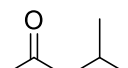
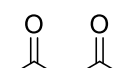
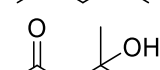
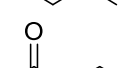
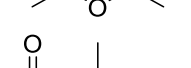
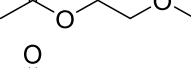
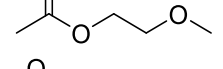
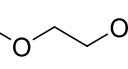

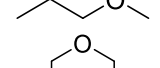
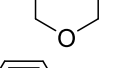
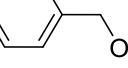

Als Radikalstarter wird an dieser Stelle weiterhin BPO verwendet werden. Wie unter 7.2.2 gezeigt liegt für den Radikalstarter BPO eine Mischung aus *grafting-from*- und *grafting-onto*-Mechanismus vor. Damit eignet sich BPO ideal für die Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses, da eine Veränderung sowohl zu einem stärkeren Einfluss des *grafting-from*- als auch des *grafting-onto*-Mechanismus gut zu erkennen sein sollte.

Die verwendeten Lösungsmittel mussten aus anwendungstechnischen Gründen die folgenden Anforderungen erfüllen, um in der Funktionalisierung Verwendung finden zu können:

- Der Radikalstarter muss hinreichend im Lösungsmittel löslich sein. Ist der Radikalstarter nicht ausreichend löslich, kann keine homogene Verteilung im Reaktionsgemisch gewährleistet werden.
- Das Lösungsmittel muss ausreichend gut in Wasser löslich sein (min. 5 mL in 115 mL Wasser, entspricht einer Löslichkeit von ca. 40 g/L). Ist dies nicht der Fall, so kommt es zu einer Phasentrennung, welche die Reaktion stark stört oder unterbindet.
- Der Siedepunkt des Lösungsmittels muss höher als 70 °C liegen, um einen Verlust dessen während der Reaktion ausschließen zu können.

Anhand ihrer funktionellen Gruppen werden die verwendeten Lösungsmittel in die folgenden Kategorien eingeordnet: Ketone und Sulfoxide, Ester, Ether, Alkohole und Carbonate. Es ist dabei zu beachten, dass einige Lösungsmittel auch unter mehrere dieser Kategorien fallen. Die verwendeten Lösungsmittel mitsamt Siedepunkt und Löslichkeit in Wasser sind in Tabelle 9 aufgelistet, zusätzlich wurden Mischungen aus Ethylencarbonat und 1-Methoxy-2-Propylacetat für die Funktionalisierung verwendet, um so Gemische mit mittlerer Löslichkeit des Radikalstarters zu erzielen.

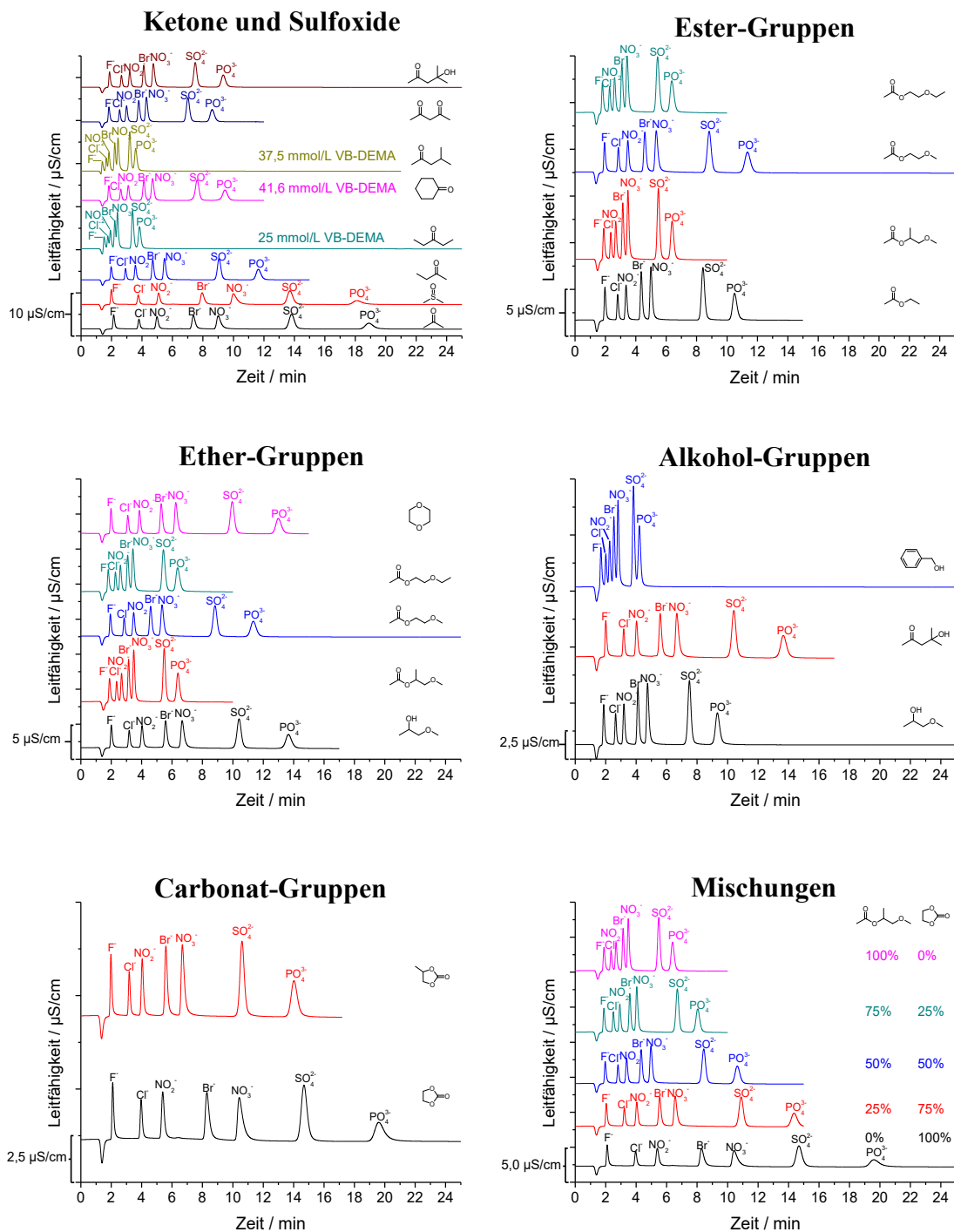
**Tabelle 9: Übersicht über die verwendeten Lösungsmittel sowie ihren Siedepunkt und ihre Wasserlöslichkeit.**

<b>Lösungsmittel</b>	<b>Siede- punkt<sup>[106]</sup></b>	<b>Löslichkeit in Wasser<sup>[106]</sup></b>	<b>Strukturformel</b>
Aceton	56 °C	Vollständig mischbar	
Dimethylsulfoxid	189 °C	1000 g/L bei 20 °C	
Butanon	80 °C	292 g/L bei 20 °C	
3-Pentanon	102 °C	35 g/L bei 25 °C	
Cyclohexanon	156 °C	103 g/L bei 25 °C	
Methylisobutylketon	116 °C	19 g /L bei 20 °C	
Acetylaceton	140 °C	125 g/L bei 20 °C	
Diacetonalkohol	166 °C	Vollständig mischbar	
Ethylacetat	77 °C	86 g/L	
1-Methoxy-2-Propylacetat	148-151 °C	209,3 g/L bei 20 °C	
2-Methoxyethylacetat	144 °C	>150 g/L	
2-Ethoxyethylacetat	156 °C	299 g/L bei 20 °C	
1-Methoxy-2-Propanol	120 °C	Vollständig mischbar	
1,4-Dioxan	101 °C	Vollständig mischbar	
Benzylalkohol	206 °C	40 g/L bei 20 °C	
Ethylencarbonat	248 °C	778 g/L bei 20 °C	
Propylencarbonat	242 °C	240 g/L bei 20 °C	
Acetonitril	82 °C	Vollständig mischbar	

Mit diesen organischen Lösungsmitteln wurden Funktionalisierungen von PS/DVB-Polymer durchgeführt und die Löslichkeit des Radikalstarters in diesem Lösungsmittel nach der Vorschrift unter 9.10 bestimmt. Außerdem wurde die Konzentration des organischen Lösungsmittels während der Funktionalisierung kontrolliert.

Die Funktionalisierung von PS/DVB unter Verwendung der verschiedenen organischen Lösungsmittel verlief in allen Fällen erfolgreich. Es mussten in einigen Fällen jedoch höhere Konzentrationen an VB-DEMA eingesetzt werden, um Austauschermaterialien mit ausreichender Kapazität herstellen zu können. Die Chromatogramme der hergestellten Anionenaustauscher sind in Abbildung 81 dargestellt. Die Materialien mit den höchsten Kapazitäten wurden unter Verwendung von DMSO, Aceton und Ethylencarbonat als organisches Lösungsmittel hergestellt. Die auf diese Weise hergestellten Materialien unterschieden sich deutlich hinsichtlich ihrer Kapazität, Selektivität und Effizienz.

Die Chromatogramme zeigen keinen offensichtlichen Einfluss der funktionellen Gruppe des organischen Lösungsmittels auf die Kapazität oder die Eigenschaften des Anionenaustauschers. Es muss an dieser Stelle außerdem erwähnt werden, dass die verwendeten Lösungsmittel Aceton, Butanon, 2-Methoxyethylacetat und Ethylacetat während der Funktionalisierung aus dem Reaktionsgemisch entwichen sind. Für diese Lösungsmittel sind die Ergebnisse daher, wie bereits für Aceton unter 5.3 diskutiert, unsicher. Bei der Bestimmung der Löslichkeit von BPO in Dioxan wurden außerdem Reaktionsprodukte der beiden Stoffe mittels ESI-MS festgestellt. Da Reaktionen zwischen Ethern und Benzoylperoxid nicht ungewöhnlich sind<sup>[116]</sup> und die Reaktionsprodukte nicht von Bedeutung, wurden diese nicht genauer untersucht. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass BPO während der Reaktion mit dem organischen Lösungsmittel Dioxan reagiert, anstatt die radikalische Polymerisation zu initiieren.

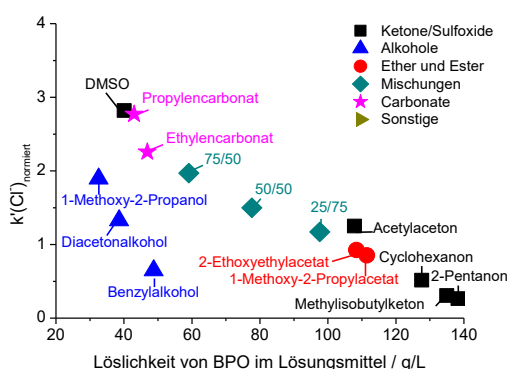


**Abbildung 81: Übersicht über die Chromatogramme von Anionenaustauschern, bei deren Herstellung verschiedene organische Lösungsmittel verwendet wurden; Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymere: Diverse; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.**

Damit trotz der teilweise unterschiedlichen eingesetzten Konzentrationen an VB-DEMA ein Vergleich der Retentionsfaktoren und damit der generierten Kapazität erfolgen kann, wird ein normierter Retentionsfaktor von Chlorid verwendet, der nach Formel 7.2 berechnet werden kann.

$$k'(Cl^-)_{normiert} = \frac{k'(Cl^-)}{\frac{c(VB-DEMA)}{16,6 \text{ mmol/L}}} \quad 7.2$$

Unter Annahme eines annähernd linearen Zusammenhangs zwischen der resultierenden Kapazität des Austauschers und der eingesetzten Konzentration an VB-DEMA kann so der Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen an Monomer eliminiert oder zumindest verringert werden. Abbildung 82 zeigt die Auftragung der normierten Retentionsfaktoren gegen die Löslichkeit des Radikalstarters BPO im jeweiligen Lösungsmittel. Die Auftragung zeigt nur die Lösungsmittel, bei denen keine Abweichungen durch Nebenreaktionen oder den Verlust des Lösungsmittels beobachtet wurden.



**Abbildung 82: Auftragung der normierten Retentionsfaktoren von Chlorid gegen die Löslichkeit des Radikalstarters BPO im jeweiligen Lösungsmittel. Die Abbildung zeigt alle generierten Datenpunkte von Austauschern, bei denen kein Verlust während der Funktionalisierung auftrat.**

Auf den ersten Blick ist ein klarer Trend erkennbar: Der Retentionsfaktor von Chlorid steigt mit sinkender Löslichkeit des Radikalstarters im organischen Lösungsmittel an. Dabei lassen sich, inklusive der nicht gezeigten Daten, drei Gruppen an organischen Lösungsmitteln ausmachen:

Die erste Gruppe organischer Lösungsmittel setzt sich aus all den Lösungsmitteln zusammen, die keine Alkoholfunktion tragen und bei denen keine Abweichungen auf-

---

grund von Lösungsmittelverlust oder Nebenreaktion beobachtet wurden. Diese Lösungsmittel zeigen eine nahezu lineare Abhängigkeit der Kapazität. Eine steigende Löslichkeit des Radikalstarters im organischen Lösungsmittel führt zu einem starken Verlust an Kapazität.

Bei der zweiten Gruppe handelt es sich um die organischen Lösungsmittel, die eine Alkoholfunktion tragen. Es deutet sich auch für diese Lösungsmittel eine lineare Abhängigkeit an. Im Gegensatz zu den übrigen Lösungsmitteln werden jedoch nur geringere Kapazitäten und Retentionsfaktoren erzielt.

Die letzte Gruppe, die nicht in Abbildung 82 dargestellt wurde, besteht aus den organischen Lösungsmitteln, bei denen ein Verlust während der Reaktion oder Nebenreaktionen mit dem Radikalstarter beobachtet wurden. In allen Fällen, bis auf Ethylacetat, werden im Vergleich zur ersten Gruppe bei gleicher Löslichkeit höhere Retentionsfaktoren beobachtet. Wie unter 5.3 bereits diskutiert führen Verluste an organischem Lösungsmittel zu erhöhten Kapazitäten der Anionenaustauscher, während gleichzeitig auch die Eigenschaften der Austauscher beeinflusst werden. Für Dioxan, das Nebenreaktionen mit dem Radikalstarter eingeht, wird überraschend ein ähnliches Verhalten beobachtet. Es wäre naheliegend, dass eine Reaktion des BPO mit Dioxan zu einer Verringerung der Kapazität führt, da BPO mit Dioxan statt mit den vinylischen Doppelbindungen reagiert. Die steigende Kapazität lässt sich aber möglicherweise dadurch erklären, dass gleichzeitig auch die Wahrscheinlichkeit eines Kettenabbruchs verringert wird, oder aber auch die Reaktionsprodukte von BPO und Dioxan weiterhin eine Initiierung ermöglichen.

Eine mögliche Ursache für die verringerte Kapazität der Austauscher bei Verwendung von Lösungsmitteln mit hoher Löslichkeit des Radikalstarters könnte eine erhöhte Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruchs darstellen. Liegt eine erhöhte Konzentration des organischen Lösungsmittels um den zu funktionalisierenden PS/DVB-Partikel vor, in dem sich der Radikalstarter sehr gut löst, liegen viele Radikalstartermoleküle in der Nähe der Partikeloberfläche vor. Findet eine Initiation an der vinylischen Doppelbindung statt, während gleichzeitig viele Radikalstarter-Radikale in der Nähe vorliegen, ist eine Kettenabbruchreaktion wahrscheinlicher. Aufgrund der Tatsache, dass es sich bei BPO um ein starkes Oxidationsmittel handelt, könnten hohe BPO-Konzentrationen in der

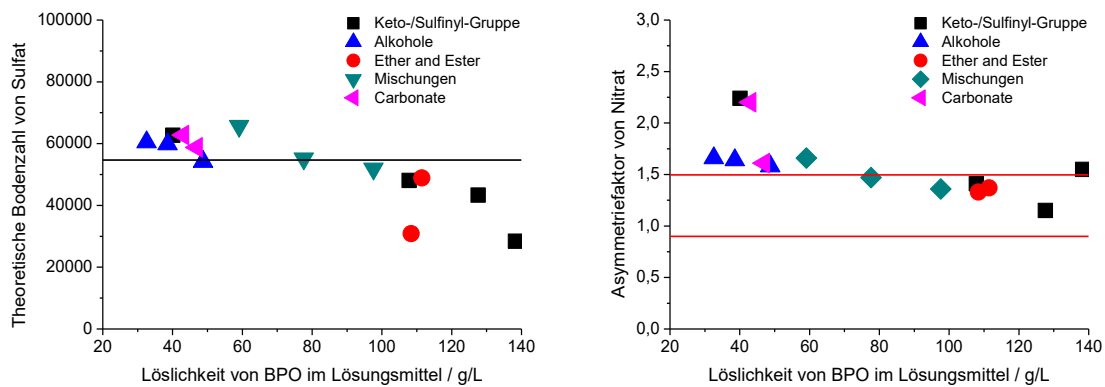


Nähe zur Oberfläche auch für eine Oxidation der Polymeroberfläche sorgen. Die resultierenden Änderungen der Oberflächeneigenschaften könnten dann unterschiedliche chromatographische Eigenschaften zur Folge haben.

Weiterhin besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass es sich hier um einen Effekt der Löslichkeit des organischen Lösungsmittels VB-DEMA handelt. Sollte sich die Löslichkeit von VB-DEMA in den Lösungsmitteln entgegengesetzt zu der Löslichkeit des Radikalstarters verhalten, da dieses im Gegensatz zu BPO sehr hydrophil ist, besteht ebenfalls die Möglichkeit, dass weniger VB-DEMA für die Polymerisation auf der Oberfläche des Partikels zur Verfügung steht, wodurch geringere Kapazitäten erzeugt werden.

Neben einem Einfluss auf die Kapazität werden auch weitere Eigenschaften der erzeugten Anionenaustauscher beeinflusst. In Abbildung 83 sind die theoretischen Bodenzahlen von Sulfat (links) sowie die Asymmetriefaktoren von Nitrat (rechts) gegen die Löslichkeit des Radikalstarters im Lösungsmittel aufgetragen. Dabei sind nur die Daten für solche Lösungsmittel gezeigt, bei denen kein Verlust und keine Nebenreaktion aufgetreten sind.

In beiden Fällen zeigt sich ein Trend mit zunehmender Löslichkeit des Radikalstarters. Während sich die theoretischen Bodenzahlen von Sulfat mit steigender Löslichkeit des Radikalstarters verschlechtern, verbessern sich die Asymmetriefaktoren von Nitrat. In beiden Fällen muss angemerkt werden, dass für die Säulen unterschiedliche Retentionszeiten vorlagen. Da die theoretischen Böden direkt und die Asymmetriefaktoren aufgrund des Einflusses des Messsystems indirekt von den Retentionszeiten abhängen, sind die Absolutwerte nicht vollständig verlässlich. Der beobachtete Trend sinkender theoretischer Bodenzahlen bei gleichzeitiger Verbesserung der Asymmetriefaktoren konnte jedoch durch Messungen einiger ausgewählter Säulen mit einem schwächeren Eluenten bzw. durch Funktionalisierungen mit größeren Konzentrationen an VB-DEMA bestätigt werden. Eine mögliche Ursache für diese unterschiedliche Eigenschaften könnten abweichende Kettenlängen der generierten Anionenaustauscher darstellen.



**Abbildung 83:** Auftragung der theoretischen Bodenzahlen von Sulfat (links) sowie der Asymmetriefaktoren von Nitrat (rechts) gegen die Löslichkeit des Radikalstarters BPO im jeweiligen organischen Lösungsmittel. Aufgetragen sind nur solche Lösungsmittel, bei deren Verwendung kein Verlust und keine Nebenreaktionen auftraten. Die horizontalen Linien geben typische Bodenzahlen kommerzieller Säulen für Sulfat (links) an bzw. grenzen den Bereich der Asymmetriefaktoren ein, den kommerzielle Säulen typischerweise zeigen. Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Eine Auftragung der Selektivität von Bromid, Nitrat und Sulfat gegen die Löslichkeit des Radikalstarters im jeweiligen Lösungsmittel zeigt auf den ersten Blick keinen Zusammenhang (vgl. Abbildung 84, links). Es werden scheinbar Trennsäulen mit ähnlichen Selektivitäten erzeugt. Unter 7.2.4 konnte jedoch bereits festgestellt werden, dass ein Einfluss der Kapazität auf die Selektivität möglich ist. Da die mit unterschiedlichen Lösungsmitteln hergestellten Trennsäulen jedoch unterschiedliche Kapazitäten aufweisen, muss dieser Faktor in die Auftragung mit einbezogen werden. Eine Auftragung der Selektivitäten gegen den Retentionsfaktor von Chlorid (vgl. Abbildung 84, rechts) zeigt die Zunahme der Nitrat- und Bromidselektivität mit der steigenden Kapazität der Trennsäule.

Ob die Selektivität der Trennsäule in jedem Fall von der Kapazität abhängig ist, oder ob es, wie unter 7.2.4 beobachtet, nur für bestimmte Lösungsmittel eine solche Abhängigkeit besteht, wird unter 7.3.3 genauer untersucht.

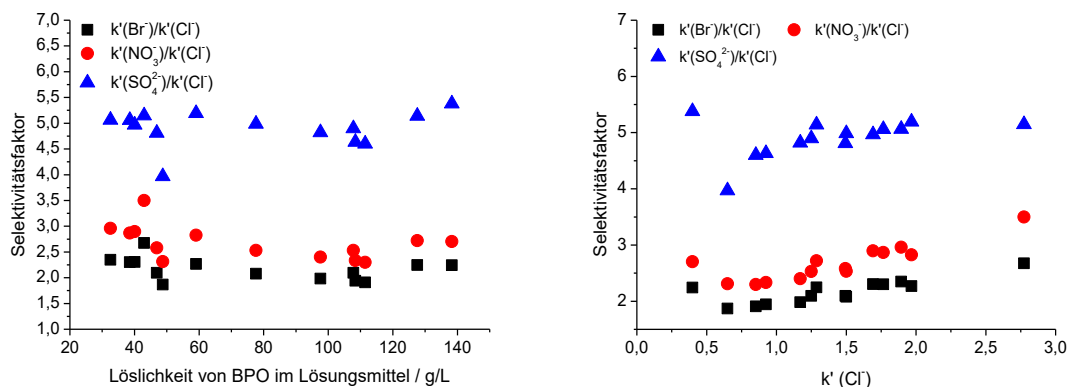


Abbildung 84: Auftragung der Selektivität gegen die Löslichkeit von BPO im jeweiligen verwendeten Lösungsmittel (links) bzw. gegen den Retentionsfaktor von Chlorid (links).

Neben der Selektivität von Nitrat und Bromid kann außerdem auch ein Einfluss des Lösungsmittels auf die Selektivität von Bromat festgestellt werden. Mit sinkender Löslichkeit des Radikalstarters im organischen Lösungsmittel sinkt der Selektivitätsfaktor von Bromat in Bezug auf Chlorid (Abbildung 85, links).

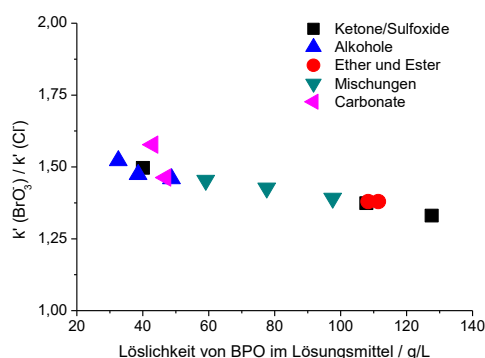


Abbildung 85: Auftragung des Selektivitätsfaktors von Bromat (links) sowie Bromid, Nitrat und Sulfat (rechts) in Bezug auf Chlorid gegen die Löslichkeit des Radikalstarters im jeweiligen Lösungsmittel. Aufgetragen sind nur solche Lösungsmittel, bei deren Verwendung kein Verlust und keine Nebenreaktionen auftraten.

Der Unterschied zwischen hoher und niedriger Löslichkeit des Radikalstarters im organischen Lösungsmittel ähnelt sehr stark dem Unterschied, der zuvor auch zwischen einer Mischung aus *grafting-from*- und *grafting-onto*-Mechanismus und dem fast vollständigen *grafting-from*-Mechanismus beobachtet wurde. Retentionsfaktoren, theoretische Bodenzahlen und Asymmetriefaktoren sinken ab, während Bromat in Richtung

---

von Chlorid verschoben wird. Steigende Kapazitäten, die bei niedrigen Löslichkeiten des Radikalstarters im Lösungsmittel erzielt wurden, zeigten außerdem ebenfalls steigende Selektivitätsfaktoren von Bromid und Nitrat. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass die Veränderung des Lösungsmittels und damit die Veränderung der Löslichkeit des Radikalstarters im Lösungsmittel auch einen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus besitzen.

### 7.3.3 Einfluss der Löslichkeit des Radikalstarters im organischen Lösungsmittel auf den Reaktionsmechanismus

Aufgrund der vorherigen Beobachtungen bei Variation des Lösungsmittels soll an dieser Stelle der Einfluss des organischen Lösungsmittels auf den Reaktionsmechanismus anhand von drei ausgewählten Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen untersucht werden. Als Lösungsmittel wurden DMSO, das 50/50-Gemisch (v/v) aus Ethylencarbonat und 1-Methoxy-2-Propylacetat sowie Cyclohexanon verwendet, da diese sehr unterschiedliche Löslichkeiten für den verwendeten Radikalstarter BPO besitzen. Die verwendeten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische sind in Abbildung 86 mitsamt der bestimmten Löslichkeit von BPO dargestellt.

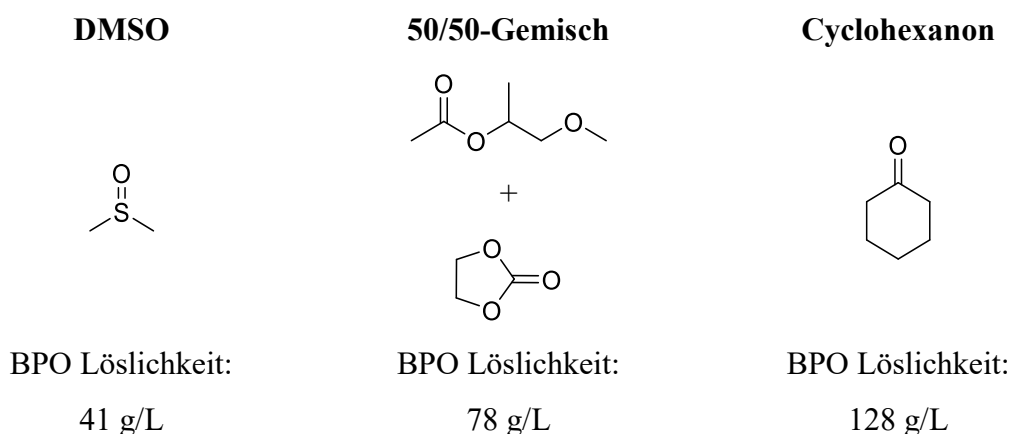
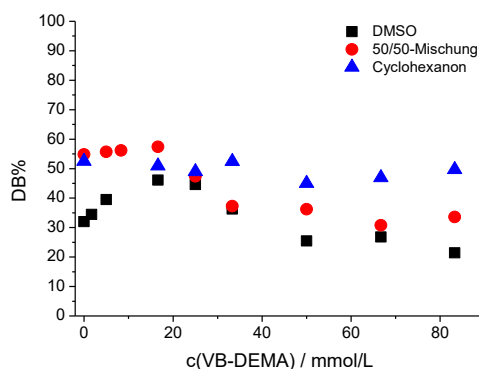


Abbildung 86: Übersicht über die für die Untersuchung des Mechanismus verwendeten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische mitsamt der für Benzoylperoxid bestimmten Löslichkeit.

Für die Untersuchung des Reaktionsmechanismus wurden auch in diesem Fall Funktionalisierungen mit Konzentrationen von 0 bis 83,3 mmol/L VB-DEMA durchgeführt und im Anschluss Chromatogramme und IR-Daten der resultierenden Anionenaustauscher aufgenommen. Abbildung 87 zeigt die Auftragung von  $DB\%$  gegen die eingesetzte Konzentration an VB-DEMA für die verwendeten Lösungsmittel- bzw. Lösungsmittelgemische. Die Ergebnisse legen bereits auf den ersten Blick offen, dass es sich je nach verwendetem organisches Lösungsmittel um unterschiedliche Reaktionsmechanismen bzw. unterschiedliche Einflüsse der Reaktionsmechanismen handelt.



**Abbildung 87:** Auftragung des Anteils umgesetzter Doppelbindungen  $DB\%$  gegen die eingesetzte Konzentration an VB-DEMA für die drei genutzten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische.

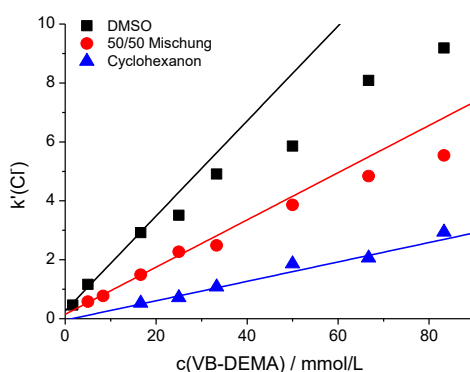
In allen drei Fällen kann festgestellt werden, dass ein Einfluss des *grafting-from*-Mechanismus besteht, da bei jeder Umsetzung in Abwesenheit von VB-DEMA Doppelbindungen durch Reaktion mit dem Radikalstarter umgesetzt werden. Für das 50/50-Gemisch kann mit steigender Konzentration an VB-DEMA bis hin zu 16,7 mmol/L ein leichter Anstieg von  $DB\%$  auf ca. 59% beobachtet werden. Höhere Konzentrationen sorgen für geringere Anteile umgesetzter Doppelbindungen bis hin zu ca. 35% bei 83,3 mmol/L VB-DEMA. Der Einfluss der Konzentration ähnelt damit für das 50/50-Gemisch dem Einfluss, der auch für DMSO als Lösungsmittel beobachtet wurde. Bei geringen Konzentrationen scheint der *grafting-from*-Mechanismus jedoch einen bedeutenderen Einfluss zu besitzen, als dies bei DMSO als Lösungsmittel der Fall ist. Die höhere Löslichkeit des Radikalstarters im Gemisch führt also zu einem stärkeren Einfluss des *grafting-from*-Mechanismus.

---

Diese Beobachtung wird bei Betrachtung der Ergebnisse mit Cyclohexanon als Lösungsmittel weiter bestätigt. Der Anteil umgesetzter Doppelbindungen zeigt in diesem Fall keine erkennbare Abhängigkeit von der Konzentration des ionischen Monomers, wie es im Fall eines alleinigen *grafting-from*-Mechanismus zu erwarten ist. Die Anzahl umgesetzter Doppelbindungen schwankt zwischen 45% und 52%, ohne einen Einfluss der Monomerkonzentration zu zeigen.

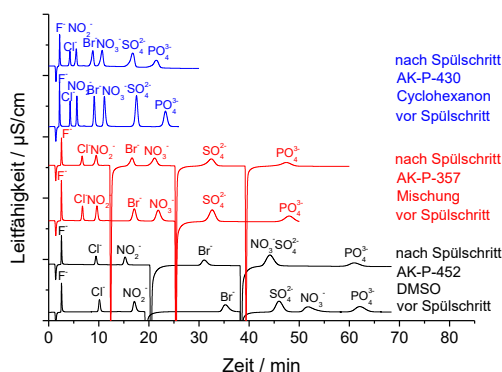
Ein bemerkenswerter Unterschied kann hier außerdem beim Vergleich der Ergebnisse von BPO in Cyclohexanon und DDP in Cyclohexanon aus dem vorherigen Abschnitt beobachtet werden: Während bei DDP als hydrophoberem Radikalstarter bei höheren Konzentrationen an Monomer eine Verringerung der umgesetzten Doppelbindungen beobachtet werden konnte (vgl. 7.2.3), ist dies für den weniger hydrophoben Radikalstarter BPO nicht der Fall. Dies legt nahe, dass zur Kontrolle des Reaktionsmechanismus das Lösungsmittel an den Radikalstarter angepasst werden muss.

Die in Abbildung 88 gegen die eingesetzte Konzentration an VB-DEMA aufgetragenen Retentionsfaktoren bestätigen außerdem die unterschiedlichen Einflüsse der Homopolymerisation. Wird eine Ausgleichsgerade durch die drei Punkte bei der jeweils niedrigsten Konzentration an VB-DEMA gelegt, so weichen die Retentionsfaktoren bei höheren Konzentrationen an VB-DEMA für DMSO und die Lösungsmittelmischung stark von diesen Geraden ab, während für Cyclohexanon ein lineares Verhalten vorliegt.



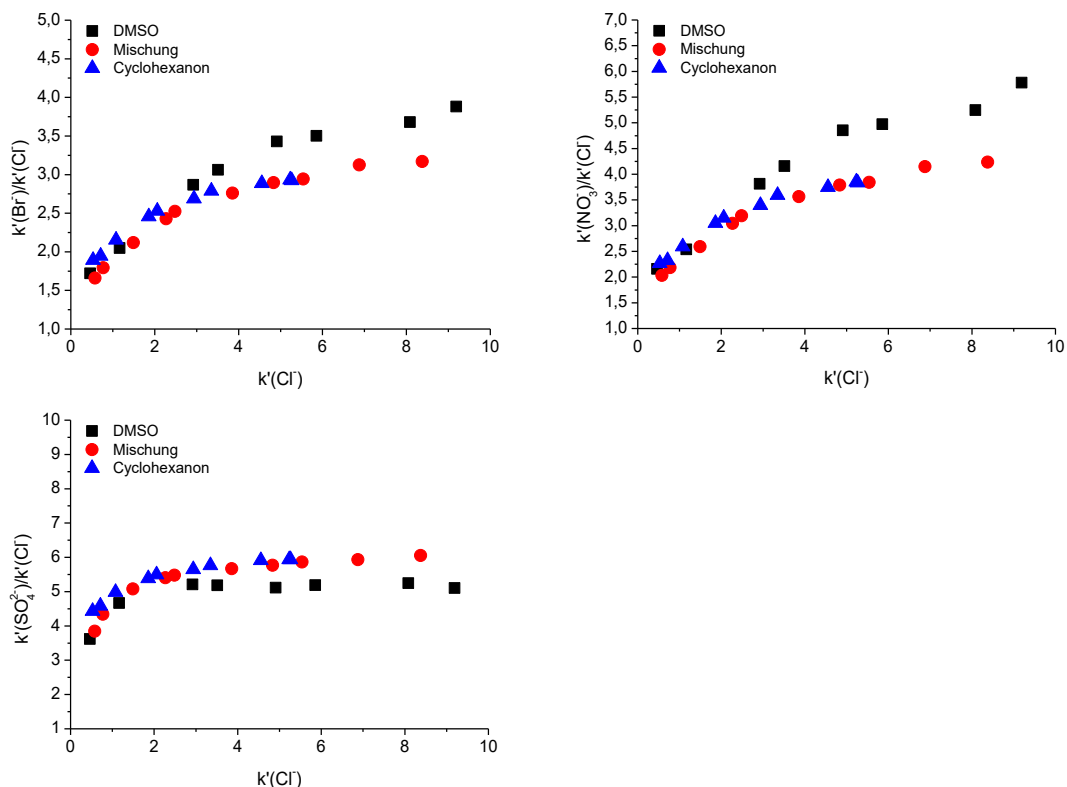
**Abbildung 88:** Auftragung der Retentionsfaktoren von Chlorid gegen die eingesetzte Konzentration an VB-DEMA. Die eingezeichneten Geraden entsprechen den Ausgleichsgeraden, die für die ersten drei Datenpunkte der jeweiligen Reihe berechnet wurden.

Auch in diesem Fall wurden Spülschritte mit einem Aceton-Wasser-Gemisch (10/90, v/v) für die Säulen mit der höchsten verwendeten Monomerkonzentration von 83,3 mmol/L durchgeführt. Die in Abbildung 89 dargestellten Chromatogramme zeigen für die Lösungsmittelmischung und Cyclohexanon keine Veränderung der Retentionszeit nach dem Spülschritt. Es befindet sich daher kein adsorbiertes Homopolymer auf den hergestellten Trennsäulen



**Abbildung 89:** Vergleich der Chromatogramme der mit verschiedenen Lösungsmitteln hergestellten Anionenaustauscher vor und nach den Spülschritten mit einem Aceton/Wasser Gemisch (10/90, v/v). Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymere: LMP-063 (DMSO, Mischung), LMP-044 (Cyclohexanon); Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Steigende Kapazitäten führen unter Verwendung der drei Lösungsmittel außerdem zu unterschiedlichen Einflüssen auf die Selektivität von Bromid, Nitrat und Sulfat. Bei niedrigen Kapazitäten ähneln sich die Selektivitätsfaktoren aller drei Ionen bei gleicher Kapazität und steigen an. Bei einem weiteren Anstieg der Kapazität ändert sich die Steigung jedoch in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Während die Selektivitätsfaktoren von Bromid und Nitrat bei DMSO als Lösungsmittel weiter ansteigen, verändern sich die Selektivitäten im Fall der Lösungsmittelmischung und bei Verwendung von Cyclohexanon nicht weiter. Für Sulfat können dagegen im Fall der Mischung und Cyclohexanon höhere Selektivitätsfaktoren beobachtet werden, die jedoch auch ab einer gewissen Kapazität der Trennsäule nicht weiter ansteigen.

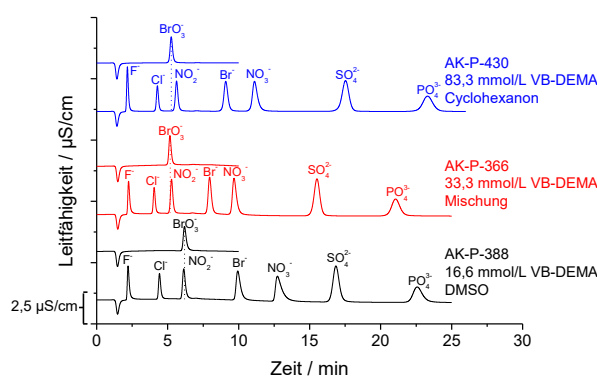


**Abbildung 90:** Auftragung der Selektivitätsfaktoren von Bromid (oben links), Nitrat (oben rechts) und Sulfat (unten links) gegen den Kapazitätsfaktor von Chlorid der in unterschiedlichen Lösungsmitteln hergestellten Trennsäulen.

Die Daten zeigen auch, dass mit höherer Löslichkeit geringere theoretische Bodenzahlen, bessere Asymmetriefaktoren und eine Verschiebung des Bromatsignals in Richtung des Chloridsignals beobachtet werden können. Vergleicht man die Chromatogramme von drei Trennsäulen, die mit einem unterschiedlichen organischen Lösungsmittel funktionalisiert wurden, aber vergleichbare Kapazitäten besitzen, sind die Unterschiede deutlich sichtbar (vgl. Abbildung 91). Die Bodenzahlen liegen für die mit DMSO hergestellte Säule für Sulfat und Nitrat bei ca.  $66.000\text{ m}^{-1}$  bzw.  $50.000\text{ m}^{-1}$ , während für Cyclohexanon lediglich  $58.000\text{ m}^{-1}$  bzw.  $44.000\text{ m}^{-1}$  erzielt werden. Auch der Asymmetriefaktor von Nitrat ist bei Verwendung von Cyclohexanon mit 1,32 im Vergleich zu 2,32 bei Verwendung von DMSO deutlich geringer. Bei Verwendung der Mischung aus 1-Methoxy-2-Propylacetat und Ethylencarbonat werden Bodenzahlen von  $64.000\text{ m}^{-1}$  für Sulfat und  $52.000\text{ m}^{-1}$  für Nitrat und ein Asymmetriefaktor von 1,47 für Nitrat erzielt.



Mit steigendem Einfluss des *grafting-from*-Mechanismus werden die Eigenschaften der Trennsäule daher stark verändert. Selektivität, Trenneffizienz und Asymmetriefaktoren verändern sich aufgrund der *grafting-from*-Mechanismus stark. Dabei ist unklar, weshalb die beobachteten Unterschiede zustandekommen, da sich die grundlegende Struktur der erzeugten Austauscher bei unterschiedlichen Mechanismen nicht maßgeblich unterscheiden sollten. Die erhaltenen Ergebnisse weisen jedoch auf deutliche Unterschiede der Austauscher hin.



**Abbildung 91: Chromatogramme von Anionenaustauschern mit vergleichbarer Kapazität, die mit unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln hergestellt worden sind. Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymere: TW009 (DMSO), LMP-032 (Mischung), LMP-044 (Cyclohexanon); Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.**

### 7.3.4 Einfluss der Löslichkeit des Monomers im organischen Lösungsmittel

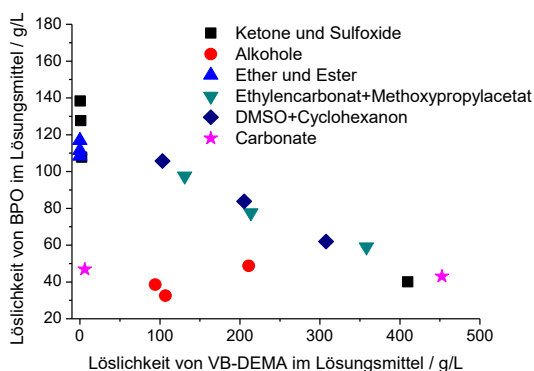
Neben der Löslichkeit des Radikalstarters im verwendeten Lösungsmittel könnte auch die Löslichkeit des Monomers in diesem Lösungsmittel für die Funktionalisierung von Bedeutung sein. Wird davon ausgegangen, dass sich während der Funktionalisierung eine Schicht mit erhöhter Konzentration an organischem Lösungsmittel um die PS/DVB-Partikel ausbildet, beeinflusst die Löslichkeit des Monomers VB-DEMA möglicherweise auch, wie gut die Oberfläche funktionalisiert werden kann. Ist die Löslich-

---

keit des Monomers hoch, so kann das Monomer mit vinylischen Doppelbindungen reagieren, an denen zuvor das Kettenwachstum durch den Radikalstarter initiiert wurde.

Da für die zuvor unter 7.3.2 verwendeten Lösungsmittel bereits chromatographische Daten vorliegen, wurde für die Lösungsmittel, für die kein Verlust und keine Nebenreaktion beobachtet wurden, die Löslichkeit des Monomers VB-DEMA nach der Vorschrift unter 9.10 bestimmt. Wird davon ausgegangen, dass sowohl bei einem *grafting-from*-, als auch im Fall eines *grafting-onto*-Mechanismus die Löslichkeit des Monomers eine Rolle für die erzeugte Kapazität und die Austauschereigenschaften spielt, sollte sich dies ebenfalls in einer Auftragung der jeweiligen Parameter gegen die Löslichkeit des Monomers im Lösungsmittel zeigen. Verhalten sich Löslichkeit des Radikalstarters und Löslichkeit des Monomers für die organischen Lösungsmittel außerdem gegensätzlich, könnte das den Verlust an Kapazität bei hoher Löslichkeit des Radikalstarters erklären.

In Abbildung 92 ist die bestimmte Löslichkeit von BPO gegen die Löslichkeit von VB-DEMA in den jeweiligen Lösungsmitteln aufgetragen. Für die verwendeten Mischungen aus Ethylencarbonat und Methoxypropylacetat sowie DMSO und Cyclohexanon ist ein linearer Zusammenhang der beiden Löslichkeiten zu erkennen, da sich die Löslichkeit der jeweiligen Komponente annähert. Für die übrigen Lösungsmittel kann kein Zusammenhang der beiden Löslichkeiten identifiziert werden. Die Lösungsmittel mit hoher BPO Löslichkeit weisen jedoch allesamt niedrige Löslichkeiten von VB-DEMA auf.



**Abbildung 92: Auftragung der Löslichkeit von BPO gegen die Löslichkeit von VB-DEMA in den verschiedenen verwendeten Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen.**

Wird außerdem der normierte Retentionsfaktor als Maß der Kapazität der jeweils hergestellten Austauschermaterialien gegen die Löslichkeit von VB-DEMA im verwendeten Lösungsmittel aufgetragen (Abbildung 93), so zeigt sich auch in diesem Fall nur für die Mischungen ein lineares Verhalten. Für die übrigen Lösungsmittel kann kein Zusammenhang zwischen Retentionsfaktor und Löslichkeit des Monomers beobachtet werden. Es kann daher ausgeschlossen werden, dass die beobachteten Einflüsse des Lösungsmittels durch die Löslichkeit des Monomers verursacht wurden.

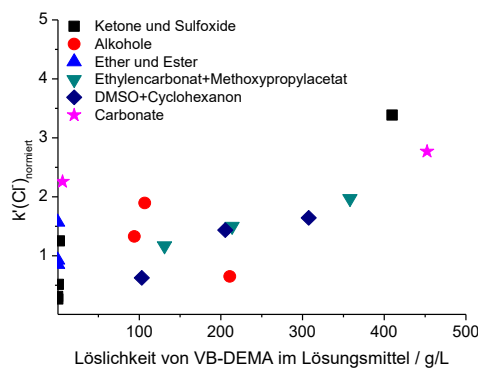


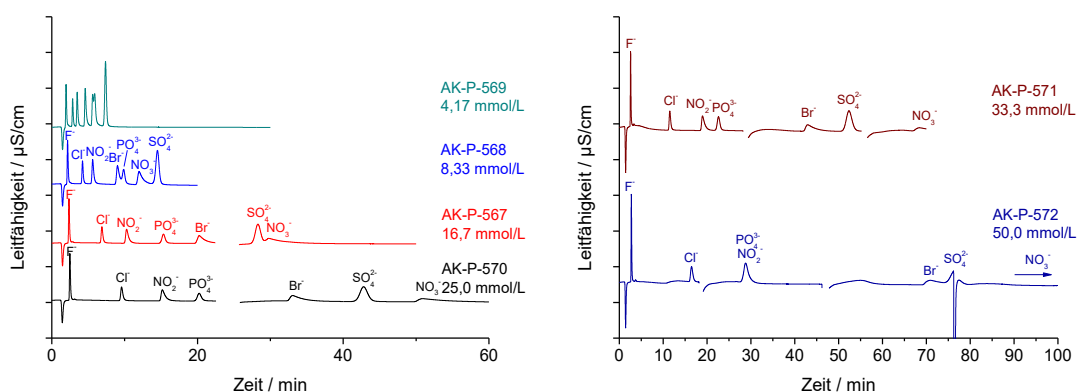
Abbildung 93: Auftragung der normierten Retentionsfaktoren gegen die Löslichkeit von VB-DEMA im jeweils verwendeten Lösungsmittel.

### 7.4 Einfluss des verwendeten Monomers

Die bisher gezeigten Funktionalisierungen fanden unter Verwendung von VB-DEMA als Monomer statt. Es kann davon ausgegangen werden, dass auch das verwendete Monomer einen Einfluss auf den Mechanismus der Funktionalisierung besitzt. Da die bisherigen Ergebnisse eine starke Beeinflussung des Reaktionsmechanismus durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der jeweiligen Reaktionsteilnehmer in der Nähe der PS/DVB-Oberfläche oder in freier Lösung andeuten, sollte auch das verwendete Monomer den Reaktionsablauf beeinflussen. Das Monomer hat jedoch keinerlei Einfluss darauf, ob die Radikale auf dem PS/DVB oder in freier Lösung generiert werden. Die Affinität des Monomers zur hydrophoben stationären Phase oder der wässrigen Bulkphase sollte jedoch besonders im Fall eines *grafting-onto*-Mechanismus starken Einfluss

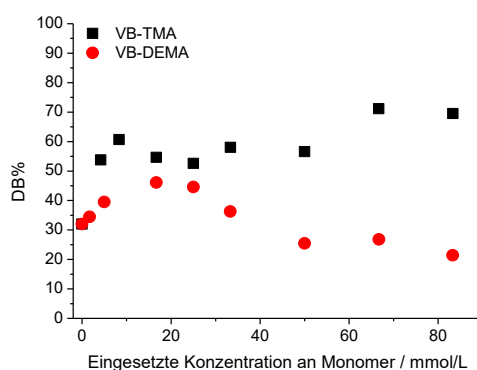
besitzen. Eine höhere Affinität des Monomers zur stationären Phase sollte die Funktionalisierung gegenüber der Homopolymerisation bevorzugen, was durch eine größere Zahl umgesetzter Doppelbindungen identifizierbar sein sollte.

Zu diesem Zweck wurden Funktionalisierungen mit VB-TMA (vgl. Abbildung 13, S. 51) durchgeführt. Bei diesem Monomer handelt es sich, wie auch bei VB-DEMA, um ein ionisches Styrolderivat, das ein quartäres Ammoniumion trägt. Das Ammoniumion ist dabei mit drei Methylgruppen substituiert und trägt keine Alkoholgruppen an den Substituenten, sodass es sich in diesem Fall um ein hydrophoberes Monomer handelt, als dies bei VB-DEMA der Fall ist. Die daraus resultierende höhere Affinität zur stationären Phase sollte daher zu einer verstärkten Reaktion mit dieser sorgen. Für die Untersuchungen wurde das Trägermaterial mit Konzentrationen von 0 bis 83,3 mmol/L an VB-TMA umgesetzt. Als Radikalstarter wurde BPO, als Lösungsmittel DMSO verwendet. Die Chromatogramme der Trennsäulen, für die 4,17 bis 50 mmol/L VB-TMA eingesetzt wurden, sind in Abbildung 94 dargestellt. Die Chromatogramme der Trennsäulen mit 66,7 und 83,3 mmol/L VB-TMA zeigten jedoch enorm verbreiterte Signale und sehr hohe Retentionszeiten, sodass eine Identifizierung der Signale kaum möglich war. Im Vergleich zu VB-DEMA-Trennsäulen eluiert Phosphat auch bei niedrigen Kapazitäten der Trennsäule vor Sulfat, während die leicht polarisierbaren Anionen Bromid und Nitrat hohe Retentionszeiten und Asymmetriefaktoren aufweisen.



**Abbildung 94: Chromatogramme von Anionenaustauschern, die mit 4,2 bis 50 mmol/L VB-TMA funktionalisiert wurden. Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymere: LMP-103; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.**

Die Auftragung von  $DB\%$  gegen die eingesetzte Konzentration an Monomer zeigt im Vergleich zwischen VB-TMA und VB-DEMA wie erwartet einen Unterschied. Unter Verwendung von VB-TMA wird in allen Fällen ein höherer Anteil an Doppelbindungen umgesetzt, als im Fall von VB-DEMA. Bei Konzentrationen von 4,17 bis 50,0 mmol/L verbleibt  $DB\%$  nahezu konstant zwischen 55% und 60%, bei höheren Konzentrationen an Monomer steigt  $DB\%$  auf ca. 70% an. Dies deutet darauf hin, dass sich der Einfluss der Homopolymerisation und die verstärkte Funktionalisierung über den *grafting-onto*-Mechanismus bei niedrigeren Konzentrationen ausgleicht, bei steigenden Konzentrationen der *grafting-onto*-Mechanismus dann jedoch überwiegt. Der Einfluss des Monomers verhält sich damit wie erwartet.



**Abbildung 95:** Auftragung des prozentualen Anteils umgesetzter Doppelbindungen  $DB\%$  gegen die eingesetzte Konzentration an Monomer für die Monomere VB-TMA und VB-DEMA im Vergleich.

---

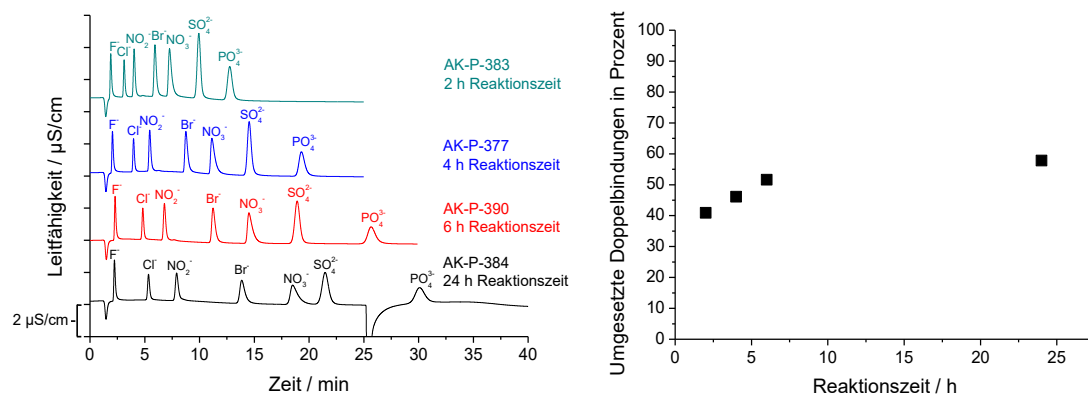
## 7.5 Einfluss weiterer Reaktionsparameter auf die Pfropfpolymerisation

### 7.5.1 Einfluss der Reaktionsdauer

Die Reaktionsdauer wurde in der Vergangenheit für eine ältere Reaktionsführung und für eine Funktionalisierung mit einem anderen Lösungsmittel durchgeführt. Unter Verwendung von DMSO als Lösungsmittel werden Anionenaustauscher mit hinreichend hohen Kapazitäten sowie gute theoretische Bodenzahlen, jedoch auch hohe Asymmetriefaktoren für Bromid und Nitrat erzielt. Eine erneute Untersuchung des Einflusses der Reaktionsdauer ist daher von Interesse, um die Funktionalisierung hinsichtlich dieser Parameter weiter optimieren zu können und weitere Informationen über den Reaktionsmechanismus zu erhalten.

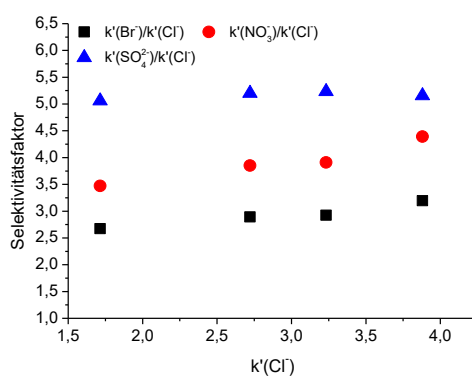
Unter 7.2 konnten steigende Kapazitäten mit steigenden Konzentrationen an VB-DEMA beobachtet werden, wobei sich gleichzeitig auch Selektivität und Asymmetrie von Bromid und Nitrat veränderten. Möglicherweise lässt sich durch die Veränderung der Reaktionsdauer die Kapazität des Anionenaustauschers erhöhen, ohne dabei Selektivität und Asymmetrie von Bromid und Nitrat zu beeinflussen. Es besteht ebenso die Möglichkeit dass sich die Eigenschaften der hergestellten Anionenaustauscher so verbessern lassen.

Abbildung 96 zeigt die Chromatogramme (links) und den Anteil abreagierter Doppelbindungen (rechts) von vier Anionenaustauschern, die mit Reaktionszeiten von zwei bis 24 Stunden hergestellt worden sind. Auch bei Reaktionszeiten über vier Stunden kann weiterhin ein Anstieg der Kapazität beobachtet werden. Eine Erhöhung der Reaktionszeit von vier auf 24 Stunden sorgt für einen Anstieg der  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Retentionsfaktoren um mehr als 40%, während der Anteil umgesetzter Doppelbindungen von ca. 45% auf ca. 58% steigt. Sollen höhere Kapazitäten erzielt werden, bietet sich neben höheren Konzentrationen an VB-DEMA auch die Verlängerung der Reaktionszeit auf 24 Stunden an.



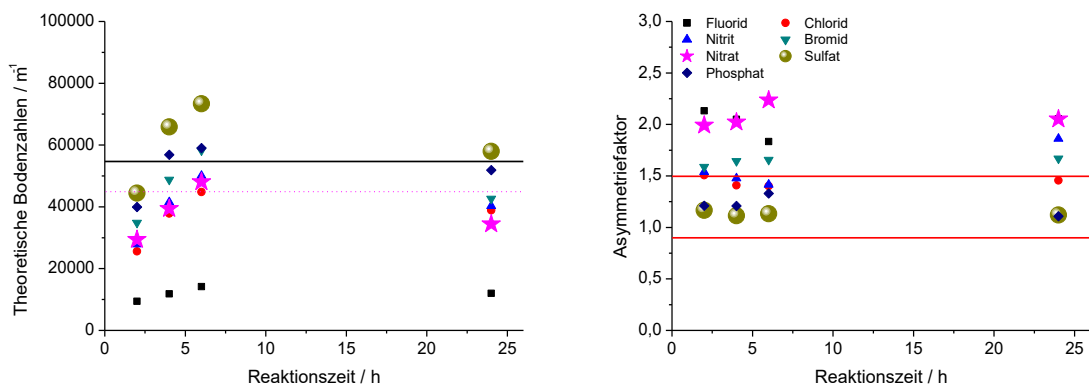
**Abbildung 96:** Übersicht über die Chromatogramme der Säulen, die mit unterschiedlichen Reaktionszeiten hergestellt wurden (links), sowie Auftragung des Anteils umgesetzter Doppelbindungen gegen die Reaktionszeit (rechts). Eluent: 7,50 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20  $\mu\text{L}$ ; Standard: 2 ppm  $\text{F}^-$  u.  $\text{Cl}^-$ , 5 ppm  $\text{NO}_2^-$ , 10 ppm  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  u.  $\text{SO}_4^{2-}$  und 20 ppm  $\text{PO}_4^{3-}$ ; Polymer: LMP-075; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Die verlängerte Reaktionszeit führt jedoch neben erhöhten Kapazitäten ebenfalls zu einer Veränderung der Selektivität von Bromid und Nitrat (Abbildung 97), wie es auch zuvor bei einer Veränderung der Stoffmenge an Monomer zum Erhöhen der Kapazität beobachtet wurde. Bei höheren Kapazitäten verschieben sich Bromid und Nitrat zu höheren Retentionszeiten im Vergleich zu den übrigen Anionen.



**Abbildung 97:** Auftragung der Selektivitätsfaktoren von  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  in Bezug auf Chlorid gegen die Retentionsfaktoren von Chlorid.

Die theoretischen Bodenzahlen (Abbildung 98, links) verändern sich mit steigender Reaktionszeit von zwei auf sechs Stunden, auch aufgrund der Retentionszeitänderung, an. Die Bodenzahlen liegen bei einer Reaktionszeit von sechs Stunden bei ca.  $73.000 \text{ m}^{-1}$  für Sulfat und  $48.000 \text{ m}^{-1}$  für Nitrat. Bei 24 Stunden Reaktionszeit werden jedoch verringerte theoretische Bodenzahlen von nur  $58.000 \text{ m}^{-1}$  für Sulfat und  $34.000 \text{ m}^{-1}$  für Nitrat beobachtet. Die Asymmetriefaktoren (Abbildung 98, rechts) von Nitrat und Sulfat werden von der Reaktionszeit nicht beeinflusst. Für Nitrat schwanken sie zwischen 2,0 und 2,3, für Sulfat zwischen 1,1 und 1,2.



**Abbildung 98:** Übersicht über die theoretischen Bodenzahlen (links) sowie die Asymmetriefaktoren (rechts) der einzelnen Analyten bei unterschiedlichen Reaktionszeiten. Die horizontalen Linien geben typische Bodenzahlen kommerzieller Säulen für Sulfat (solide) und Nitrat (gestrichelt) an, bzw. grenzen den Bereich der Asymmetriefaktoren ein, den kommerzielle Säulen typischerweise zeigen. Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Sollen Materialien mit höherer Kapazität hergestellt werden, bietet sich neben der Verwendung größerer Konzentrationen an VB-DEMA die Verlängerung der Reaktionszeit bis zu einem gewissen Maß an. Die erhöhten Kapazitäten gehen in beiden Fällen mit einer Veränderung der Selektivität von Bromid und Nitrat einher. Die vergleichbaren Ergebnisse lassen darauf schließen, dass sich die erzeugten Anionenaustauscher nicht in ihren Eigenschaften unterscheiden.



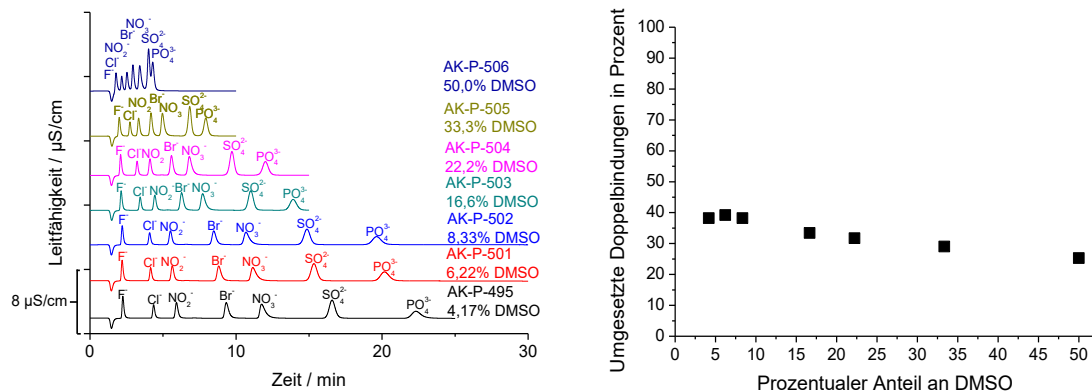
### 7.5.2 Einfluss der DMSO-Konzentration

In vergangenen Arbeiten wurde bereits ein Einfluss der Lösungsmittelkonzentration auf die Kapazität der hergestellten Anionenaustauscher beobachtet.<sup>[17,18]</sup> Höhere Konzentrationen an Lösungsmittel führten dabei zu einer Verringerung der Kapazität der Anionenaustauscher. Dabei wurden jedoch nur große Konzentrationsunterschiede und ausschließlich der Einfluss auf die Kapazität untersucht, nicht die weiteren Eigenschaften der Austauscher.

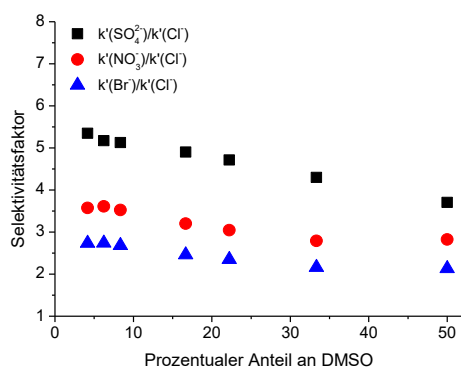
Liegen niedrige Mengen an organischem Lösungsmittel vor, hält sich der hydrophobe Radikalstarter bevorzugt in der Nähe des hydrophoben PS/DVB auf, um das sich eine Schicht mit erhöhter Lösungsmittelkonzentration bilden kann. Gleichzeitig ist die Löslichkeit des Radikalstarters in freier Lösung, in der sich das Monomer VB-DEMA befindet und gut löst, gering. Wird der Anteil an organischem Lösungsmittel gesteigert, steigt gleichzeitig auch die Löslichkeit des Radikalstarters in freier Lösung. Dadurch sollten unerwünschte Reaktionen, wie die Homopolymerisation und der *grafting-onto*-Mechanismus bevorzugt werden.

Wird der Anteil an DMSO von 4,2% auf bis zu 50% erhöht, sinkt die Kapazität mit steigender Stoffmenge an VB-DEMA (vgl. Abbildung 99). Gleichzeitig sinkt auch der Anteil an umgesetzten Doppelbindungen von ca. 40% auf ca. 25%. Die Kapazität sinkt dabei deutlich stärker als der Anteil umgesetzter Doppelbindungen ab, was auf die deutlich schneller ablaufende Homopolymerisation in Lösung zurückzuführen ist. Diese Daten bestätigen die Vermutung, dass die Reaktion des Radikalstarters von der Oberfläche des Polymers mit steigendem DMSO Anteil in die freie Lösung verschoben wird.

Mit der sinkenden Kapazität verändern sich auch die Selektivitätsfaktoren von Bromid, Nitrat und Sulfat in Bezug auf Chlorid, die allesamt abnehmen (vgl. Abbildung 100). Durch die stärkere Abnahme der Sulfat-Selektivität nähern sich die Retentionszeiten von Bromid und Nitrat der von Sulfat an.



**Abbildung 99:** Übersicht über die Chromatogramme der Säulen, die mit unterschiedlichen Anteilen an DMSO hergestellt wurden (links), sowie Auftragung des Anteils umgesetzter Doppelbindungen gegen den Anteil an DMSO in der Lösung (rechts). Eluent: 7,50 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20  $\mu\text{L}$ ; Standard: 2 ppm  $\text{F}^-$  u.  $\text{Cl}^-$ , 5 ppm  $\text{NO}_2^-$ , 10 ppm  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  u.  $\text{SO}_4^{2-}$  und 20 ppm  $\text{PO}_4^{3-}$ ; Polymer: LMP-075; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

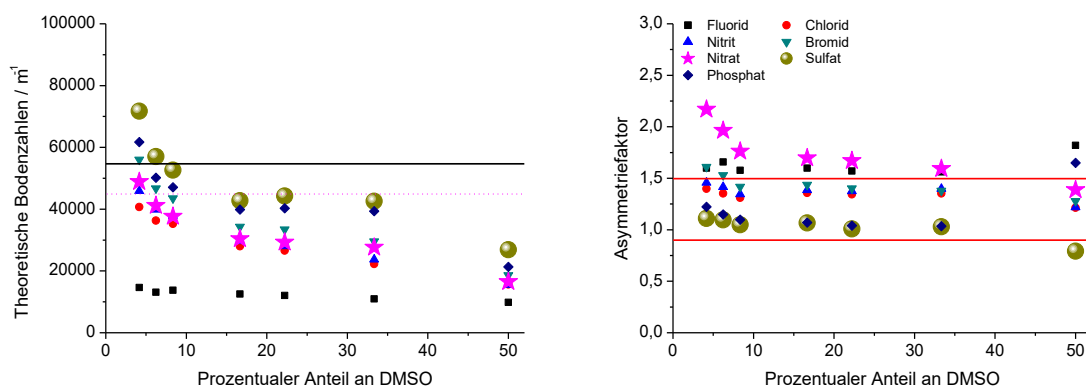


**Abbildung 100:** Auftragung der Selektivitätsfaktoren von  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  in Bezug auf Chlorid gegen den Anteil an DMSO.

Mit steigendem Anteil an DMSO sinken gleichzeitig die theoretischen Bodenzahlen und die Asymmetriefaktoren der leicht polarisierbaren Anionen (vgl. Abbildung 101). Während unter Verwendung von 4,2% DMSO theoretische Bodenzahlen von  $71.000 \text{ m}^{-1}$  für Sulfat und  $49.000 \text{ m}^{-1}$  für Nitrat erreicht werden, sind sie bei 8,3% DMSO bereits auf  $53.000 \text{ m}^{-1}$  und  $38.000 \text{ m}^{-1}$  gesunken. Trotz der starken Verringerung der Kapazität und der theoretischen Bodenzahlen sinkt der Asymmetriefaktor von Nitrat nicht unter 1,5, wenn Konzentrationen von weniger als 50% DMSO verwendet werden.

## 7 Untersuchung des Reaktionsmechanismus

Eine Erhöhung des Anteils an DMSO während der Funktionalisierung führt also in keinem Fall zu wünschenswerten Ergebnissen. Für optimale Ergebnisse muss möglichst wenig organisches Lösungsmittel verwendet werden. Die Verbesserung des Asymmetriefaktors bei höheren Konzentrationen an DMSO findet nur bei gleichzeitiger Vergrößerung der Peakbasisbreiten statt und ist daher nicht zielführend.



**Abbildung 101:** Übersicht über die theoretischen Bodenzahlen (links) sowie die Asymmetriefaktoren (rechts) der einzelnen Analyten bei unterschiedlichen Anteilen an DMSO. Die horizontalen Linien geben typische Bodenzahlen kommerzieller Säulen für Sulfat (solide) und Nitrat (gestrichelt) an bzw. grenzen den Bereich der Asymmetriefaktoren ein, den kommerzielle Säulen typischerweise zeigen. Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

---

## 7.6 Untersuchung der Reaktionen des Radikalstarters

Der Einfluss des Radikalstarters Benzoylperoxid wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten für ältere Varianten der Pfpfopolymerisation untersucht.<sup>[20,21]</sup> In diesen Arbeiten konnten Abhängigkeiten der Kapazität, der theoretischen Bodenzahl sowie des Asymmetriefaktors von der eingesetzten Radikalstarterkonzentration aufgezeigt werden. Für die Kapazität zeigte sich eine optimale Radikalstarterkonzentration, bei deren Über- oder Unterschreiten niedrigere Kapazitäten erhalten wurden. Außerdem näherten sich auch die theoretischen Bodenzahlen einem Optimum an, während die Asymmetriefaktoren keine klare Abhängigkeit zeigten.<sup>[20]</sup>

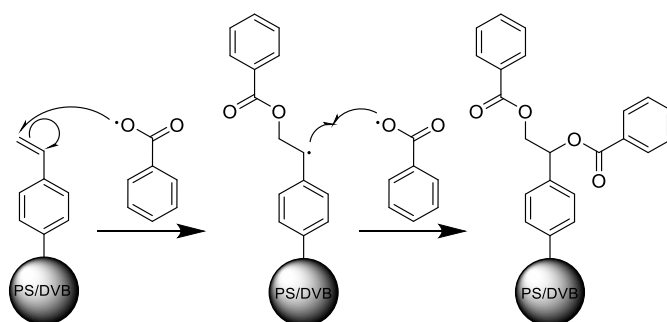
Die Konzentration des Radikalstarters sollte die Reaktion dabei auf mehrere Weisen beeinflussen: Einerseits kann durch eine hohe Radikalstarterkonzentration dafür gesorgt werden, dass an vielen vinylischen Doppelbindungen des Polymers eine radikalische Polymerisation initiiert wird. Andererseits können Initiatorradikale auch für einen Kettenabbruch sorgen, wobei dies während eines Kettenwachstums, jedoch auch bereits direkt nach der Initiation geschehen kann. Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Homopolymerisation des Monomers in freier Lösung zu initiieren. Aufgrund der deutlich schnelleren Kinetik der Homopolymerisation in Lösung reagiert Monomer in Lösung schnell zu Homopolymer ab, welches dann in Form langer Ketten auf dem PS/DVB-Polymer adsorbiert, aber nicht mehr kovalent gebunden werden kann.<sup>[18]</sup> Das Vorhandensein einer optimalen Radikalstarterkonzentration für die Pfpfopolymerisation lässt sich leicht erklären, da zu geringe Radikalstarterkonzentrationen die Pfpfopolymerisation nicht hinreichend initiieren, während zu hohe Konzentrationen schnell zu Kettenabbrüchen führen oder die Pfpfopolymerisation gegenüber der Homopolymerisation benachteiligen. Da außerdem auch die Eigenschaften der Austauscher, wie theoretische Bodenzahlen und Asymmetriefaktoren beeinflusst wurden, die genauen Ursachen für diese Beobachtungen jedoch bisher unklar sind, soll sich an dieser Stelle weiter mit dem Einfluss des Radikalstarters befasst werden.

Folgende mögliche Ursachen für Einflüsse auf die Austauschereigenschaften sind denkbar:

Die Konzentration an BPO könnte einen Einfluss darauf besitzen, welche Kettenlängen auf der Oberfläche des PS/DVB erzeugt werden. Unterschiedliche Kettenlängen erzeugen möglicherweise unterschiedliche Eigenschaften des Austauschers.

Vermutlich in engem Zusammenhang mit der Kettenlänge der Austauscher steht die Funktionalisierungsdichte auf der PS/DVB-Oberfläche. Befinden sich auf einer gewissen Polymeroberfläche eine Vielzahl oder nur wenige Austauscherketten, könnte auch dies unterschiedliche Austauschereigenschaften zur Folge haben.

Zudem wurde bisher nicht beachtet, dass auch der Radikalstarter einen direkten Einfluss auf die chemische Struktur des Austauschers besitzt. Wird vereinfacht angenommen, dass die radikalische Polymerisation nur durch ein Initiatorradikal initiiert und terminiert werden kann, dann befinden sich am Anfang und am Ende jeder Austauscherkette unter Verwendung von BPO als Radikalstarter Benzoessäureester. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass eine Doppelbindung ausschließlich mit zwei Initiatorradikalen reagiert und so nur mit zwei Benzoessäureestern, anstatt mit Austauschergruppen funktionalisiert wird (vgl. Abbildung 102).



**Abbildung 102:** Mögliche Reaktion zwischen dem Polymer PS/DVB und dem verwendeten Radikalstarter BPO.

Da sich die funktionalisierten PS/DVB-Materialien beim Aufreinigungsschritt, beim Packvorgang und auch während des späteren Messvorgangs mit basischer Natriumcarbonatlösung in Kontakt befinden, ist auch eine Spaltung der Benzoessäure-Ester möglich, sodass Alkoholgruppen auf der Polymeroberfläche und am Anfang sowie Ende der Austauscherketten generiert werden (Abbildung 103). Die Benzoessäureester und besonders die Alkoholgruppen auf dem Polymer könnten eine weitere mögliche Ursache für veränderte Austauschereigenschaften darstellen.

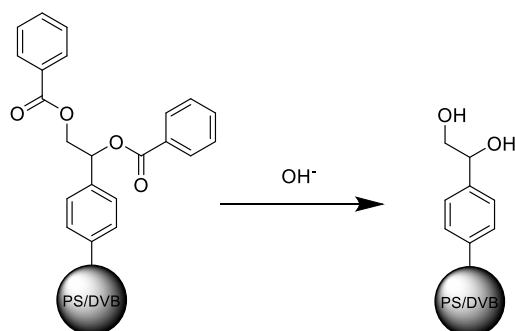


Abbildung 103: Basische Hydrolyse von Benzoessäureestern auf der Polymeroberfläche.

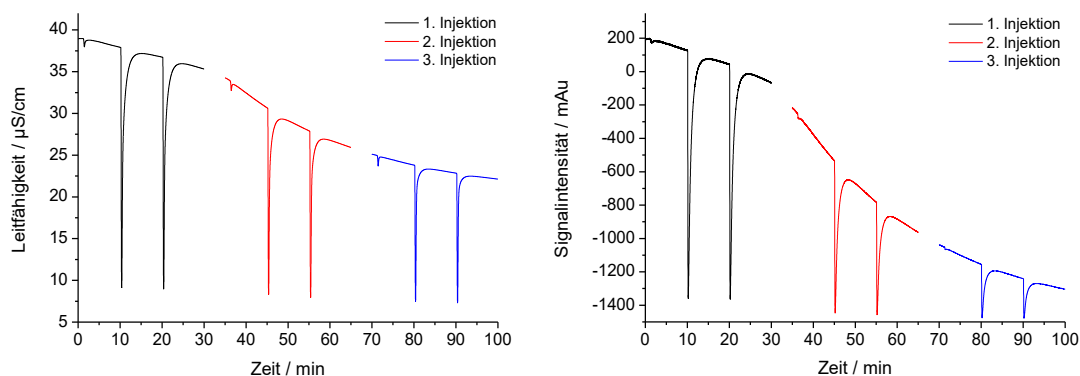
### 7.6.1 Nachweis und Einfluss von Benzoessäureestern und Alkoholgruppen auf der Polymeroberfläche

Ergebnisse der laufenden Promotionsarbeit von TRIPP deuten darauf hin, dass sich die Eigenschaften von Anionenaustauschern durch Veränderungen des Grundpolymers, wie beispielsweise das Einführen hydrophiler Gruppen, beeinflussen lassen.<sup>[88]</sup> Dies könnte dazu genutzt werden sekundäre Wechselwirkungen der polarisierbaren Anionen wie Bromid und Nitrat zu vermindern oder die Selektivität von Trennsäulen zu beeinflussen. Die Funktionalisierung des Polymers nach der verwendeten Pfropf-Methode erzeugt ebenfalls solche hydrophilen Gruppen auf der Polymeroberfläche, nachdem die gebildeten Benzoessäureester im basischen gespalten wurden.

Diese basische Spaltung läuft offensichtlich nur langsam ab. Die hergestellten Anionenaustauscher benötigen nach dem Packprozess eine längere Einlauf-Zeit, da die detektierte Leitfähigkeit ansonsten nach dem Einbauen der Trennsäule deutlich über dem normalen Wert für den Eluenten von ca. 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  liegt. Die in Abbildung 104 dargestellten Chromatogramme von aufeinanderfolgenden Wasserinjektionen einer Säule direkt nach dem Packprozess zeigt deutlich den Abfall der Leitfähigkeit, sowie des UV/VIS-Signals bei 225 nm mit der Zeit. Auch nach 100 Minuten Spülzeit wurde in beiden Fällen keine konstante Basislinie erreicht.

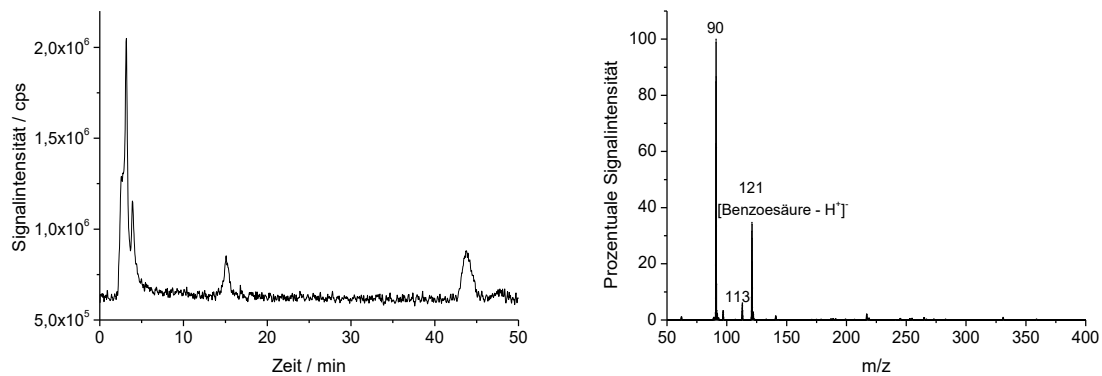
Werden Trennsäulen außerdem längere Zeit nicht vermessen und dann erneut in die Anlage eingebaut, muss die Säule erneut für ca. eine Stunde einlaufen, ehe die Basisli-

nie konstant verbleibt. Aus diesem Grund wurde der Eluent während dieses Spülprozesses am Ende der Trennsäule aufgefangen und im Anschluss mittels LC-ESI-MS analysiert.



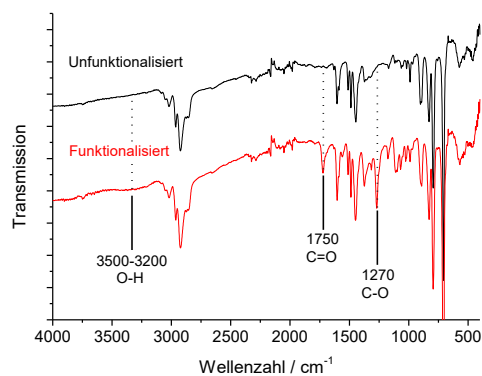
**Abbildung 104:** Chromatogramme während des Spülvorgangs der Trennsäule nach dem Packprozess bei Verwendung des Leitfähigkeits-Detektors (links) sowie des UV/VIS-Detektors bei 225 nm (rechts); Eluent: 7,50 mmol/LNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/LNaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: Wasser; Polymer: LMP-075; Säulendimension: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Die Messung erfolgte auf Grundlage einer von ABE-ONISHI *et al.* publizierten Methode zur Analyse von Benzoylperoxid, die Details der hier verwendeten Methode sind unter 9.6 aufgeführt.<sup>[117]</sup> Es wurde eine Eluentzusammensetzung von 5% Acetonitril und 95% Wasser mit einem Zusatz von 1 mL Ameisensäure pro Liter Eluent verwendet. Das in Abbildung 105 (links) dargestellte ESI-MS-Chromatogramm im negativen SCAN-Modus zeigt mehrere Signale. Bei 3-5 Minuten sind mehrere Signale im Totvolumen sichtbar, während bei ca. 15 und ca. 44 Minuten zwei weitere Signale zu erkennen sind. Bei diesen handelt es sich um VB-DEMA (15 Minuten) und Benzoesäure (44 Minuten), die über ihre ESI-MS-Spektren und zusätzliche Injektion der Reinsubstanz identifiziert werden konnten (vgl. Abbildung 105, rechts).



**Abbildung 105: Chromatogramm der Spüllösung eines synthetisierten und gepackten Anionenaustauschers (links), sowie ESI-MS-Spektrum des Signals bei 44 Minuten (rechts). Eluent: 5% Acetonitril, 95% Wasser, Zusatz von 1 mL Ameisensäure pro Liter Eluent; Temperatur: 40 °C; Fluss: 1,0 mL/min; Probenvolumen: 5  $\mu$ L;**

Auch mittels IR-Spektroskopie lassen sich Veränderungen feststellen, die auf ein Vorhandensein der Benzoessäureester schließen lassen. Abbildung 106 zeigt die IR-Spektren eines funktionalisierten und eines un-funktionalisierten PS/DVB-Polymers. Während die Veränderungen bei  $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  für die OH-Schwingung und  $1270\text{ cm}^{-1}$  für die C-O-Schwingung auch durch die Alkoholgruppen an der VB-DEMA-Austauschergruppe hervorgerufen werden könnten, taucht bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  ein deutliches Carbonyl-Signal im Spektrum auf.

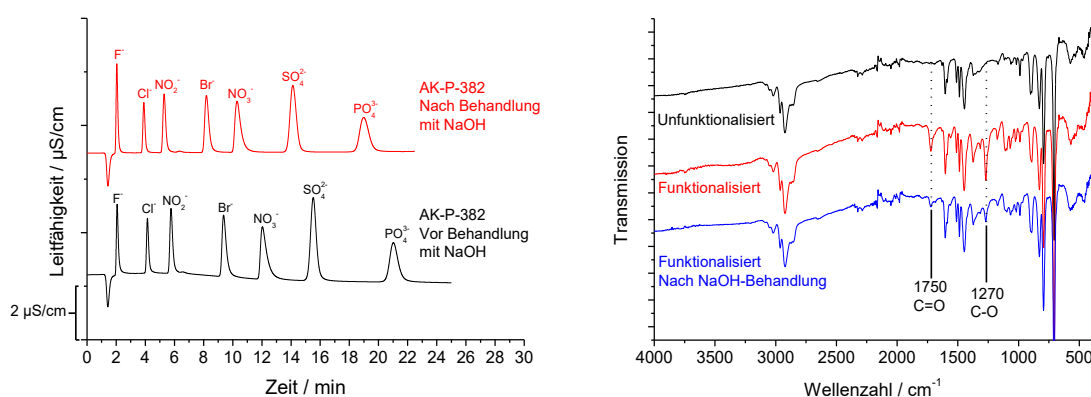


**Abbildung 106: Vergleich der IR-Spektren eines funktionalisierten und eines un-funktionalisierten PS/DVB-Polymers.**



Anhand der gewonnenen Daten lässt sich schlussfolgern, dass Benzoesäureester auf der Oberfläche des funktionalisierten Polymers vorliegen und diese nur langsam gespalten und dann von der Trennsäule gespült werden. Werden die Trennsäulen über längere Zeit gelagert, befindet sich eine größere Konzentration an Benzoesäure auf und in den Poren des funktionalisierten PS/DVB, die über mehrere Stunden von der Säule gespült werden muss.

Da einerseits lange Einlaufzeiten von Nachteil sind und zudem der Einfluss der Ester-spaltung auf die Eigenschaften des Anionenaustauschers zu untersuchen ist, sollten die Ester auf einem funktionalisiertem PS/DVB-Polymer gezielt gespalten werden. Dazu wurde ein funktionalisiertes Polymer nach Vorschrift 9.6.1 über 7 Tage bei 50 °C in 10 mmol/L NaOH gerührt, erneut gepackt und vermessen. Abbildung 107 zeigt die Chromatogramme des Materials vor und nach der Behandlung mit Natronlauge (links) sowie den Vergleich der IR-Spektren (rechts).



**Abbildung 107:** Vergleich der Chromatogramme desselben Anionenaustauschers vor und nach der Behandlung mit Natronlauge (links), sowie Vergleich der IR-Spektren von unfunktionalisiertem, funktionalisiertem und mit Natronlauge behandeltem, funktionalisiertem PS/DVB-Polymer (rechts); Eluent: 7,50 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20  $\mu\text{L}$ ; Standard: 2 ppm  $\text{F}^-$  u.  $\text{Cl}^-$ , 5 ppm  $\text{NO}_2^-$ , 10 ppm  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  u.  $\text{SO}_4^{2-}$  und 20 ppm  $\text{PO}_4^{3-}$ ; Polymer: TW008; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Das Chromatogramm vor der Behandlung mit Natronlauge zeigt höhere Retentionszeiten und damit eine höhere Kapazität des Materials. Zusätzlich kann bei diesem Chromatogramm noch immer ein leichter Abfall der Basislinie beobachtet werden, obwohl die

---

Säule zum Zeitpunkt der Messung bereits für sechseinhalb Stunden in der IC-Anlage einlief. Der Verlust der Kapazität nach der Behandlung mit Natronlauge deutet auf eine Zerstörung der funktionellen Gruppen hin. Die Stabilität der Anionenaustauscher wird jedoch im Abschnitt 6 genauer behandelt und soll daher hier nicht weiter thematisiert werden. Die theoretischen Bodenzahlen für Nitrat fielen von  $41.000 \text{ m}^{-1}$  auf  $37.000 \text{ m}^{-1}$  ab, während der Asymmetriefaktor sich nur leicht von 2,38 auf 2,21 veränderte. Auch für Sulfat wurde eine Verringerung der theoretischen Bodenzahlen von  $75.000 \text{ m}^{-1}$  auf  $62.000 \text{ m}^{-1}$  beobachtet. Bei anderen, analog behandelten, Austauschermaterialien wurden verringerte Kapazitäten sowie Bodenzahlen und leicht verbesserte Asymmetriefaktoren beobachtet.

Im Vergleich mit unfunktionalisiertem PS/DVB und dem Polymer nach der Funktionalisierung zeigt das IR-Spektrum des mit Natronlauge behandelten Anionenaustauschers, dass weiterhin Carbonylgruppen auf dem Austauscher vorliegen. Die Behandlung mit NaOH scheint die Hydrolyse eines Großteils der Benzoesäure-Ester zur Folge gehabt zu haben, da sich die Bande deutlich verkleinerte. Ein vollständiger Umsatz konnte jedoch nicht erzielt werden.

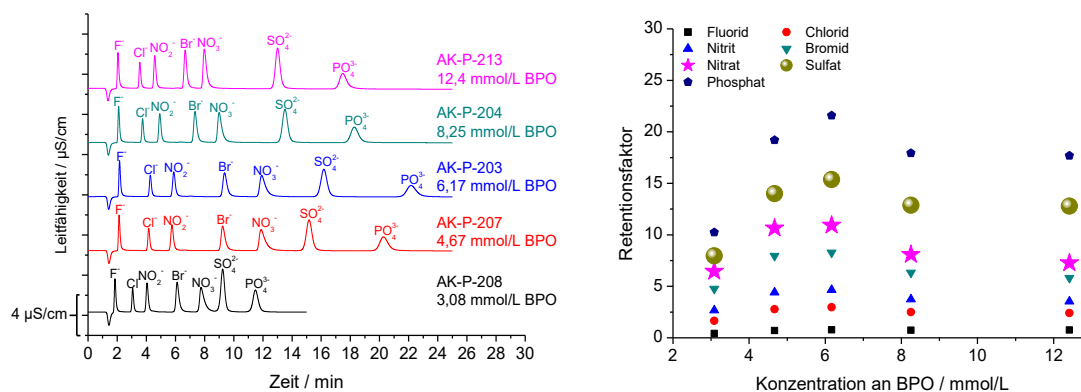
Die Behandlung der Anionenaustauscher mit Natronlauge beeinflusst neben der Spaltung der Estergruppen ebenfalls die funktionellen Gruppen, da ein Verlust an Kapazität beobachtet werden konnte. Es ist nicht klar, welche der beobachteten Veränderungen der Austauschereigenschaften durch die Esterspaltung oder die Beeinflussung der Austauschergruppen hervorgerufen wurden. Die Behandlung mit Natronlauge führt jedoch nicht zu einem zufriedenstellenden Ergebnis, da Kapazität und Trenneffizienz negativ beeinflusst werden.

Änderungen an der Behandlung mit Natronlauge, wie beispielsweise eine Veränderung der Temperatur oder der Natronlaugekonzentration, führen entweder zu noch längeren Reaktionszeiten oder sorgen für einen höheren Verlust an Kapazität. Die Behandlung mit Natronlauge stellt daher nur eine eingeschränkte Möglichkeit zur Spaltung der Benzoesäureester dar.

## 7.6.2 Einfluss der eingesetzten Radikalstarterkonzentration

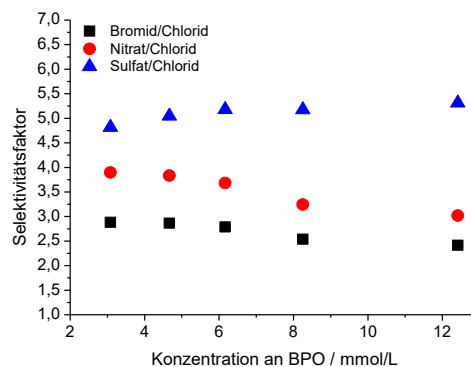
Die Pffropfpolymerisation zur Herstellung von Anionenaustauschern durchlief im Rahmen dieser Arbeit erneut einige Veränderungen und Überarbeitungen, die es nötig machen, den Einfluss der Radikalstarterkonzentration erneut zu prüfen. Außerdem können in diesem Zusammenhang weitere Untersuchungen der hergestellten Materialien durchgeführt werden, um Hinweise auf die Ursachen veränderter Austauschereigenschaften zu erhalten.

Für die Untersuchungen wurde die Konzentration an BPO von 3,08 bis 12,4 mmol/L variiert, während die zuvor standardmäßig verwendete Menge an BPO bei 6,17 mmol/L liegt. Die resultierenden Chromatogramme und die errechneten Retentionsfaktoren sind in Abbildung 108 dargestellt. Sowohl für Radikalstarterkonzentrationen oberhalb und unterhalb von 6,17 mmol/L sinken die erhaltenen Kapazitäten der Säulen, wobei nahezu kein Unterschied der Retentionsfaktoren zwischen 8,25 und 12,4 mmol/L BPO vorliegt. Die Verringerung der Radikalstarterkonzentration sorgt dabei für eine starke Abnahme der Kapazität, als eine Erhöhung.



**Abbildung 108:** Übersicht über die Chromatogramme von Anionenaustauschern, bei deren Herstellung unterschiedliche Konzentrationen an BPO verwendet wurden (links), sowie Übersicht über die Retentionsfaktoren der Anionenaustauscher, bei deren Herstellung unterschiedliche Konzentrationen an BPO verwendet wurden (rechts); Eluent: 7,50 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,75 mmol/L  $\text{NaOH}$ ; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20  $\mu\text{L}$ ; Standard: 2 ppm  $\text{F}^-$  u.  $\text{Cl}^-$ , 5 ppm  $\text{NO}_2^-$ , 10 ppm  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  u.  $\text{SO}_4^{2-}$  und 20 ppm  $\text{PO}_4^{3-}$ ; Polymer: LMP-020; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Zusätzlich kann eine Veränderung der Selektivität beobachtet werden. Werden der Selektivitätsfaktor von Bromid, Nitrat und Sulfat gegen die eingesetzte Konzentration an BPO aufgetragen (Abbildung 109), werden diese Änderungen verdeutlicht. Bei höheren Konzentrationen sinkt der Selektivitätsfaktor der beiden polarisierbaren Anionen ab, sodass diese im Vergleich zu niedrigeren Retentionszeiten verschoben werden. Für Sulfat steigt der Selektivitätsfaktor dagegen jedoch leicht an, was auf eine geringe Änderung der Elektroselektivität hindeutet.



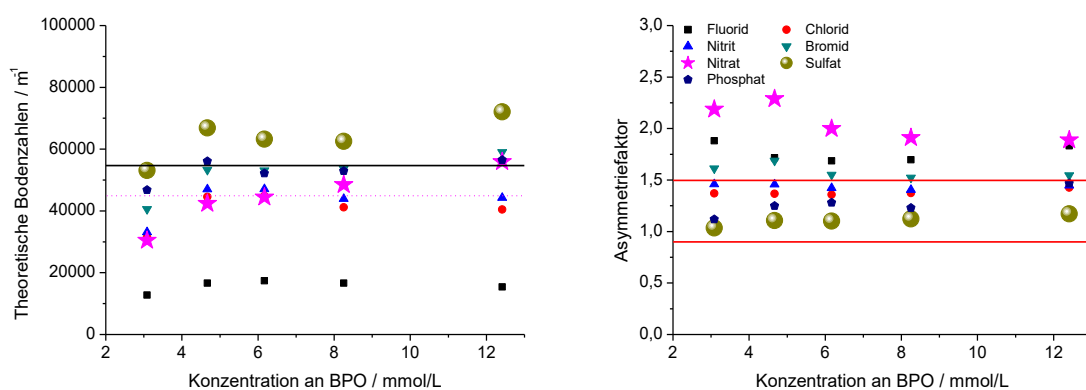
**Abbildung 109: Auftragung der Selektivitätsfaktoren von Bromid, Nitrat und Sulfat in Bezug auf Chlorid für die mit verschiedenen Konzentrationen an BPO hergestellten Anionenaustauscher.**

Die theoretischen Bodenzahlen (Abbildung 110, links) liegen bei der Verwendung von 3,08 mmol/L am niedrigsten. Diese niedrigen Bodenzahlen lassen sich jedoch aufgrund der deutlich geringeren Kapazität nur schwer mit den übrigen Austauschern vergleichen. Werden 4,67 bis 8,25 mmol/L BPO verwendet, so ähneln sich die erhaltenen Bodenzahlen sehr stark, für Sulfat liegen sie zwischen  $63.000 \text{ m}^{-1}$  und  $68.000 \text{ m}^{-1}$ . Auffallend sind die hohen Bodenzahlen bei Einsatz von 12,4 mmol/L BPO, Sulfat erreicht hier  $72.000 \text{ m}^{-1}$ . Die theoretischen Bodenzahlen von Nitrat scheinen mit steigender Konzentration an Radikalstarter ebenfalls zu steigen.

Für die Asymmetriefaktoren (Abbildung 110, rechts) ist ein starker Einfluss auf Nitrat zu beobachten. Bei niedrigeren Konzentrationen an Radikalstarter liegen die Asymmetriefaktoren deutlich höher, als dies bei mittleren bis hohen Mengen der Fall ist. Auffallend ist außerdem, dass sich der Asymmetriefaktor von Nitrat bei Verwendung von 12,4 mmol/L BPO trotz deutlich höherer theoretischer Bodenzahlen nicht ebenfalls er-

höht. Die Verdopplung der Konzentration an BPO beeinflusst den Asymmetriefaktor von Nitrat also offensichtlich positiv auf Kosten der Kapazität.

Höhere Radikalstartermengen, bis zum doppelten Wert der normalerweise eingesetzten Konzentration, sind hinsichtlich der theoretischen Bodenzahlen sowie der Asymmetriefaktoren vorteilhaft, der Einfluss auf die Kapazität und die resultierenden Retentionsfaktoren ist im untersuchten Bereich zwar vorhanden, sorgt jedoch nicht für starke Kapazitätsverluste. Konzentrationen an Radikalstarter über 12,4 mmol/L lassen sich jedoch nicht einsetzen, da die Löslichkeitsgrenze von BPO bei 12,4 mmol/L in 5 mL DMSO bereits nahezu erreicht ist.

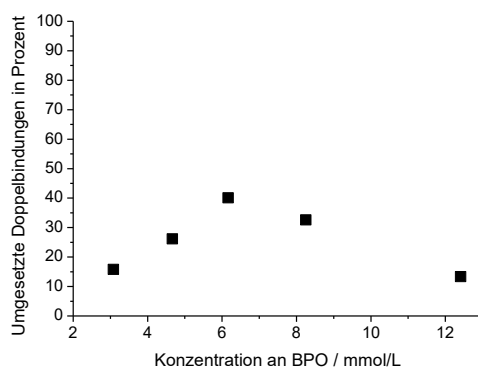


**Abbildung 110: Übersicht über die theoretischen Bodenzahlen (links) sowie die Asymmetriefaktoren (rechts) der einzelnen Analyten der Anionenaustauscher, bei deren Herstellung unterschiedliche Konzentrationen an BPO verwendet wurden. Die horizontalen Linien geben typische Bodenzahlen kommerzieller Säulen für Sulfat (solide) und Nitrat (gestrichelt) an, bzw. grenzen den Bereich der Asymmetriefaktoren ein, den kommerzielle Säulen typischerweise zeigen. Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.**

Die Beobachtungen bei der Variation der eingesetzten Konzentration an Radikalstarter entsprechen den Erwartungen verbesserter Austauschereigenschaften bei höheren Radikalstarterkonzentrationen und ähneln den Ergebnissen der vorangegangenen Arbeiten.<sup>[20,100]</sup> Eine Anpassung der Konzentration des Radikalstarters kann also zur Verbesserung der Asymmetriefaktoren und Bodenzahlen des Polymers beitragen, wobei Verluste an Kapazität hingenommen werden müssen.

---

In Abbildung 111 ist der über Formel 7.1 berechnete Anteil umgesetzter Doppelbindungen für die hergestellten Anionenaustauscher gegen die eingesetzte Konzentration an BPO aufgetragen. Ähnlich der Retentionsfaktoren und damit der Kapazität der Trennsäulen steigt der Anteil umgesetzter Doppelbindungen mit der Konzentration von 3,08 mmol bis 6,17 mmol/L von ca. 15% auf ungefähr 40% auf ein Maximum an, sinkt danach allerdings stark bis auf ca. 13% bei 12,4 mmol/L ab. Die erhaltene Kapazität der Anionenaustauscher skaliert daher nicht mit den umgesetzten Doppelbindungen des Polymers.



**Abbildung 111: Auftragung der bei der Funktionalisierung umgesetzten Doppelbindungen des PS/DVB-Polymers gegen die eingesetzte Konzentration an BPO.**

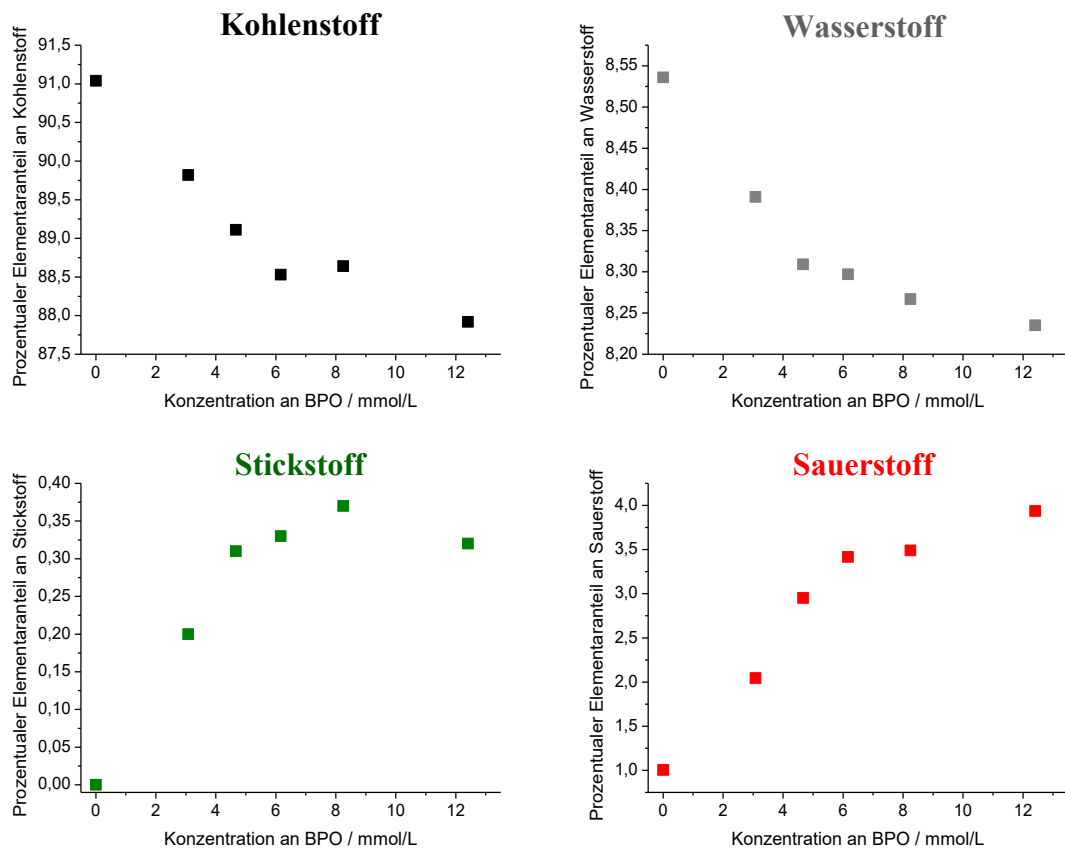
Die Daten stützen die Annahme, dass bei zu niedrigen Konzentrationen an BPO zu wenig Radikale für eine optimale Funktionalisierung vorliegen. Der starke Abfall der Anzahl umgesetzter Doppelbindungen bestätigt jedoch nicht der Erwartung, dass höhere Konzentrationen an BPO zu einer Verstärkung des Kettenabbruchs führen. Würde eine vinyliche Doppelbindung zwar mit einem Radikalstarterradikal aktiviert, ein Kettenwachstum danach jedoch sofort oder sehr schnell durch eine Kettenabbruchsreaktion mit einem weiteren Radikalstarterradikal eintreten, dürfte die Anzahl an umgesetzter Doppelbindungen nicht derart sinken. Stattdessen zeigen die Daten deutlich, dass die gebildeten Benzoessäureradikale die PS/DVB-Oberfläche und die vinylichen Doppelbindungen bei höheren BPO Konzentrationen gar nicht erst erreichen. Dafür kommen mehrere mögliche Erklärungen in Frage: Es besteht die Möglichkeit einer Rekombination zweier Benzoessäureradikale zurück zu BPO, die Benzoessäureradikale können bei

höheren BPO-Konzentrationen bevorzugt die Homopolymerisation initiieren, oder die Radikale reagieren untereinander in unbekannter Weise.

Außerdem können Vermutungen über die Kettenlängen angestellt werden: Während die Retentionsfaktoren und damit die Kapazität bei 12,4 mmol/L BPO im Vergleich zu 6,17 mmol/L lediglich um ca. 17% sinkt, ging die Zahl umgesetzter Doppelbindungen jedoch um mehr als den Faktor drei zurück. Es besteht daher die Möglichkeit, dass bei höheren Konzentrationen an Radikalstarter längere Austauscherketten generiert werden.

Die Elementaranalyse, durchgeführt von der Serviceabteilung Elementanalytik der Universität Marburg, gibt weitere Informationen über das hergestellte Material. Mithilfe der Messungen des Stickstoffgehalts kann die Konzentration aufgebrauchter Austauscherguppen quantifiziert werden, während der Sauerstoffgehalt einen Hinweis auf die angebrachten Benzoesäureester geben kann. Das Polymer wurde vor der Messung für mindestens zwei Tage im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet und trocken zur Messung abgegeben. In Abbildung 112 sind die ermittelten Elementargehalte der Anionenaustauscher, bei deren Herstellung verschiedene Konzentrationen an BPO eingesetzt wurden, aufgetragen und zusätzlich zum Vergleich die Werte des Grundpolymers ohne Funktionalisierung bei einem Wert von 0 mmol BPO angegeben.

Der Anteil an Kohlenstoff sinkt mit steigender verwendeter Konzentration an BPO von 91,0% für unfunktionalisiertes Polymer auf 87,9% bei Verwendung von 12,4 mmol BPO ab. Das gleiche Verhalten wird auch für den Wasserstoffanteil beobachtet, hier fällt der Anteil von 8,46% auf 8,24% ab. Der Stickstoffgehalt liegt bei unfunktionalisiertem Polymer erwartungsgemäß bei 0% und steigt bis zu einer verwendeten Konzentration von 0,74 mmol auf 0,37% an. Höhere Konzentrationen an BPO sorgen jedoch erneut für einen Abfall auf 0,32% bei 12,4 mmol BPO. Damit verhält sich der Stickstoffgehalt analog zu den Retentionsfaktoren der resultierenden Anionenaustauscher (Abbildung 108, S. 171). Für den Sauerstoffgehalt kann dagegen ein Anstieg von 0,93% für unfunktionalisiertes Polymer bis hin zu 3,92% unter Verwendung von 6,17 mmol BPO beobachtet werden. Nur bei Verwendung von 8,25 mmol BPO sinkt der Sauerstoffanteil im Vergleich zu 0,74 mmol BPO leicht ab, ehe er bei 12,4 mmol BPO erneut ansteigt. Der Sauerstoffgehalt des unfunktionalisierten Polymers stammt von dem verwendeten Radikalstarter für die Synthese der Polymere.



**Abbildung 112: Übersicht über die Ergebnisse der Elementarbestimmung der Anionenaustauscher, bei deren Herstellung verschiedene Konzentrationen an BPO verwendet wurden. Zusätzlich sind die Ergebnisse des verwendeten, unfunktionalisierten Grundpolymers für den Wert von 0 mmol BPO angegeben.**

Mithilfe dieser Informationen kann eine Aussage darüber getroffen werden, welcher Sauerstoffanteil auf dem Polymer auf Benzoessäureester zurückzuführen ist. Weiterer Sauerstoff sollte nur auf zwei Weisen während der Funktionalisierung auf das Polymer gelangen: Erstens über das Anbringen der Anionenaustauscher, welche Alkoholgruppen enthalten. Zweitens besteht die Möglichkeit der Reaktion von Polymer und BPO, wodurch Benzoessäureester gebildet werden, oder die Oberfläche des Polymers anderweitig oxidiert wird. Wie viele Anionenaustauscher auf das Polymer aufgebracht wurden, kann über den Stickstoffanteil  $w_N$  genau bestimmt werden. Der Sauerstoffanteil sonstiger gebildeter hydrophiler Gruppen  $w_{O,RS}$  lässt sich daher über die folgende Formel annähern:



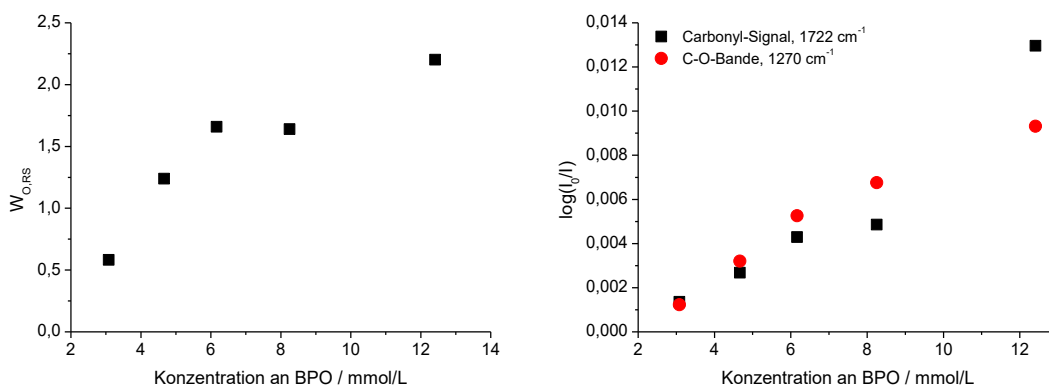
$$w_{O,RS} = w_O - \frac{2 \cdot 16}{14} w_N - w_{O,Grundpolymer} \quad 7.3$$

$w_O$  = Sauerstoff-Anteil des funktionalisierten Polymers,

$w_{O,Grundpolymer}$  = Sauerstoff-Anteil des unfunktionalisierten Polymers.

Der Faktor  $\frac{2 \cdot 16}{14}$  wird einbezogen, um die unterschiedlichen molaren Massen von Stickstoff (ca. 14 g/mol) und Sauerstoff (ca. 16 g/mol) zu berücksichtigen. Der Faktor 2 berücksichtigt zusätzlich die Tatsache, dass pro Stickstoffatom zwei Sauerstoffatome pro Austauscherguppe vorliegen.

Wird  $w_{O,RS}$  gegen die eingesetzte Konzentration an BPO aufgetragen, ist ein Anstieg mit steigender Konzentration an BPO zu beobachten (vgl. Abbildung 113, links). Auch die in Abbildung 113 (rechts) dargestellten Verläufe der Extinktion der Carbonyl- bzw. C-O-Bande gegen die eingesetzte Konzentration an BPO zeigen einen Anstieg mit steigender Konzentration an BPO. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen ist eine erhöhte Anzahl an Kettenabbrüchen durch die erhöhte Menge an BPO. Dagegen spricht jedoch der mit höheren BPO-Konzentrationen abnehmende Anteil an umgesetzten Doppelbindungen. Es besteht allerdings auch die Möglichkeit, dass das Polymer durch BPO an anderer Stelle als den vinylischen Doppelbindungen oxidiert und dadurch Sauerstoff auf die Oberfläche gebunden wird.



**Abbildung 113:** Auftragung von  $w_{O,RS}$  gegen die eingesetzte Konzentration an BPO bei der Funktionalisierung der Anionenaustauscher (links), sowie Auftragung der Extinktion der Carbonyl- sowie der C-O-Bande gegen die eingesetzte Konzentration an BPO (rechts).

Für die Reaktion von Benzoylperoxid und Styrol stellten MOAD *et al.* fest, dass Benzoylperoxid auch in der Lage ist, den Ring des Styrol anzugreifen (vgl. Abbildung 114).<sup>[118,119]</sup> Somit besteht für BPO auch die Möglichkeit PS/DVB an anderer Stelle als an der vinyli-schen Doppelbindung anzugreifen. Es ist allerdings davon auszugehen, dass die Wahrscheinlichkeit eines Angriffs an einem Ring des PS/DVB mit zunehmender BPO Konzentration aufgrund von Rekombinationen und Nebenreaktionen ebenso abnimmt, wie die Wahrscheinlichkeit eines Angriffs an der vinyli-schen Doppelbindung. Anderweitige Oxidationsreaktionen sind jedoch möglich und erklären möglicherweise die Veränderungen des Sauerstoffgehalts. Die Veränderungen der Austauschereigenschaften sind also gegebenenfalls durch solche Nebenreaktionen zu erklären. Weitergehende Untersuchungen zur Beeinflussung der Selektivität werden unter 7.9 behandelt.

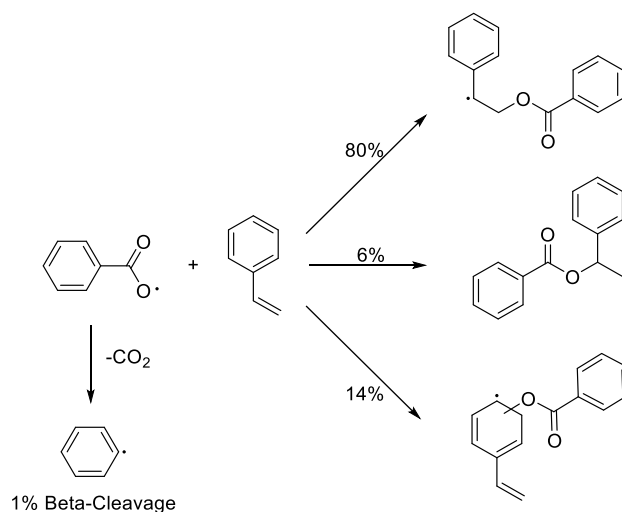


Abbildung 114: Mögliche Reaktionspfade der Reaktion von BPO und Styrol.<sup>[118]</sup>

### 7.6.3 Vorreaktionszeit und Folgereaktion von Radikalstarter und Trägermaterial ohne Monomer

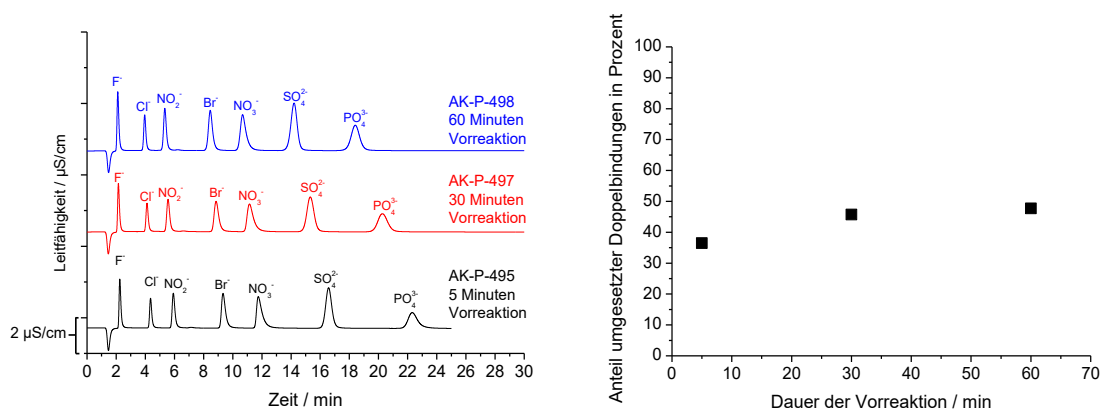
Höhere Konzentrationen an BPO sorgten im untersuchten Bereich für eine Verbesserung der theoretischen Bodenzahlen und der Asymmetriefaktoren, führten jedoch gleichzeitig auch zu verringerten Kapazitäten des Anionenaustauschers. Für die Kapazität und die umgesetzten Doppelbindungen zeigte sich dagegen ein Optimum bei einer Konzentration von ca. 0,74 mmol BPO pro 2 g PS/DVB. Da nicht eindeutig geklärt werden konnte, wodurch die jeweiligen Vorteile entstanden sind, sollen an dieser Stelle zwei Versuche durchgeführt werden:

Einerseits soll der Heizschritt vor der Zugabe des Monomers ausgedehnt werden, um so eine Vorreaktion von Radikalstarter und PS/DVB einzuleiten. Dadurch sollten im Vorfeld einige Doppelbindungen nur mit Benzoessäureestern funktionalisiert werden. Besitzen diese Benzoessäureester oder die Produkte von Nebenreaktionen einen Einfluss auf die Austauschereigenschaften, so sollte sich dies bei den so hergestellten Anionenaustauscher zeigen.

Andererseits sollte eine Folgereaktion eines funktionalisierten Polymers mit BPO stattfinden, da bei einer Vorreaktion bei der Zugabe des Monomers bereits ein Teil des BPO und der Doppelbindungen abreagiert ist. Die Folgereaktion kann als separater Schritt nach der Funktionalisierung oder durch Zugabe weiteren Radikalstarters direkt an die Funktionalisierung angeschlossen werden. In beiden Fällen sollten so zusätzlich Benzoessäureester auf der Polymeroberfläche erzeugt werden, die dann einen Einfluss auf die Eigenschaften des Anionenaustauschers, wie er bei höheren Konzentrationen an BPO beobachtet wurde, zeigen sollten. Zeigen die Reaktionen denselben Trend zu besseren theoretischen Bodenzahlen und besseren Asymmetriefaktoren, kann davon ausgegangen werden, dass die beobachteten Verbesserungen bei hohen Konzentrationen an BPO tatsächlich durch die zusätzlichen Benzoessäureester bzw. Alkoholgruppen auf der Oberfläche hervorgerufen wurden.

Um den Einfluss einer Reaktion von PS/DVB und BPO vor der Initiation der Polymerisation zu untersuchen, wurde die Heizphase der Funktionalisierung von den ursprünglichen fünf Minuten auf 30 und 60 Minuten ausgedehnt. Die in Abbildung 115 (links)

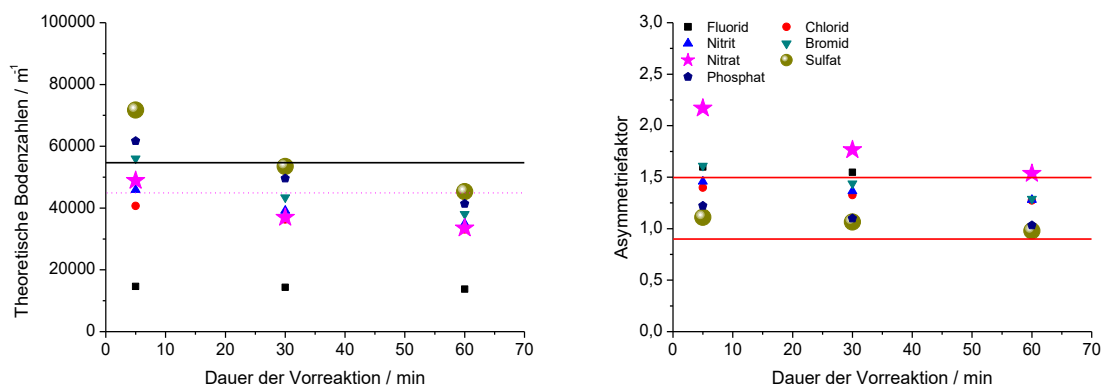
dargestellten Chromatogramme zeigen einen leichten Rückgang der Kapazität mit steigender Dauer der Vorreaktion zwischen BPO und PS/DVB. Dieser Rückgang an Kapazität lässt sich dadurch erklären, dass bei der Zugabe des VB-DEMA bereits ein Teil der Doppelbindungen sowie ein Teil des BPO abreagiert sind. Damit stehen weniger Doppelbindungen als Ankerpunkte und weniger Radikalstarter zur Initiation der Funktionalisierung zur Verfügung. Die Auftragung des Anteils umgesetzter Doppelbindungen gegen die Dauer der Vorreaktion in Abbildung 115 (rechts) zeigt außerdem einen leichten Anstieg der umgesetzten Doppelbindungen von ca. 37% auf ca. 48% bei einer Verlängerung der Vorreaktion. Da durch die Vorreaktion mehr Zeit zur Reaktion von Radikalstarter und Doppelbindungen zur Verfügung steht, ist dieser Anstieg zu erwarten.



**Abbildung 115:** Übersicht über die Chromatogramme von Anionenaustauschern, bei deren Herstellung unterschiedliche Zeiten für den Heizschritt und damit eine Vorreaktion von BPO und PS/DVB verwendet wurden (links), sowie Auftragung des Anteils umgesetzter Doppelbindungen gegen die Dauer der Vorreaktion (rechts); Eluent: 7,50 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20  $\mu\text{L}$ ; Standard: 2 ppm  $\text{F}^-$  u.  $\text{Cl}^-$ , 5 ppm  $\text{NO}_2^-$ , 10 ppm  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  u.  $\text{SO}_4^{2-}$  und 20 ppm  $\text{PO}_4^{3-}$ ; Polymer: LMP-075; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

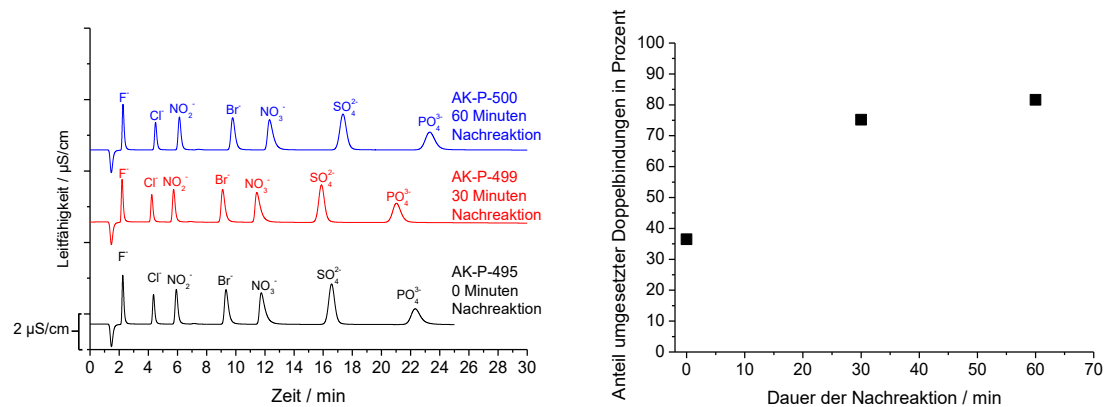
Zusätzlich zur Kapazität sinken auch die theoretischen Bodenzahlen (Abbildung 116, links) sowie die Asymmetriefaktoren (Abbildung 116, rechts) mit steigender Dauer der Vorreaktion. Die niedrigeren Asymmetriefaktoren lassen sich durch steigende Signalbreiten erklären. Eine Vorreaktion führt somit ausschließlich zu schlechteren Austauschereigenschaften und nicht zu einer ähnlichen Verbesserung, wie dies bei einer erhöhten Stoffmenge an BPO der Fall ist. Stattdessen können ähnliche Ergebnisse, wie bei niedrigeren Stoffmengen an BPO, beobachtet werden. Tatsächlich steht zum Start der

Reaktion, also bei der Zugabe des VB-DEMA, bei längeren Vorreaktionen weniger BPO zur Verfügung. Dies erklärt den analogen Effekt, wie er bei verringerten Konzentrationen an BPO beobachtet wurde. Die Bildung einer größeren Zahl an Benzoesäureestern auf der Oberfläche des Polymers ist daher vermutlich nicht die Ursache für die verbesserten theoretischen Bodenzahlen.

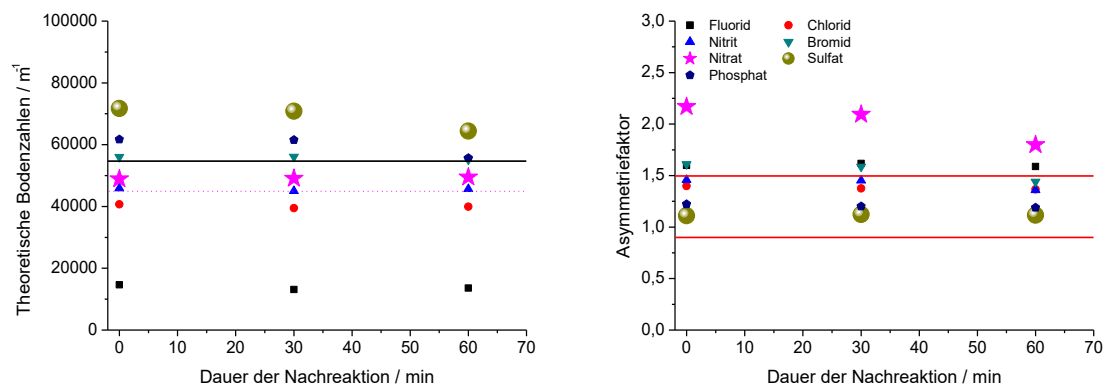


**Abbildung 116: Auftragung der theoretischen Bodenzahlen (links) und der Asymmetriefaktoren (rechts) gegen die Dauer der Vorreaktion.**

Dies bestätigen auch die Ergebnisse der Experimente mit Folgereaktionen. Wurden nach der vierstündigen Reaktionszeit erneut 1,0 mmol BPO in DMSO zugegeben und die Reaktion um 30 bzw. 60 Minuten verlängert, werden Austauschermaterialien mit vergleichbaren Kapazitäten (vgl. Abbildung 117, links) erzielt. Durch die Folgereaktion mit zusätzlichem BPO verdoppelte sich der Anteil umgesetzter Doppelbindungen von ca. 40% auf knapp 80% bei einer Stunde Folgereaktion mit zusätzlichem BPO. Trotz dieser Veränderungen auf der Polymeroberfläche zeigen die theoretischen Bodenzahlen und die Asymmetriefaktoren keine positive Veränderung (Abbildung 118). Die so auf der PS/DVB-Oberfläche erzeugten hydrophileren Gruppen bewirken also keine sichtbare Verbesserung der Trenneigenschaften. Die Beobachtungen bei erhöhten Stoffmengen an BPO müssen daher auf eine andere Ursache, wie beispielsweise die Kettenlänge, zurückzuführen sein.



**Abbildung 117:** Übersicht über die Chromatogramme von Anionenaustauschern, bei deren Herstellung unterschiedliche Zeiten für eine verlängerte Reaktionszeit mit zusätzlichem BPO verwendet wurden (links), sowie Auftragung des Anteils umgesetzter Doppelbindungen gegen die Dauer der verlängerten Reaktion (rechts); Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymer: LMP-075; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.



**Abbildung 118:** Auftragung der theoretischen Bodenzahlen (links) und der Asymmetriefaktoren (rechts) gegen die Dauer der Folgereaktion nach Zugabe von zusätzlichem BPO.

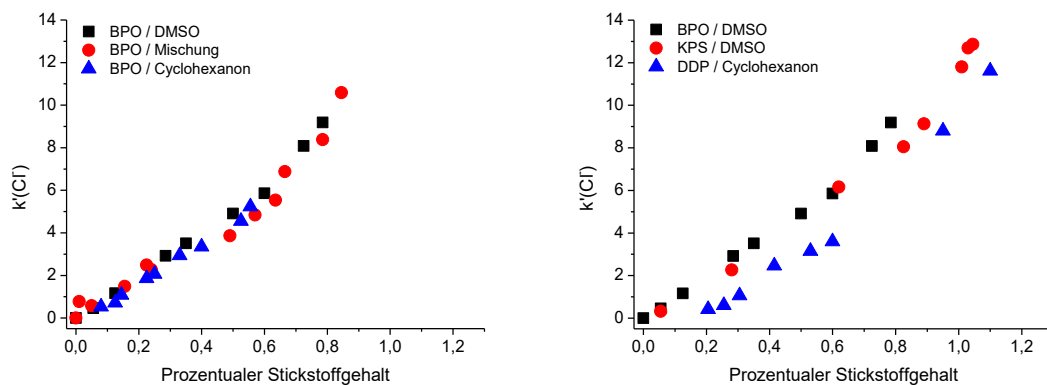
### 7.6.4 Untersuchung der Oxidation funktioneller Gruppen

Unter den Punkten 7.2 und 7.3 sowie in den folgenden Teilen dieser Arbeit wurde davon ausgegangen, dass der Retentionsfaktor von Chlorid als Indikator für die globale Kapazität einer Trennsäule herangezogen werden kann. Diese Annahme beruht auf den Ergebnissen von TRIPP, der einen linearen Zusammenhang zwischen dem Retentionsfaktor von Chlorid und dem Stickstoffgehalt feststellen konnte.<sup>[105]</sup>

TRIPP untersuchte diesen Zusammenhang jedoch ausschließlich für die Verwendung des Radikalstarters BPO und des Lösungsmittels Aceton. Da sowohl die Reaktionsführung verändert als auch verschiedene Parameter variiert wurden, soll geprüft werden, ob weiterhin ein linearer Zusammenhang beobachtet werden kann. Besonders für die Variation der Radikalstartertypen stellt diese Untersuchung einen interessanten Aspekt dar. Die drei verwendeten Radikalstarter KPS, BPO und DDP sind allesamt Oxidationsmittel, die möglicherweise in der Lage sind, die funktionellen Gruppen zu oxidieren und so die Kapazität zu verringern, obwohl weiterhin vergleichbare Stickstoffgehalte auf dem Polymer vorliegen.

Die Auftragung des Retentionsfaktors von Chlorid gegen den prozentualen Stickstoffgehalt für die Verwendung der unterschiedlichen Lösungsmittel sowie der unterschiedlichen Radikalstarter ist in Abbildung 119 dargestellt. In allen Fällen kann bis hin zu einem Stickstoffgehalt von etwa 0,7% ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Größen identifiziert werden. Bei höheren Stickstoffgehalten scheint der Retentionsfaktor von Chlorid jedoch mit steigendem Stickstoffgehalt stärker zuzunehmen.

Die Variation des verwendeten Lösungsmittels zeigt für alle drei Lösungsmittel vergleichbare Retentionsfaktoren bei vergleichbaren Stickstoffgehalten. Werden jedoch stattdessen unterschiedliche Radikalstarter verwendet, so fallen die Retentionsfaktoren bei gleichem Stickstoffgehalt deutlich geringer aus, wenn statt BPO oder KPS der Radikalstarter DDP verwendet wird. Diese Ergebnisse deuten stark darauf hin, dass DDP einen negativen Einfluss auf die funktionellen Gruppen besitzt und diese vermutlich in größerem Maß oxidiert, als dies BPO und KPS tun.



**Abbildung 119:** Auftragung des Retentionsfaktors von Chlorid gegen den prozentualen Stickstoffgehalt des jeweiligen Materials für die Verwendung von unterschiedlichen Lösungsmitteln bei gleichem Radikalstarter (links) bzw. für die Verwendung unterschiedlicher Radikalstarter (rechts).

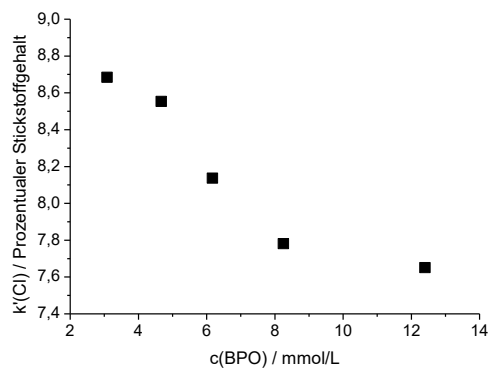
Um zu überprüfen, ob auch BPO oder KPS die funktionellen Gruppen oxidieren, kann ein einfacher Versuch durchgeführt werden, bei dem die Konzentration des jeweiligen Radikalstarters für die Reaktion erhöht wird. Eine erhöhte Konzentration des Radikalstarters sollte eine stärkere Oxidation der funktionellen Gruppen zur Folge haben, wodurch der Retentionsfaktor von Chlorid bei einem vergleichbaren Stickstoffgehalt niedriger liegen sollte, als bei der Verwendung einer geringeren Konzentration an Radikalstarter.

Wird der Quotient von Chloridretentionsfaktor und prozentualem Stickstoffgehalt gegen die eingesetzte Konzentration an BPO in Abbildung 120 aufgetragen, kann für die bereits unter 7.6.2 behandelten Trennsäulen eine Abnahme des Quotienten mit steigender Konzentration an BPO beobachtet werden. Steigt die Konzentration an BPO während der Funktionalisierung, wird ein größerer Teil der funktionellen Gruppen oxidiert und kann daher nicht mehr für den Anionenaustausch genutzt werden.

Die oxidativen Eigenschaften des Radikalstarters besitzen damit einen Einfluss auf die Funktionalisierungsmethode. Ob der Radikalstarter, wie zuvor bereits an anderer Stelle vermutet, auch Oxidationen an der Oberfläche des Polymers durchführen kann und dadurch weiteren Einfluss auf die Eigenschaften der Austauschermaterialien nimmt, ist mit diesen Ergebnissen jedoch nicht eindeutig zu klären. Die Ergebnisse, zusammen mit den Ergebnissen unter 7.6, belegen allerdings deutlich, dass der Radikalstarter die Funk-



tionalisierung nicht ausschließlich durch die Initiation der Ppropfpolymerisation beeinflusst. Weitere Oxidationsreaktionen neben der Oxidation der Austauscherguppen sind wahrscheinlich.



**Abbildung 120:** Auftragung des Quotienten des Retentionsfaktors von Chlorid und dem prozentualen Stickstoffgehalt gegen die eingesetzte Konzentration an BPO für die Herstellung der jeweiligen Trennsäule.

---

## 7.7 Kombinierbarkeit verschiedener Parameter

Im bisherigen Verlauf der Arbeit wurde in den meisten Fällen ein einzelner Parameter der Reaktionsführung variiert, während alle anderen Parameter konstant gehalten wurden. Dadurch war es möglich den Einfluss dieses einzelnen Parameters auf die Eigenschaften des Säulenmaterials genauer zu untersuchen und Rückschlüsse über den ablaufenden Mechanismus zu ziehen. In den meisten Fällen bringen Änderungen einzelner Parameter Vor- und Nachteile mit sich, sodass eine Anpassung dieses einzelnen Parameters nicht ausreicht, um eine Optimierung der Eigenschaften des Säulenmaterials zu erreichen. Es soll daher untersucht werden, ob gleichzeitige Variationen mehrerer Parameter eine solche Optimierung zulassen und ob sich die Vor- und Nachteile wie erwartet kombinieren lassen.

Aufgrund der Menge der variierbaren Parameter kann keine Kombination aller in dieser Arbeit verwendeten Parameter miteinander stattfindet. Tabelle 10 gibt eine Übersicht über die Einflüsse einzelner Parameter auf die Eigenschaften der resultierenden Austauschermaterialien. Die Tabelle zeigt, dass Parameter, die für hohe theoretische Bodenzahlen und hohe Kapazitäten sorgen, gleichzeitig eine Verschlechterung der Asymmetriefaktoren von Bromid und Nitrat sowie für höhere Selektivitätsfaktoren dieser beiden Analyten zur Folge haben. Weiterhin kann das Bromatsignal durch eine Veränderung des Lösungsmittels auf Cyclohexanon zwar geringfügig verschoben werden, es ist jedoch in keinem Fall möglich eine Verschiebung vor das Chloridsignal zu erwirken.

Zur Kombination sollten Parameter gewählt werden, die möglichst unterschiedliche Einflüsse auf Kapazität, theoretische Bodenzahlen, Asymmetriefaktoren und Selektivität besitzen. Dafür eignet sich einerseits KPS als Radikalstarter, da dieser hohe Kapazitäten mit hohen theoretischen Bodenzahlen erzeugt, gleichzeitig jedoch auch hohe Asymmetriefaktoren und hohe Selektivitätsfaktoren der polarisierbaren Anionen nach sich zieht (vgl. 7.2.1, S. 115 ff.). Den genauen Gegenpol bietet die Verwendung von Cyclohexanon als Lösungsmittel (vgl. 7.3.3, S. 148 ff.). Funktionalisierungen mit Cyclohexanon erzeugen Austauscher mit geringen Kapazitäten, die niedrigere theoretische Bodenzahlen aufweisen, bei denen jedoch niedrige Asymmetriefaktoren und Selektivitätsfaktoren für die polarisierbaren Anionen beobachtbar sind.

Tabelle 10: Einflüsse der unterschiedlichen Reaktionsparameter auf die hergestellten Anionenaustauscher. Vorteile sind in der Auflistung mit einem + aufgelistet, Nachteile mit einem - und neutrale Punkte mit einem o.

Parameter	Einfluss auf die hergestellten Anionenaustauscher	
<b>Art des Lösungsmittels (BPO als Radikalstarter)</b>		
DMSO	+ Hohe Kapazitäten	- Asymmetriefaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^- > 1,9$
Niedrige BPO-Löslichkeit	+ Hohe theoretische Bodenzahlen	- Hohe Selektivitätsfaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^-$
	- $\text{BrO}_3^-$ coeluiert mit $\text{NO}_2^-$	
Mischung <sup>1</sup>	+ Hohe theoretische Bodenzahlen	o Asymmetriefaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^-$ ca. 1,5
Mittlere BPO-Löslichkeit	o Mittlere Kapazitäten	+ Selektivitätsfaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^-$ niedrig
	- $\text{BrO}_3^-$ coeluiert mit $\text{NO}_2^-$	
Cyclohexanon	o Theoretische Bodenzahlen	+ Asymmetriefaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^- < 1,5$
Hohe BPO-Löslichkeit	- Niedrige Kapazitäten	+ Selektivitätsfaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^-$ niedrig
	o $\text{BrO}_3^-$ knapp vor $\text{NO}_2^-$	
<b>Lösungsmittelanteil (DMSO als Lösungsmittel, BPO als Radikalstarter)</b>		
Steigender Anteil > 5%	- Sinkende Kapazitäten	- Asymmetriefaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^-$ steigen
	- Sinkende theoretische Bodenzahlen	- Steigende Selektivitätsfaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^-$
	- $\text{BrO}_3^-$ coeluiert mit $\text{NO}_2^-$	
Anteil $\leq$ 5%	+ Hohe Kapazitäten	+ Asymmetriefaktoren für Bromid und $\text{NO}_3^-$ niedriger
	+ Hohe theoretische Bodenzahlen	+ Selektivitätsfaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^-$ niedriger
	- $\text{BrO}_3^-$ coeluiert mit $\text{NO}_2^-$	
<b>Art des Radikalstarter (DMSO als Lösungsmittel bzw. Cyclohexanon für DDP)</b>		
BPO	+ Hohe Kapazitäten	- Asymmetriefaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^- > 1,9$
	+ Hohe theoretische Bodenzahlen	- Hohe Selektivitätsfaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^-$
	- $\text{BrO}_3^-$ coeluiert mit $\text{NO}_2^-$	
KPS	+ Hohe Kapazitäten	- Asymmetriefaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^- > 2,1$
	+ Hohe theoretische Bodenzahlen	- Hohe Selektivitätsfaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^-$
	- $\text{BrO}_3^-$ coeluiert mit $\text{NO}_2^-$	
DDP	- Niedrige Kapazitäten	+ Asymmetriefaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^- < 1,5$
	- Niedrige theoretische Bodenzahlen	+ Selektivitätsfaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^-$ niedrig
	- $\text{BrO}_3^-$ knapp vor $\text{NO}_2^-$	

<sup>1</sup> 50% Ethylencarbonat + 50% 1-Methoxy-2-Propylacetat

Parameter	Einfluss auf die hergestellten Anionenaustauscher	
<b>Radikalstarterkonzentration (DMSO als Lösungsmittel, BPO als Radikalstarter)</b>		
Niedrig < 6 mmol/L	- Sinkende Kapazitäten - Sinkende theoretische Bodenzahlen - $\text{BrO}_3^-$ coeluiert mit $\text{NO}_2^-$	- Asymmetriefaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^- > 2,0$ - Selektivitätsfaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^-$ steigen
Mittel ca. 6 mmol/L	+ Maximale Kapazitäten + Hohe theoretische Bodenzahlen - $\text{BrO}_3^-$ coeluiert mit $\text{NO}_2^-$	- Asymmetriefaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^- > 1,8$ + Selektivitätsfaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^-$ niedrig
Hoch < 6 mmol/L	o Leicht verringerte Kapazitäten + Hohe theoretische Bodenzahlen - $\text{BrO}_3^-$ coeluiert mit $\text{NO}_2^-$	+ Asymmetriefaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^-$ sinken + Selektivitätsfaktoren für $\text{Br}^-$ und $\text{NO}_3^-$ niedrig

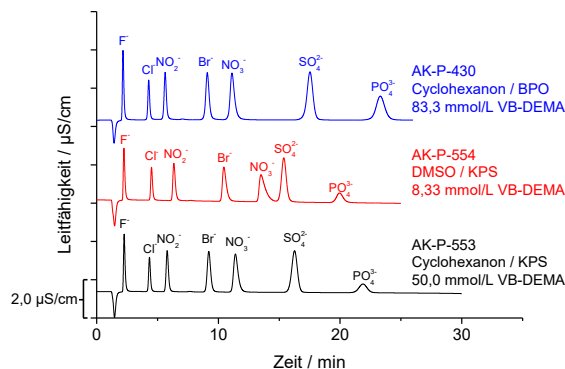
### 7.7.1 Funktionalisierungen mit KPS und Cyclohexanon

Die Ergebnisse unter 7.3 zeigten einen Einfluss der Löslichkeit des Radikalstarters im organischen Lösungsmittel auf Kapazität, Selektivität und die Asymmetriefaktoren der polarisierbaren Anionen. BPO löste sich dabei sehr gut in Cyclohexanon, woraus niedrige Kapazitäten, niedrige Selektivitätsfaktoren und niedrige Asymmetriefaktoren der polarisierbaren Anionen resultierten. Diese Beobachtungen wurden auf verstärkte Oxidationsreaktionen auf der PS/DVB-Oberfläche und eine größere Zahl Kettenabbrüche zurückgeführt. Im Gegensatz zu BPO lässt sich das polare KPS für die Funktionalisierung nicht vollständig in Cyclohexanon lösen, wodurch von einer geringen Löslichkeit von KPS in Cyclohexanon auszugehen ist. Entsprechend ist zu erwarten, dass bei Kombination von KPS und Cyclohexanon nicht die gleichen Effekte auftreten, wie dies bei der Kombination von BPO und Cyclohexanon der Fall ist.

Abbildung 121 zeigt das Chromatogramm der mit KPS und Cyclohexanon hergestellten Trennsäule im Vergleich zu den zwei Säulen mit ähnlicher Kapazität, die mit DMSO und KPS bzw. mit Cyclohexanon und BPO hergestellt wurden. Sowohl die Chromatogramme, als auch die in Tabelle 11 dargestellten Kenngrößen der Trennsäule zeigen,

## 7 Untersuchung des Reaktionsmechanismus

dass die Selektivität und die Asymmetriefaktoren in ähnlicher Weise beeinflusst werden konnten, wie dies auch bei BPO der Fall war. Auch in diesem Fall ist es nötig, größere Konzentrationen an VB-DEMA einzusetzen, um akzeptable Kapazitäten zu erreichen.



**Abbildung 121:** Chromatogramm der mit Cyclohexanon und KPS hergestellten Säule im Vergleich zu den Chromatogrammen der mit DMSO und KPS bzw. Cyclohexanon und BPO hergestellten Säulen; Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymer: LMP-075; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

**Tabelle 11:** Übersicht über verschiedene Kenngrößen der zu vergleichenden Austauschermaterialien.

Material	$\frac{k'(NO_3^-)}{k'(Cl^-)}$	Asymmetriefaktor NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TP NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TP SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
AK-P-553 Cyclohexanon / KPS	3,46	1,40	45000 m <sup>-1</sup>	57500 m <sup>-1</sup>
AK-P-554 DMSO / KPS	3,96	2,29	36500 m <sup>-1</sup>	69000 m <sup>-1</sup>
AK-P-430 Cyclohexanon / BPO	3,40	1,32	46500 m <sup>-1</sup>	60000 m <sup>-1</sup>

Entgegen der Erwartung können unter Verwendung von Cyclohexanon auch mit KPS vergleichbare Effekte auf die Selektivität, Asymmetriefaktoren, die theoretischen Bodenzahlen und die Kapazität beobachtet werden, wie diese auch bei BPO vorlagen. Eine

---

mögliche Erklärung für die vergleichbaren Ergebnisse stellt eine Radikalübertragung auf das verwendete Lösungsmittel dar. Wenn die Funktionalisierung nicht nur über Radikalstarterradikale, sondern auch über Lösungsmittelradikale initiiert wird, ließen sich die vergleichbaren Ergebnisse erklären. In beiden Fällen würden dann Cyclohexanonradikale vorliegen und mit der PS/DVB-Oberfläche interagieren können.

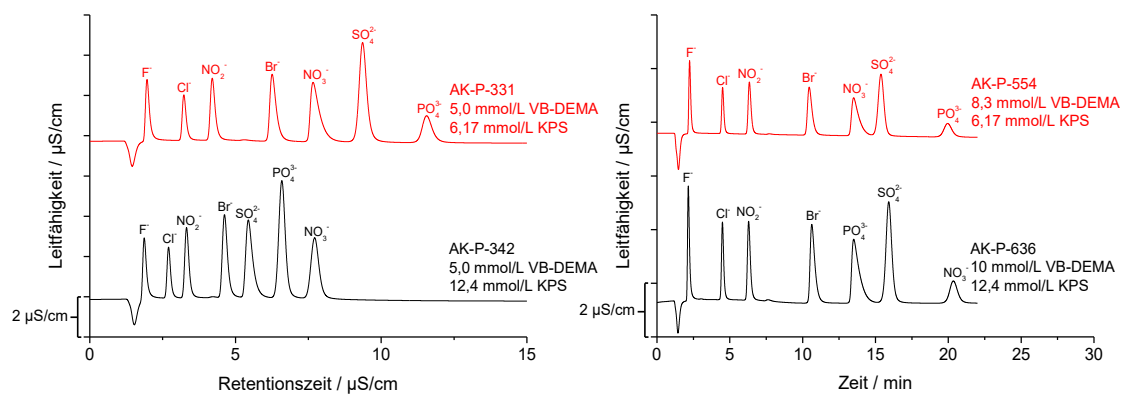
### 7.7.2 Erhöhte Konzentration an KPS

Eine Verbesserung der theoretischen Bodenzahlen und Asymmetriefaktoren, sowie eine Veränderung der Selektivität der polarisierbaren Anionen, konnte zuvor außerdem durch höhere Konzentrationen an BPO erzielt werden (vgl. 7.6.2, S. 171 ff.). Neben der Veränderung dieser Parameter sank die Kapazität der hergestellten Anionenaustauscher nur leicht, sodass sich diese Veränderung gut zur Verbesserung der Eigenschaften der Austauscher eignet. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass eine erhöhte Konzentration an Radikalstarter zu einer verstärkten Oxidation des PS/DVB-Polymers führt, wodurch eine Veränderung der Eigenschaften des Austauschers hervorgerufen wird. Die Verringerung der Kapazität ist vermutlich durch eine größere Zahl an Kettenabbruchsreaktionen zu erklären.

Es soll daher untersucht werden, ob der gleiche Effekt auch für KPS beobachtet werden kann. Im Vergleich zu BPO reagiert das polare KPS nur in geringem Maß mit der unpolaren PS/DVB-Oberfläche. Es wäre daher zu erwarten, dass der Effekt einer erhöhten Konzentration an KPS deutlich geringer ausfällt, da eine Oxidation der Polymeroberfläche durch KPS unwahrscheinlicher ist. Abbildung 122 zeigt die Chromatogramme von Austauschermaterialien, die mit 6,17 bzw. 12,4 mmol/L KPS hergestellt wurden und bei denen einerseits die gleiche Konzentration VB-DEMA eingesetzt wurde (links), andererseits vergleichbare Kapazitäten erzielt wurden (rechts).

Eine Verdopplung der KPS-Konzentration bei gleicher VB-DEMA-Konzentration führt zu einer starken Abnahme der Kapazität, wobei sowohl die theoretischen Bodenzahlen, Asymmetriefaktoren und die Selektivitätsfaktoren der leicht polarisierbaren Anionen abnehmen (vgl. Tabelle 12). Diese Veränderungen lassen sich in diesem Fall vollständig

auf den starken Verlust an Kapazität zurückführen, die erwiesenermaßen ebenfalls einen starken Einfluss auf diese Parameter besitzt. Werden dagegen Säulen mit ähnlicher Kapazität miteinander verglichen, kann keine Verbesserung der Parameter durch die Verdopplung der KPS-Konzentration beobachtet werden (vgl. Tabelle 12).



**Abbildung 122: Chromatogramme der Austauschermaterialien, die mit unterschiedlichen KPS-Konzentrationen und gleicher VB-DEMA-Konzentration hergestellt wurden (links) bzw. vergleichbare Kapazität besitzen (rechts); Eluent: 7,50 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20 µL; Standard: 2 ppm F<sup>-</sup> u. Cl<sup>-</sup>, 5 ppm NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 ppm Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 20 ppm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Polymere: AK-P-331: LMP-031, AK-P-342: LMP-032, AK-P-554: LMP-099, AK-P-636: LMP-104; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.**

**Tabelle 12: Übersicht über verschiedene Kenngrößen der zu vergleichenden Materialien.**

Material	$\frac{k'(NO_3^-)}{k'(Cl^-)}$	Asymmetriefaktor NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TP NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TP SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
AK-P-331 6,17 mmol/L KPS	3,50	2,25	30000 m <sup>-1</sup>	59000 m <sup>-1</sup>
AK-P-342 12,4 mmol/L KPS	3,04	1,70	25000 m <sup>-1</sup>	39000 m <sup>-1</sup>
AK-P-554 6,17 mmol/L KPS	3,96	2,34	36000 m <sup>-1</sup>	69000 m <sup>-1</sup>
AK-P-636 12,4 mmol/L KPS	3,95	2,51	34000 m <sup>-1</sup>	72000 m <sup>-1</sup>

---

Die Ergebnisse stimmen somit mit der Annahme überein, dass höhere Konzentrationen an KPS keine Verbesserung der Eigenschaften des Austauschers nach sich zieht, da KPS aufgrund seiner hohen Polarität nur eine sehr geringe Affinität zur Oberfläche des unpolaren PS/DVB besitzt. Im Vergleich zu BPO als Radikalstarter findet daher keine stärkere Modifikation des PS/DVB statt, wenn eine höhere Konzentration an Radikalstarter genutzt wird.

Diese beiden Beispiele konnten zeigen, dass gleichartige Veränderungen der Reaktionsparameter nicht dieselben Einflüsse besitzen müssen, wenn unterschiedliche Radikalstarter verwendet werden. Auch mithilfe des bereits gesammelten Verständnisses über den komplexen Reaktionsmechanismus, ist es noch nicht möglich, den Effekt von Änderungen der Reaktionsparameter auf die Eigenschaften der Austauschermaterialien abzuschätzen.



## 7.8 Bestimmung der mittleren Kettenlänge

Bei der Verwendung der Funktionalisierungsmethode können durch die Wahl und Dosierung des Radikalstarters, des verwendeten organischen Lösungsmittels und des ionischen Monomers Anionenaustauscher mit unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt werden. Während einige Eigenschaften, wie die Kapazität der erzeugten Austauscher, durch die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen beeinflusst werden, kann bisher keine Aussage darüber getroffen werden, warum sich Eigenschaften, wie die theoretischen Bodenzahlen, die Asymmetriefaktoren und die Selektivität leicht polarisierbarer Anionen bei den verschiedenen Austauscher derart unterscheiden.

Eine mögliche Einflussgröße stellt die lokale Kapazität  $Q_{\text{lokal}}$  dar. Während im Retentionsmodell von Anionenaustauschern unter 2.2 lediglich eine einzelne Kapazität  $Q$  in Betracht gezogen wird, sollte sich zwischen der globalen Kapazität  $Q_{\text{global}}$  und der lokalen Kapazität  $Q_{\text{lokal}}$  unterscheiden lassen können.  $Q_{\text{global}}$  beschreibt damit die Gesamtzahl an Austauschergruppen auf einer Oberfläche, während  $Q_{\text{lokal}}$  die Anzahl an Austauschergruppen beschreibt, die sich räumlich nah beieinander befinden und während des Ionenaustausches das jeweilige Ion beeinflussen. Im Fall der verwendeten Pfropfpolymerisation kann daher davon ausgegangen werden, dass  $Q_{\text{lokal}}$  maßgeblich von der Kettenlänge der Anionenaustauscher bestimmt wird.

Die Kettenlänge der erzeugten Funktionalisierung auf der Oberfläche des PS/DVB Materials stellt somit eine der möglichen Ursachen für die unterschiedlichen Austauschereigenschaften dar. Eine direkte Steuerung der Kettenlänge, um ihren Einfluss auf die Austauscher-Eigenschaften zu untersuchen, ist aufgrund der freien radikalischen Polymerisation nicht möglich. Es besteht jedoch die Möglichkeit die erzeugte mittlere Kettenlänge eines Anionenaustauschers nach der Funktionalisierung zu bestimmen. Dazu ist die Kenntnis zweier Größen notwendig: Erstens die Zahl der Ankerpunkte der Ketten  $n_{\text{Ankerpunkte}}$  auf dem PS/DVB Polymer und zweitens die Zahl an VB-DEMA Gruppen auf dem Polymer  $n_{\text{VB-DEMA}}$ . Die mittlere Kettenlänge  $\bar{L}_{\text{Kette}}$  berechnet sich dann aus dem Quotienten von  $n_{\text{VB-DEMA}}$  und  $n_{\text{Ankerpunkte}}$ .

---

$$\bar{L}_{Kette} = \frac{n_{\text{VB-DEMA}}}{n_{\text{Ankerpunkte}}} \quad 7.4$$

Die Bestimmung von  $n_{\text{VB-DEMA}}$  ist über die Elementaranalytik möglich, da sie sich aus dem Stickstoff-Gehalt des Polymers nach der Funktionalisierung berechnen lässt. Nur die funktionelle Gruppe beinhaltet ein Stickstoff-Atom sodass eine direkte Umrechnung möglich ist. TRIPP zeigte in seiner Diplomarbeit außerdem bereits, dass die Austauscherkapazität linear mit dem Stickstoff-Gehalt des Polymers korreliert.<sup>[105]</sup> Die Bestimmung von  $n_{\text{Ankerpunkte}}$  umfasst dagegen mehrere Schritte, die im Folgenden genauer erläutert werden.

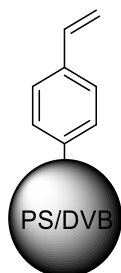
### 7.8.1 Bestimmung der Ankerpunkte auf dem Polymer

Um die Anzahl der Ankerpunkte zu bestimmen, die auf einem funktionalisierten Polymer vorliegen, ist die Kenntnis der Anzahl an Doppelbindungen auf dem PS/DVB nötig. In der Vergangenheit wurde diese mithilfe von Quecksilberacetat und einer anschließenden Titration mit Salzsäure nach einer Vorschrift von DAS<sup>[120]</sup> sowie über Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt. GÖDECKE und THEIS bestimmten auf diese Weise ca. 600  $\mu\text{mol}$  Doppelbindungen pro g PS/DVB für unfunktionalisierte Polymere.<sup>[18]</sup> Zwar eignen sich diese Methoden zur Bestimmung der Anzahl an Doppelbindungen auf dem PS/DVB, für die Bestimmung der Zahl an Ankerpunkten ist diese Information jedoch nicht ausreichend.

Nach der Funktionalisierung bestehen vier Möglichkeiten für eine vinyliche Doppelbindung (vgl. Abbildung 123):

1. Die Doppelbindung wurde nicht umgesetzt und besteht weiterhin.
2. Die Doppelbindung reagierte ausschließlich mit dem Radikalstarter.
3. Die Doppelbindung wurde nach dem *grafting-onto* Mechanismus funktionalisiert.
4. Die Doppelbindung wurde nach dem *grafting-from* Mechanismus funktionalisiert.

## 1. Keine Umsetzung



## 2. Umsetzung ohne funktionelle Gruppe

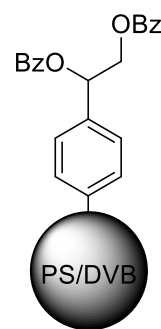
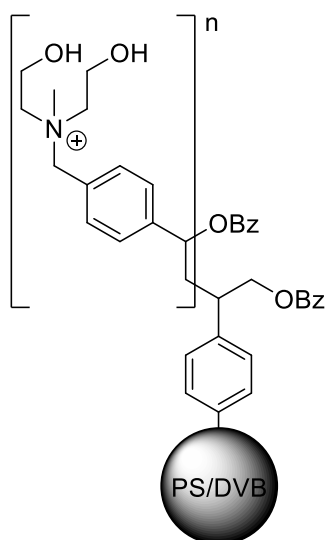
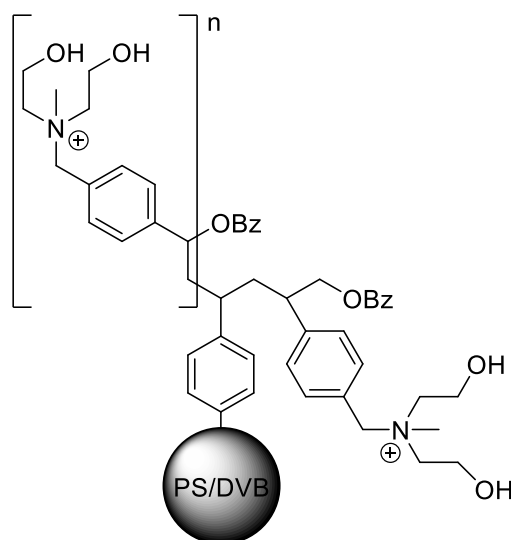
3. Funktionalisierte Doppelbindungen nach dem *grafting-from*-Mechanismus4. Funktionalisierte Doppelbindungen nach dem *grafting-onto*-Mechanismus

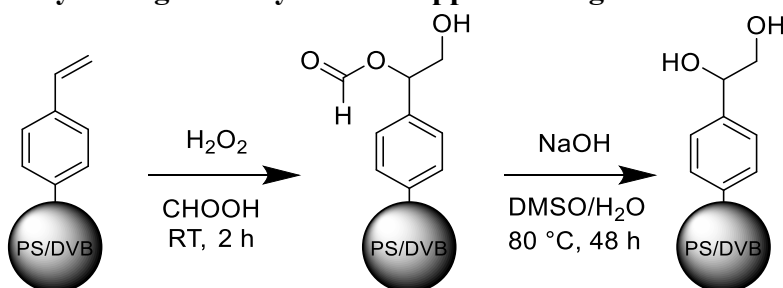
Abbildung 123: Mögliche Gruppen auf der PS/DVB-Oberfläche nach der Funktionalisierung mit BPO als Radikalstarter.

Wird vereinfacht angenommen, dass der Radikalstarter ausschließlich mit den vinyli-schen Doppelbindungen des Polymers reagiert und im Fall des BPO keine  $\beta$ -Spaltung zum Phenylradikal<sup>[118,121]</sup> stattfindet, kann die Anzahl der Ankergruppen nicht einfach aus der Differenz der gesamten Anzahl an Doppelbindungen und der Zahl nicht umge-setzter Doppelbindungen bestimmt werden. Stattdessen muss auch die Zahl der Doppel-bindungen bestimmt werden, die zwar umgesetzt wurden, aber keine funktionelle Grup-pe tragen.

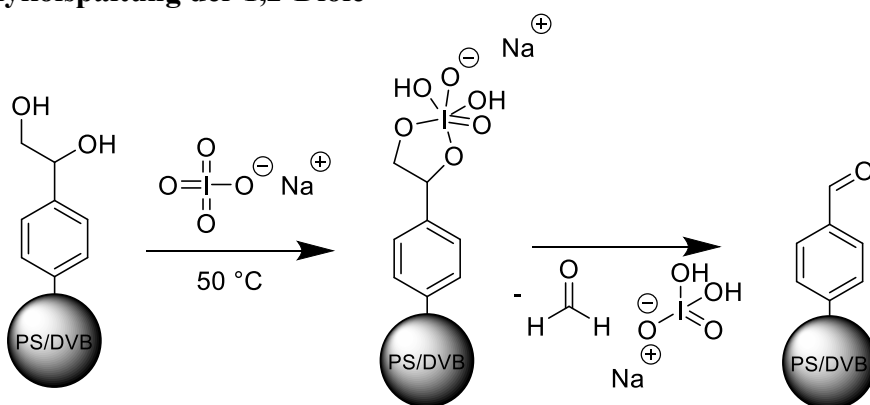
Bei den umgesetzten, aber nicht mit einer funktionellen Gruppe versehenen Doppelbindungen sollte es sich um Diester, welche sich basisch in Dirole umwandeln lassen, handeln. Mithilfe einer Glykolspaltung dieser Dirole und einer anschließenden Bestimmung der Formaldehyd Konzentration besteht dann die Möglichkeit die Anzahl an umgesetzten Doppelbindungen ohne funktionelle Gruppe zu bestimmen.

Um zu prüfen, ob die Glykolspaltung mit anschließender Formaldehyd-Bestimmung geeignet ist, um Dirole auf der Polymeroberfläche zu bestimmen, wurden die vinylischen Doppelbindungen unfunktionalisierter Polymere gezielt dihydroxyliert und daraufhin analysiert. Abbildung 124 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen zur Bestimmung der vinylischen Doppelbindungen auf einem PS/DVB-Polymer.

### 1. Dihydroxylierung der vinylischen Doppelbindungen



### 2. Glykolspaltung der 1,2-Diole



### 3. Formaldehyd-Nachweis über eine Hantzsch-Reaktion

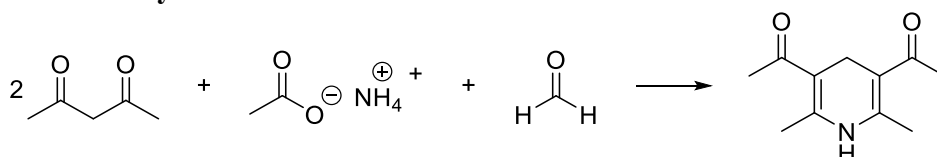
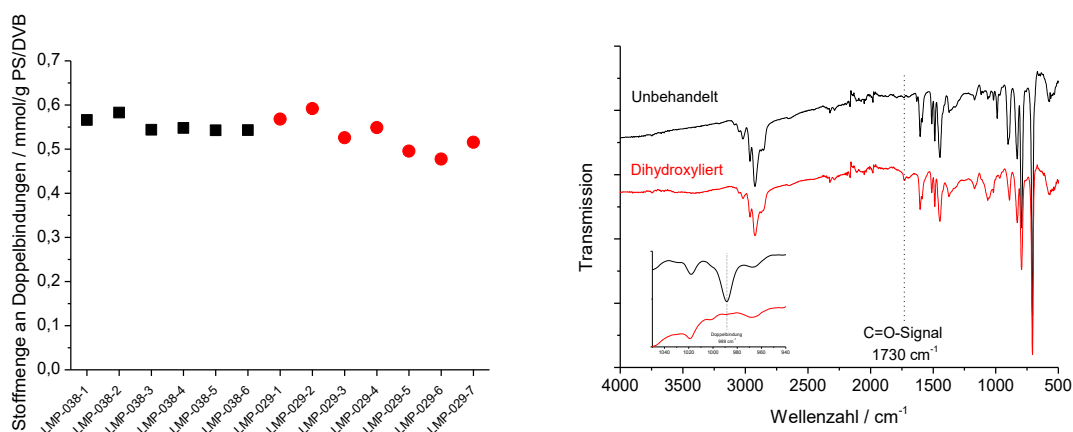


Abbildung 124: Übersicht über die Reaktionen zur Bestimmung von Doppelbindungen auf PS/DVB-Polymeren.

Die behandelten Polymere wurden nach jedem Schritt mittels IR-Spektroskopie analysiert. Um sicherzustellen, dass die Dihydroxylierung der vinylischen Doppelbindungen vollständig verlaufen ist, wurden die Polymere im Anschluss mittels IR-Spektroskopie analysiert und die Ergebnisse bei im Fall einer unvollständigen Reaktion mit dem tatsächlichen Umsatz verrechnet.

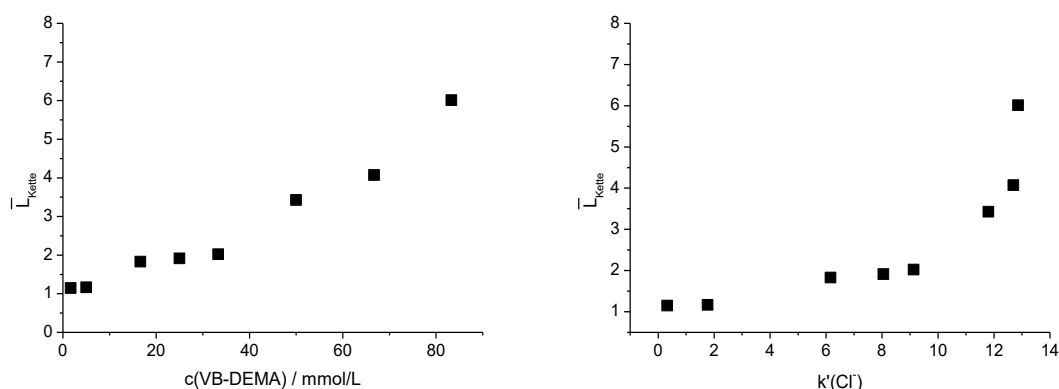
Die Bestimmung der vinylischen Doppelbindungen wurde für das Polymer LMP-038 und von SELINA SCHNEIDER für das Polymer LMP-029 durchgeführt. Die bestimmten Stoffmengen betragen im Mittel  $554 \mu\text{mol/g PS/DVB}$  und  $531 \mu\text{mol/g PS/DVB}$  (vgl. Abbildung 125, links) und liegen damit ca. 10% niedriger, als die Ergebnisse von THEIS und GÖDECKE. Analysen der IR-Spektren zeigten neben der Abnahme des Doppelbindungssignals bei  $989 \text{ cm}^{-1}$  und der Zunahme des OH-Signals bei ca.  $3500 \text{ cm}^{-1}$  das Auftreten eines Carbonyl-Signals bei ca.  $1730 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Abbildung 125, rechts). Dies deutet auf parallel ablaufende Oxidationsprozesse hin, die auch die Diol-Gruppen betreffen könnten. Es besteht somit die Möglichkeit dass die Differenz zwischen dieser und der von THEIS und GÖDECKE durchgeführten Bestimmung auf eine Oxidation der Diol-Gruppen zurückzuführen sind.



**Abbildung 125: Wiederholte Bestimmung der Stoffmenge an vinylischen Doppelbindungen von PS/DVB-Materialien über Dihydroxylierung der Doppelbindungen und anschließende Glykolspaltung (links) sowie Vergleich der IR-Spektren des PS/DVB Polymers LMP-029 vor und nach der Dihydroxylierung (rechts).**

## 7.8.2 Bestimmung der mittleren Kettenlänge $\bar{L}_{Kette}$ für KPS als Radikalstarter

Für die Bestimmung von  $\bar{L}_{Kette}$  für die Anionenaustauscher, die mit KPS hergestellt worden sind, liegt ein Sonderfall vor. Unter 7.2.1 konnte nachgewiesen werden, dass unter Verwendung von KPS fast ausschließlich ein *grafting-from*-Mechanismus bei der Funktionalisierung vorliegt. In erster Näherung kann daher davon ausgegangen werden, dass jede umgesetzte Doppelbindung auch mindestens eine Austauschergruppe trägt.  $n_{Ankerpunkte}$  kann für diesen Fall mit der Stoffmenge umgesetzter Doppelbindungen gleichgesetzt werden.  $\bar{L}_{Kette}$  kann damit einfach über die Stickstoff-Daten der Elementanalytik und mithilfe des über die IR-Spektroskopie bestimmten Anteils umgesetzter Doppelbindungen für die mit KPS hergestellten Anionenaustauscher nach Formel 7.1 berechnet werden. Abbildung 126 zeigt die Auftragung der berechneten Werte für  $\bar{L}_{Kette}$  gegen die eingesetzte Stoffmenge an VB-DEMA und gegen den Retentionsfaktor von Chlorid für die Anionenaustauscher, die mit unterschiedlichen Konzentrationen an VB-DEMA funktionalisiert worden sind (vgl. 7.2.1).



**Abbildung 126:** Auftragung der mittleren Kettenlänge  $\bar{L}_{Kette}$  gegen die für die Funktionalisierung eingesetzte Stoffmenge an VB-DEMA (links) und gegen den Retentionsfaktor von Chlorid (rechts).

Mit steigender Konzentration an VB-DEMA steigt auch die generierte Kettenlänge auf der Polymer-Oberfläche. Bei niedrigen Konzentrationen an VB-DEMA werden Doppelbindungen nur mit einer einzelnen Austauschergruppe funktionalisiert. Erst bei steigenden Konzentrationen werden kurze mittlere Ketten von bis zu sechs Austauschergruppen gebildet. Wie zu erwarten, nähert sich  $\bar{L}_{Kette}$  bei niedrigen VB-DEMA-Konzentrationen einem Wert von eins an, da bei niedrigen Konzentrationen kein

Kettenwachstum nach der Initiation der Reaktion an der Doppelbindung stattfindet und somit nur eine einzelne Austauscherguppe vorliegt.

Trägt man den Selektivitätsfaktor von Bromid, Nitrat und Sulfat in Bezug auf Chlorid gegen  $\bar{L}_{Kette}$  und den Retentionsfaktor von Chlorid auf (Abbildung 127), kann ein Anstieg der Selektivitätsfaktoren von Bromid und Nitrat mit  $\bar{L}_{Kette}$  und  $k'(Cl)$  beobachtet werden, während sich der von Sulfat kaum verändert. Die Auftragung der Faktoren von Bromid und Nitrat gegen  $\bar{L}_{Kette}$  zeigt einen Sättigungsähnlichen Verlauf der Selektivitätsfaktoren, während die Auftragung gegen den  $k'(Cl)$  einen nahezu linearen Anstieg besitzt. Betrachtet man die Auftragung des Selektivitätsfaktors gegen  $\bar{L}_{Kette}$  alleine, scheint sich die Selektivität des Materials nicht mehr zu verändern, sobald  $\bar{L}_{Kette}$  einen Wert zwischen zwei und drei übersteigt. Dies würde bedeuten, dass es einen sehr großen Unterschied gibt, ob nur eine einzelne funktionelle Gruppe alleine an die Oberfläche gebunden wurde, oder bereits eine kurze Kette von mehr als zwei Einheiten vorliegt. Wird eine mittlere Kettenlänge von drei Einheiten erreicht, verändert sich die Selektivität nicht weiter. Da Auftragung der Selektivitätsfaktoren gegen  $k'(Cl)$  als Indikator für die Gesamtkapazität der Trennsäule jedoch einen linearen Verlauf zeigt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die beobachtete Selektivitätsänderung auf die Veränderung der Gesamtkapazität statt auf die Veränderung von  $\bar{L}_{Kette}$  zurückzuführen sind. Es müssen daher weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um den Einfluss von  $\bar{L}_{Kette}$  zu untermauern.

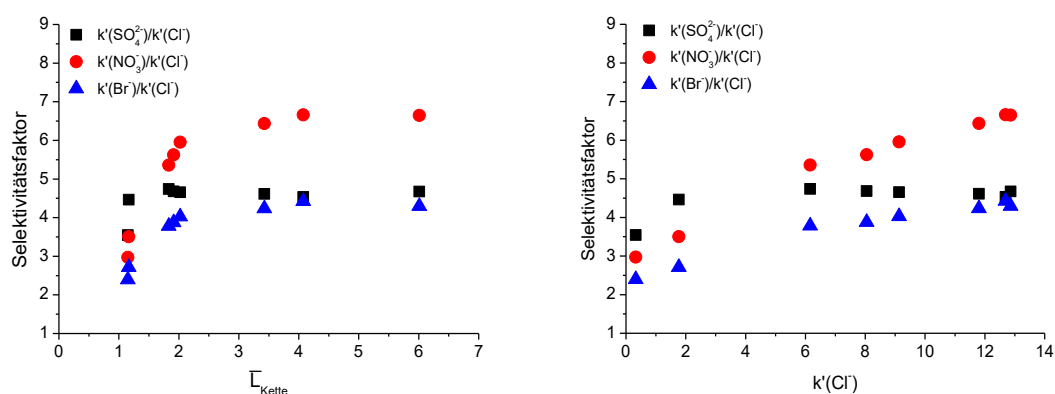


Abbildung 127: Auftragung der Selektivitätsfaktoren von Bromid, Nitrat und Sulfat gegen  $\bar{L}_{Kette}$  (links) und den Retentionsfaktor von Chlorid (rechts).

---

Um diese Frage zu klären müssten Trennsäulen mit definierten Werten für  $\bar{L}_{Kette}$  und  $k'(CT)$  hergestellt werden. Die gezielte gleichzeitige Steuerung von  $\bar{L}_{Kette}$  und  $k'(CT)$  ist jedoch mit der verwendeten Methode nicht möglich. Säulen mit höherer Kapazität können aufgrund der starken Homopolymerisation bei hohen VB-DEMA-Konzentrationen mit dieser Methode nicht weiter erzielt werden. Ebenso wenig ist  $\bar{L}_{Kette}$  steuerbar, da es sich bei der verwendeten Reaktion um eine freie radikalische Reaktion handelt. Veränderungen an der Zahl vinyliischer Doppelbindungen als Ankerpunkte für die Kettenlänge beeinflussen gleichzeitig auch die Kapazität der hergestellten Austauscher. Werden vinyliische Doppelbindungen außerdem gezielt umgesetzt, verändern sich die Oberfläche und die Hydrophilie des Partikels. Im Fall der Verwendung von Polymere mit höherem oder niedrigerem Anteil an Doppelbindungen liegen ebenfalls andere Polymereigenschaften vor.

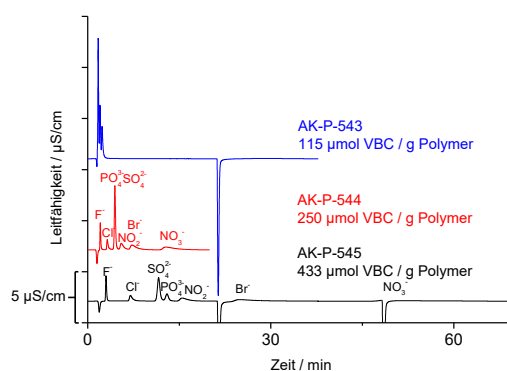
Austauscher mit vergleichbaren Werten für  $\bar{L}_{Kette}$  und unterschiedlichen Gesamtkapazitäten lassen sich auf unterschiedliche Weisen herstellen. Einerseits können Polymere verwendet werden, in die neben Styrol und DVB auch unterschiedliche Mengen an VBC einpolymerisiert wurden. Durch Umsetzung dieser Polymere mit DEMA sollten Anionenaustauscher unterschiedlicher Kapazität hergestellt werden können, die alle eine vergleichbare Kettenlänge von eins besitzen sollten. Es können außerdem wiederholte Funktionalisierungen des selben Polymers unter ähnlichen oder identischen Bedingungen durchgeführt werden, um so nach und nach alle Doppelbindungen umzusetzen, ohne zu lange Ketten zu generieren. Dabei muss beachtet werden, dass die Oberflächeneigenschaften des Polymers nach jedem Funktionalisierungsschritt verändert sein werden und sich zusätzlich mit jeder Funktionalisierung die Zahl freier Doppelbindungen auf dem Polymer verringert. Auf diese Weise sollten sich Austauschermaterialien mit vergleichbaren mittleren Kettenlängen generieren lassen. Zeigen diese Austauscher ein identisches Verhalten der Selektivität mit steigender Gesamtkapazität, muss  $\bar{L}_{Kette}$  als Ursache ausgeschlossen werden.



## 7.8.3 Funktionalisierung von PS/DVB-VBC-Polymeren

Um Austauscher mit unterschiedlicher Kapazität aber vergleichbarer Kettenlänge herzustellen wurden Polymerchargen verwendet, bei denen neben Polystyrol und DVB auch VBC mit einpolymerisiert worden ist. Für die Umsetzung wurde das Polymer nach Vorschrift 9.4.9 in DEMA suspendiert und für 3 Tage auf 70 °C. Die verwendeten Polymere besaßen VBC-Gehalte von ca. 115, 250 und 433  $\mu\text{mol/g}$  Polymer. Die Kapazitäten sollten sich daher mit denen der bisher hergestellten Trennsäulen vergleichen lassen. Abbildung 128 zeigt die Chromatogramme der auf diese Weise hergestellten Anionenaustauscher.

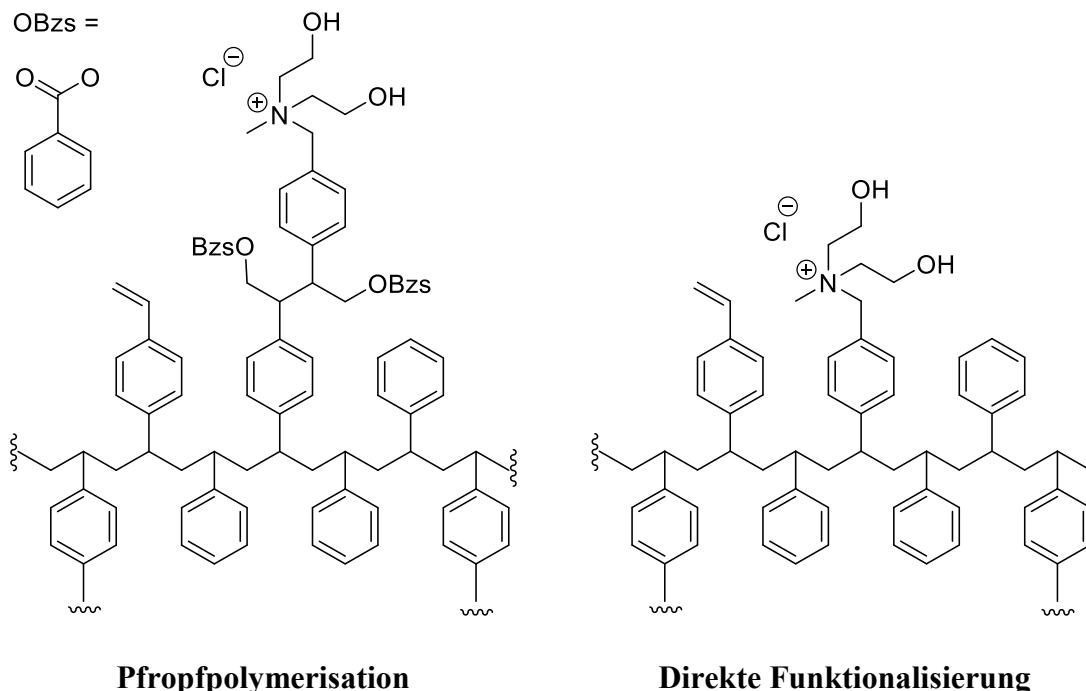
Die Materialien zeigen allesamt eine Austauscherkapazität, wobei die des Polymers mit dem geringsten VBC-Anteils sehr gering ist und keine vollständige Trennung der Analyten möglich ist. Bei den beiden anderen Trennsäulen fallen Selektivitäten auf, die bei der Pfropfpolymerisation bisher nicht beobachtet werden konnten. Phosphat und Sulfat zeigen verhältnismäßig geringe Retentionszeiten und liegen zwischen Chlorid und Nitrit, anstatt wie gewohnt am Ende des Chromatogramms zu eluieren. Bromid und Nitrat zeigen außerdem sehr hohe Retentionszeiten. Beide Signale sind stark verbreitert und zeigen, wie auch Nitrit, ein sehr starkes Tailing.



**Abbildung 128:** Chromatogramme der aus PS/DVB-VBC und DEMA hergestellten Anionenaustauscher. Eluent: 7,50 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20  $\mu\text{L}$ ; Standard: 2 ppm  $\text{F}^-$  u.  $\text{Cl}^-$ , 5 ppm  $\text{NO}_2^-$ , 10 ppm  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  u.  $\text{SO}_4^{2-}$  und 20 ppm  $\text{PO}_4^{3-}$ ; Polymer: LMP-061, LMP-087 und LMP-088; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Die so hergestellten Anionenaustauscher zeigen also Resultate, die mit denen der durch Pfropfpolymerisation hergestellten Austauscher nicht vergleichbar sind. Das direkte Einpolymerisieren des VBC ist nicht mit geringen Kettenlängen zu vergleichen. Ursache hierfür ist vermutlich die unterschiedliche Entfernung der Austauschergruppe zur Polymeroberfläche (Abbildung 129). Der bei der Pfropfpolymerisation mit eingebrachte Vinylbenzylteil sorgt vermutlich als Abstandshalter zwischen funktioneller Gruppe und Grundpolymer und verringert so die Wechselwirkungen zwischen Analyt und Polymer während des Ionenaustauschs (vgl. 3.3.1). Durch die räumliche Nähe zur Polymeroberfläche kann die funktionelle Gruppe schlechter hydratisiert werden, wodurch sich die eine hohe Affinität der polarisierbaren Anionen bei gleichzeitiger Verschlechterung der Affinität multivalenter Anionen ergibt.<sup>[122,123]</sup>

Es ist außerdem nicht sicher, ob die in Abbildung 129 dargestellte Struktur für das direkt mit DEMA funktionalisierte PS/DVB-VBC korrekt ist. Zwar ähneln sich die Polymerstrukturen von PS/DVB und den verwendeten PS/DVB-VBC-Materialien bei Betrachtung durch das Elektronenmikroskop, die genaue chemische Struktur ist jedoch unbekannt.

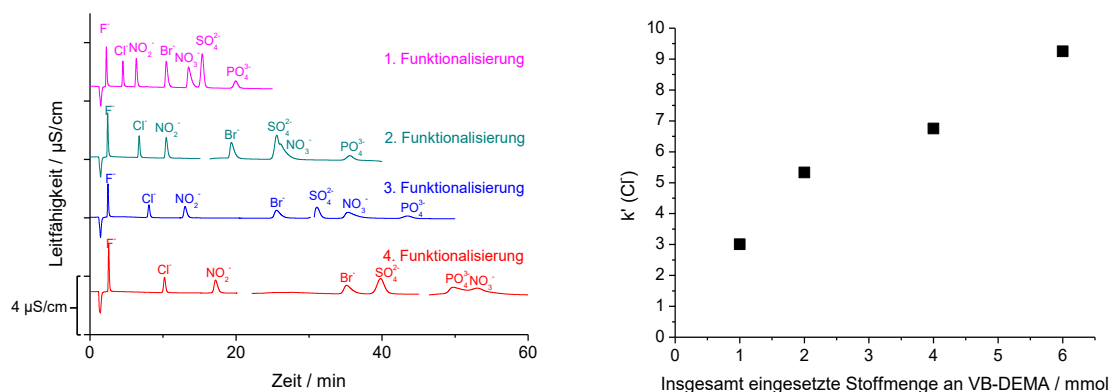


**Abbildung 129:** Schematische Darstellung der Austauscherstruktur auf der Polymeroberfläche nach der Pfropfpolymerisation (links) und nach direkter Funktionalisierung (rechts).

## 7.8.4 Wiederholte Funktionalisierung von Trägermaterialien

Für die Herstellung von Austauschermaterialien mit vergleichbaren Werten für  $\bar{L}_{Kette}$  bei unterschiedlicher Gesamtkapazität und damit  $k'(Cl)$  wurde dasselbe Material wiederholt unter denselben Bedingungen und angepassten Stoffmengen an VB-DEMA umgesetzt. Nach jeder Funktionalisierung wurden die chromatographischen Eigenschaften untersucht und  $\bar{L}_{Kette}$  bestimmt.

2,0 g PS/DVB wurden erst zweimal mit 1,0 mmol VB-DEMA und zweimal mit 2,0 mmol VB-DEMA umgesetzt. Die Kapazität der Trennsäule nimmt mit jeder Funktionalisierung zu (Abbildung 130), die Auftragung des Retentionsfaktors von Chlorid gegen die insgesamt eingesetzte Stoffmenge an VB-DEMA zeigt nach der zweiten Funktionalisierung eine geringere Zunahme der Kapazität, die sich durch die Abnahme der vinylischen Doppelbindungen mit jedem Funktionalisierungsschritt erklären lässt.



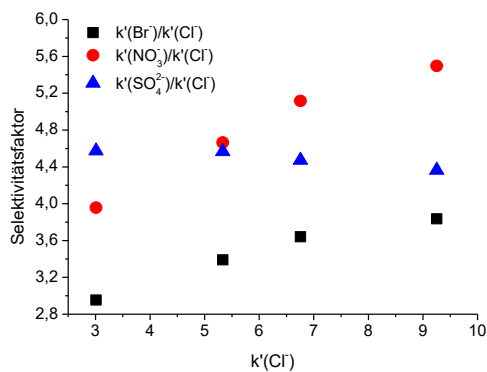
**Abbildung 130:** Übersicht über die Chromatogramme nach wiederholter Funktionalisierung des selben Trägermaterials (links) sowie Auftragung des Retentionsfaktors von Chlorid gegen die insgesamt eingesetzte Stoffmenge an VB-DEMA (rechts). Eluent: 7,50 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,75 mmol/L NaOH; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Probenvolumen: 20  $\mu\text{L}$ ; Standard: 2 ppm  $F^-$  u.  $Cl^-$ , 5 ppm  $NO_2^-$ , 10 ppm  $Br^-$ ,  $NO_3^-$  u.  $SO_4^{2-}$  und 20 ppm  $PO_4^{3-}$ ; Polymer: LMP-075; Säulendimensionen: 4,0x100 mm; Messsystem: Metrohm 850 Professional IC.

Die Chromatogramme aus Abbildung 130 zeigen bereits eine Veränderung der Nitratselektivität mit steigender Kapazität. Die Auftragung der Selektivitätsfaktoren in Abbildung 131 bestätigt diese Veränderung. Die Selektivitätsfaktoren von Bromid und Nitrat

---

nehmen mit zunehmender Kapazität ebenfalls zu, während der Selektivitätsfaktor von Sulfat abnimmt. Die Bromatselektivität wird durch die wiederholte Funktionalisierung des Materials nicht beeinflusst.

Diese Änderung der Selektivität ist dabei nur von der Kapazität abhängig, während  $\bar{L}_{Kette}$  bei jeder Funktionalisierung zwischen 1,1 und 1,2 liegt. Der bereits unter 7.8.2 beobachtete Selektivitätseinfluss ist also nicht auf die Kettenlänge, sondern ausschließlich auf die Veränderung der Kapazität zurückzuführen.



**Abbildung 131: Auftragung der Selektivitätsfaktoren von Bromid, Nitrat und Sulfat in Bezug auf Chlorid gegen den Retentionsfaktor von Chlorid für die wiederholt funktionalisierte Trennsäule.**

### 7.9 Untersuchung der Ursachen für die Veränderung der Selektivität

Bei der Untersuchung des Reaktionsmechanismus konnten unter verschiedenen Bedingungen Veränderungen der Selektivität von Bromid, Nitrat, Sulfat und Bromat beobachtet werden. Den größten Einfluss auf die Selektivität besaß dabei die Veränderung des Lösungsmittels, z.B. von DMSO auf Cyclohexanon. Bromid und Nitrat wiesen unter Verwendung von Cyclohexanon niedrigere Selektivitätsfaktoren in Bezug auf Chlorid auf, während der von Sulfat höher lag (vgl. Abbildung 90, S. 152). Zusätzlich gelang es nur durch eine Veränderung des Lösungsmittels die Bromatselektivität zu beeinflussen, wobei Lösungsmittel mit einer höheren Löslichkeit des Radikalstarters BPO niedrigere Bromatselektivitäten zur Folge hatten (vgl. Abbildung 85, S. 147). Außerdem konnte unter Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel ein Anstieg der Bromid- und Nitratselektivitätsfaktoren mit steigender Kapazität beobachtet werden (vgl. Abbildung 90, S. 152). Wurde statt DMSO jedoch Cyclohexanon verwendet und zusätzlich der Radikalstarter von BPO oder KPS auf DDP gewechselt, sank der Einfluss der Kapazität auf die Selektivitäten stark (vgl. Abbildung 72, S. 128). Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Selektivitätsfaktoren von Bromid und Nitrat mit steigender Konzentration an BPO sinken (vgl. Abbildung 109, S. 172). Es konnte außerdem ausgeschlossen werden, dass unterschiedliche Kettenlängen und damit Unterschiede der lokalen Kapazität die Ursache für Selektivitätsänderungen darstellen (vgl. 7.8.4, S. 203).

In der Literatur sind dabei verschiedene Ursachen für Einflüsse auf die Selektivität bekannt. Unter Verwendung von PS/DVB oder EVB/DVB als Grundpolymer werden polarisierbare Anionen leicht durch sekundäre Wechselwirkungen mit dem Grundpolymer beeinflusst, wodurch es zu einer starken Signalverbreiterung und Änderungen der Selektivität kommt.<sup>[11,34–36]</sup> Dieses Problem kann durch Verwendung von Spacern zwischen Grundpolymer und Austauscherguppe behoben werden.<sup>[11,75]</sup> In diesem Fall können die unterschiedlichen Selektivitäten jedoch nicht durch unterschiedliche Abstände zur PS/DVB-Oberfläche erklärt werden, da die Funktionalisierungsmethode in allen Fällen vergleichbar war. Es wurden weder Spacer verwendet, noch positive Einflüsse

---

der Kettenlänge und damit auch der Entfernung der Austauscherguppen zum Grundpolymer beobachtet.

Eine weitere mögliche Ursache für unterschiedliche Selektivitäten stellt die Hydratation der Austauscherguppe dar. Wie bereits unter 3.2 beschrieben, kann die Selektivität unterschiedlicher Austauscherguppen damit in Verbindung gebracht werden, wie gut sie selbst und wie gut das entsprechende Anion hydratisiert sind. Gut hydratisierte Austauscherguppen wechselwirken dabei besser mit anderen gut hydratisierten Ionen.<sup>[17,69–71]</sup> Für den Nachweis dieses Einflusses wurden in der Literatur Anionenaustauscher mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen verglichen. Da für die in dieser Arbeit hergestellten Anionenaustauscher jedoch immer dieselbe funktionelle Gruppe verwendet wurde, kann dies nicht als Ursache herangezogen werden.

Trotzdem lässt sich nicht ausschließen, dass die funktionellen Gruppen der unterschiedlich hergestellten Anionenaustauscher trotz gleicher Austauscherguppe und ähnlicher Funktionalisierungsmethode eine unterschiedlich starke Hydratation aufweisen. Bei der Betrachtung des Reaktionsmechanismus wurden bisher fast ausschließlich Reaktionen berücksichtigt, die Teil der Pffropfpolymerisation sind. Da die verwendeten Peroxid-Radikalstarter jedoch auch stark oxidativ wirken, können beispielsweise auch andere Oxidationen des Grundpolymers nicht ausgeschlossen werden. Finden Oxidationen an der Polymeroberfläche statt, könnte so die Hydrophilie des PS/DVB-Grundmaterials beeinflusst werden. Eine erhöhte Hydrophilie des Grundmaterials sollte eine bessere Hydratation des Partikels bewirken, welche wiederum einen Einfluss auf die Hydratation der funktionellen Gruppe besitzen sollte. Wird das PS/DVB-Grundmaterial außerdem mit weiteren hydrophilen Gruppen besetzt, sollten die unerwünschten sekundären Wechselwirkungen der Analyten mit dem Grundpolymer verringert werden.

Unter 7.6.2 (Abbildung 113, S. 177) konnte bereits festgestellt werden, dass mit steigender Konzentration an Radikalstarter auch der Sauerstoffgehalt des Polymers unabhängig von der Zahl der funktionellen Gruppen ansteigt und gleichzeitig die Selektivitätsfaktoren der polarisierbaren Anionen sinken. Nach den Ergebnissen von 7.6.4 konnte außerdem ebenfalls gezeigt werden, dass der Radikalstarter mit den funktionellen Gruppen reagiert und dadurch die Kapazität des Materials beeinflusst wird. DDP reagiert dabei stärker mit den funktionellen Gruppen als KPS oder BPO. Vermutlich besitzt

DDP damit auch eine stärkere Oxidationswirkung auf der Oberfläche des Grundmaterials. Gleichzeitig verbessern sich die Selektivitätsfaktoren mit steigender Löslichkeit des Radikalstarters im verwendeten Lösungsmittel (siehe 7.3), welches vermutlich um die Polymerpartikel konzentriert vorliegt. Der Radikalstarter kann daher in gelöster Form um den Polymerpartikel vorliegen und so möglicherweise die Polymeroberfläche besser beeinflussen.

Da die mittlere Kettenlänge der erzeugten Anionenaustauscher nach 7.8 keinen Einfluss auf die Selektivität besitzt, deuten die Ergebnisse darauf hin, dass nicht die Funktionalisierungsreaktion die Selektivität steuert, sondern stattdessen die ablaufenden Nebenreaktionen einen gravierenden Einfluss besitzen. Nebenreaktionen auf der Polymeroberfläche oder oxidierte Austauschergruppen auf der Oberfläche tragen nicht zur Austauschreaktion während der Trennung bei, erhöhen aber die Hydrophilie des Austauschermaterials. Da sekundäre, hydrophobe Wechselwirkungen und die Solvatisierung der Austauschergruppen einen starken Einfluss auf die Selektivität eines Austauschermaterials besitzen, sollte eine Veränderung der Hydrophilie des Grundmaterials einen starken Einfluss auf die Eigenschaften des Austauschers besitzen. Tatsächlich können Verbesserungen der Asymmetriefaktoren, kürzere Retentionszeiten für die polarisierbaren Anionen sowie eine Veränderung der Selektivität von Bromat für die Reaktionsbedingungen beobachtet werden, bei denen eine Verstärkung der Hydrophilie durch die Oxidationsreaktionen zu erwarten ist.

Um diese These zu untermauern, wäre es nötig die Hydrophilie der hergestellten Austauschermaterialien zu quantifizieren. Da dafür jedoch keine direkte Methode zur Verfügung steht, muss eine indirekte Möglichkeit für die Bestimmung der Hydrophilie verwendet werden. Zu diesem Zweck soll die *reversed-phase*-HPLC (RP-HPLC) eingesetzt werden. Das verwendete Grundpolymer PS/DVB ist in seinem Ausgangszustand sehr hydrophob und sollte, wie andere übliche RP-Phasen, in einem typischen RP-HPLC-Eluenten, wie einem Wasser-Acetonitril-Gemisch, Acetonitril an seiner Oberfläche anreichern.<sup>[124]</sup> Hydrophobe organische Moleküle können dann einerseits über einen Verteilungsmechanismus zwischen mobiler Phase und der erzeugten Acetonitrilschicht und andererseits über Adsorption an die Polymeroberfläche retardiert werden. Wird das PS/DVB-Polymer nun funktionalisiert und dadurch die Hydrophilie des Materials er-

---

hört, ist zu erwarten, dass die Anreicherung des Acetonitrils an der Oberfläche und die Wahrscheinlichkeit, dass hydrophobe organische Moleküle an der Polymeroberfläche adsorbieren, sinken. RP-HPLC-Messungen können damit zwar nicht die Hydrophilie des Materials quantifizieren, sind allerdings in der Lage die hydrophoben Wechselwirkungen von Analyten mit der Oberfläche zu untersuchen, die wiederum durch die Funktionalisierung mit hydrophilen Gruppen abnehmen sollte.

Die hydrophoben Wechselwirkungen mit der Partikeloberfläche können dabei auf zwei Arten beeinflusst werden, einerseits durch die Anzahl der ionischen Austauschergruppen und andererseits durch andere auf der Oberfläche erzeugte hydrophile Gruppen, die beispielsweise durch Oxidationsprozesse entstehen. Die Zahl der Austauschergruppen ist dabei quantifizierbar und korreliert mit der Retentionszeit von Chlorid. Durch Kenntnis dieser Größe, kann ausschließlich der Einfluss der erzeugten hydrophilen Gruppen betrachtet werden. Austauschermaterialien mit niedrigen Asymmetrie- und Selektivitätsfaktoren für Bromid und Nitrat sollten der Erwartung nach viele hydrophile Gruppen an der Oberfläche tragen und somit niedrigere Retentionszeiten für RP-HPLC-Analyten aufweisen.

### **7.9.1 RP-HPLC-Messungen von Austauschermaterialien**

Für die Untersuchungen mittels RP-HPLC wurden Gruppen von Austauschermaterialien verglichen, die mit unterschiedlichen Reaktionsparametern hergestellt wurden. Jede Gruppe besteht aus Materialien unterschiedlicher Kapazität, die jedoch mit dem gleichen Lösungsmittel und gleicher Art und Menge an Radikalstarter hergestellt worden sind. Tabelle 13 gibt eine Übersicht über Radikalstarter, Radikalstartermenge und das verwendete Lösungsmittel der jeweiligen Gruppen. Dieselben Messungen wurden außerdem als Referenz auf einem unfunktionalisierten PS/DVB-Material durchgeführt.



Tabelle 13: Übersicht über die für die Funktionalisierung verwendete Menge und Art des Radikalstarter sowie das Lösungsmittel.

	Radikalstarter	Lösungsmittel
<b>Gruppe 1</b>	3,08 mmol/L BPO	DMSO
<b>Gruppe 2</b>	6,17 mmol/L BPO	DMSO
<b>Gruppe 3</b>	12,4 mmol/L BPO	DMSO
<b>Gruppe 4</b>	6,17 mmol/L BPO	Cyclohexanon
<b>Gruppe 5</b>	6,17 mmol/L BPO	Ethylencarbonat/1-Methoxy-2-Propylacetat (50/50 v/v)
<b>Gruppe 6</b>	6,17 mmol/L KPS	DMSO
<b>Gruppe 7</b>	4,63 mmol/L DDP	Cyclohexanon

Auf diese Weise kann der Einfluss der Radikalstarterkonzentration (Gruppe 1, 2 und 3), des verwendeten Lösungsmittels (Gruppe 2, 4 und 5) sowie der Art des verwendeten Radikalstarters (Gruppe 2, 6 und 7) auf die RP-Retention und damit auf die Oberfläche des PS/DVB-Materials untersucht werden.

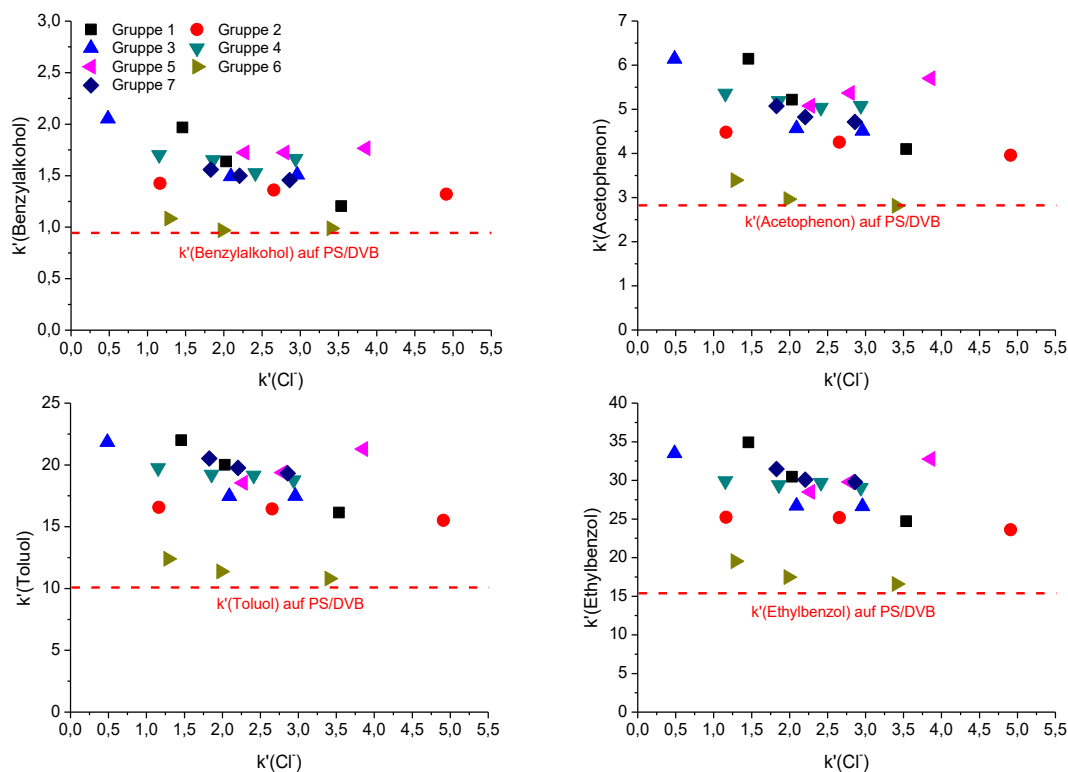
Als Eluent wurde eine Mischung aus Acetonitril/Wasser (50/50, v/v) verwendet und die in Abbildung 132 dargestellten Analyten Ethylbenzol, Toluol, Acetophenon und Benzylalkohol verwendet. Diese Analyten weisen unterschiedliche Polarität und eine hohe strukturelle Ähnlichkeit zu PS/DVB auf, wodurch sie sich gut zur Untersuchung der Partikeloberfläche eignen sollten. Zur Bestimmung der Totzeit wurde DMSO verwendet.



Abbildung 132: Strukturformeln der drei verwendeten Analyten für die RP-HPLC-Messungen.

Abbildung 133 gibt eine Übersicht über die Retentionsfaktoren der vier organischen Analyten, aufgetragen gegen  $k'(CI)$  des jeweiligen Materials. Dabei fällt auf, dass die Funktionalisierung der PS/DVB-Partikel nicht etwa eine Verringerung der

RP-Retention im Vergleich zu unfunktionalisiertem PS/DVB zur Folge hat, sondern dass die Retentionsfaktoren nach der Funktionalisierung steigen oder, im Fall von KPS als Radikalstarter, kaum eine Veränderung erfahren. Bei allen Materialien, außer denen der Gruppe 5, nehmen die RP-Retentionen, wie erwartet, mit steigendem  $k'(Cl)$  ab, wohingegen für die Materialien der Gruppe 5 ein Anstieg mit steigendem  $k'(Cl)$  vorliegt.

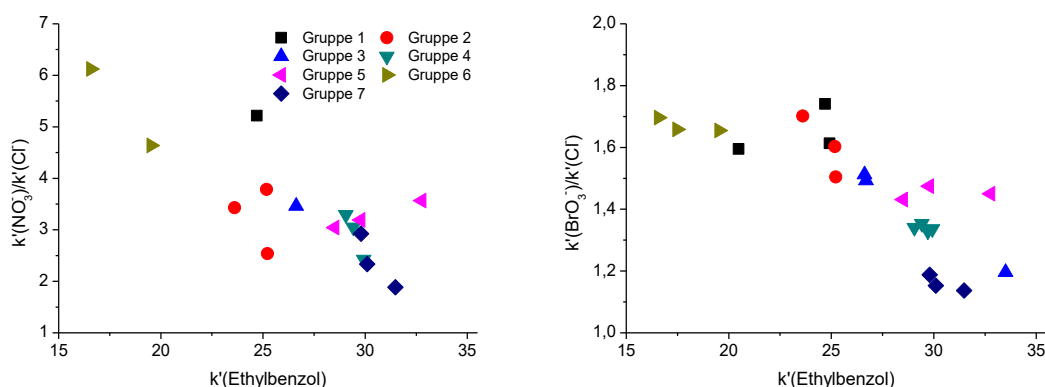


**Abbildung 133: Auftragung der Retentionsfaktoren der RP-Analyten gegen den Retentionsfaktor von Chlorid des jeweiligen Materials. Die gestrichelten roten Linien markieren den Retentionsfaktor des jeweiligen Analyten auf unfunktionalisiertem PS/DVB.**

Damit liegen zwei unerwartete Ergebnisse vor. Während für den Anstieg der RP-Retention mit steigendem  $k'(Cl)$  für die Materialien der Gruppe 5 keine offensichtliche Erklärung vorliegt, lassen sich die erhöhten Retentionsfaktoren der organischen Analyten nach der Funktionalisierung möglicherweise erklären. Die Retention der organischen Analyten kann sowohl auf Adsorptions- und Verteilungsmechanismen zurückgeführt werden. Die Adsorption der organischen Analyten sollte durch die Funktionalisierung aufgrund der steigenden Hydrophilie des Materials verringert werden. Für die Ver-

teilung besteht jedoch die Möglichkeit, dass die Funktionalisierung die Acetonitrilschicht auf der Partikeloberfläche beeinflusst und dadurch die Retention der organischen Analyten zunimmt.

Die in Abbildung 134 dargestellte Auftragung der Selektivitätsfaktoren von Nitrat (links) und Bromat (rechts) in Bezug auf Chlorid gegen den Retentionsfaktor von Ethylbenzol zeigt jedoch einen Zusammenhang zwischen Selektivität und RP-Retention. Mit steigender Retention von Ethylbenzol sinken die Selektivitätsfaktoren. Während der Selektivitätsfaktor von Nitrat mit steigender Retention von Ethylbenzol linear abzunehmen scheint, liegt ein sigmoidaler Verlauf für den Selektivitätsfaktor von Bromat vor. Allerdings zeigen auch hier die mit einer Mischung aus Ethylencarbonat und 1-Methoxy-2-Propylacetat hergestellten Materialien (Gruppe 5) ein abweichendes Verhalten. So steigt der Selektivitätsfaktor von Nitrat linear an, während der von Bromat keine Änderung zeigt. Vergleichbare Auftragungen werden ebenso erhalten, wenn die Selektivitätsfaktoren gegen die Retentionszeiten von Benzylalkohol, Acetophenon oder Toluol aufgetragen werden.



**Abbildung 134: Auftragung des Selektivitätsfaktors von Nitrat (links) und Bromat (rechts) gegen den Retentionsfaktor von Ethylbenzol.**

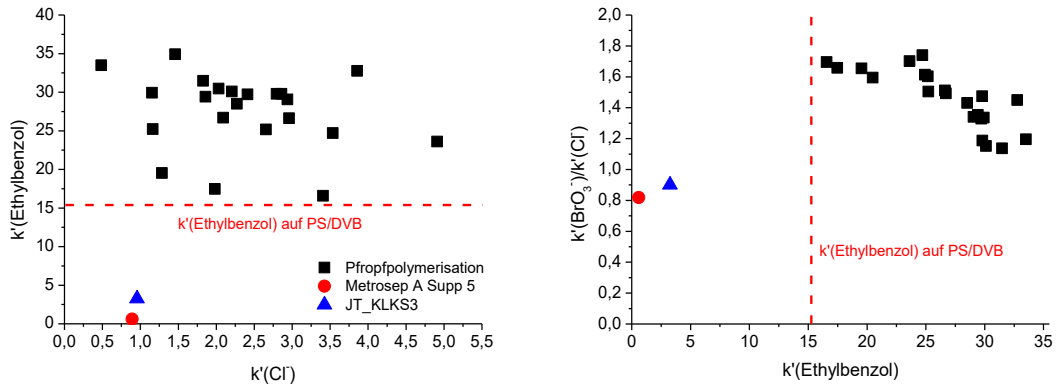
Die Ergebnisse zeigen damit einen Zusammenhang zwischen der RP-Retention und der Selektivität der Trennsäule in der Ionenchromatographie. Während die steigende RP-Retention nach der Funktionalisierung nicht vollständig erklärt werden kann, untermauern die Ergebnisse weiter die bisherige Annahme. Die Selektivität der Materialien wird maßgeblich durch die Modifikation des Materials beeinflusst, die neben der gewünschten Funktionalisierung stattfindet.

---

## 7.9.2 Vergleich mit Säulen anderer Herstellungsart

Die bisherigen Ergebnisse deuteten darauf hin, dass neben der Funktionalisierung des PS/DVB-Trägermaterials mit Austauscherguppen weitere Modifikationen stattfinden, welche das Material in seiner Hydrophilie beeinflussen und dadurch die Selektivität verändern. Entgegen dieser Annahme wurde jedoch ein Anstieg der RP-Retention von unpolaren organischen Analyten beobachtet, nachdem das PS/DVB funktionalisiert wurde. Aus diesem Grund sollen Trennsäulen anderer Herstellungsart, die ebenfalls niedrige Selektivitäts- und Asymmetriefaktoren von Bromid, Nitrat und Bromat besitzen und bei denen Bromat vor Chlorid eluiert, auf die gleiche Weise untersucht und mit den in dieser Arbeit hergestellten Trennsäulen verglichen werden. Zu diesem Zweck sollen die kommerzielle Trennsäule Metrosep A Supp 5 der Firma Metrohm sowie die von TRIPP hergestellte Trennsäule JT\_KLKS3 unter gleichen Bedingungen gemessen werden. Die Metrosep A Supp 5 basiert auf einem Polyvinylalkohol, der mit quartären Ammoniumionen funktionalisiert wurde, wohingegen im Fall der JT\_KLKS3 funktionelle Schichten von Polyvinylalkoholen auf PS/DVB aufgebracht worden sind.

Abbildung 135 zeigt die Auftragung von  $k'(Ethylbenzol)$  gegen  $k'(Cl)$  (links) sowie die Auftragung des Selektivitätsfaktors von Bromat gegen  $k'(Ethylbenzol)$  im Vergleich für die unterschiedlichen Austauschermaterialien. Die beiden Vergleichsmaterialien zeigen nur sehr geringe RP-Retention und niedrigere Selektivitätsfaktoren von Bromat im Vergleich zu den ppropfpolymerisierten Materialien. Obwohl auch die Säule JT\_KLKS3 auf PS/DVB-Polymer basiert, zeigt sie eine deutlich niedrigere RP-Retention als unfunktionalisiertes PS/DVB. Im Gegensatz zu den ppropfpolymerisierten Materialien zeigen diese das erwartete Verhalten einer niedrigen RP-Retention bei niedrigen Selektivitätsfaktoren für Bromat. Es ist unklar, aus welchem Grund die ppropfpolymerisierten Anionenaustauscher ein gegenläufiges Verhalten der RP-Retention zeigen.



**Abbildung 135:** Auftragung des Retentionsfaktors von Ethylbenzol gegen den Retentionsfaktor von Chlorid (links) und Auftragung des Selektivitätsfaktors von Bromat bezogen auf Chlorid gegen den Retentionsfaktor von Ethylbenzol (rechts) – Vergleich der pfpolymerisierten Austauscher mit der Metrosep A Supp 5 und der Säule JT\_KLKS3.

---

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine reproduzierbare radikalische Pfropfpolymerisation zur Herstellung von Anionenaustauschern entwickelt, die auf den Arbeiten von RASKOP, THEIS, BEERMANN und HESSEL basiert,<sup>[17,18,21,92]</sup> entwickelt und diese in Hinblick auf ihren Reaktionsmechanismus untersucht. Dabei sollte geklärt werden, auf welche Weise verschiedene Reaktionsparameter Einfluss auf die chemische Struktur der Austauschermaterialien nehmen und wie dadurch die chromatographischen Eigenschaften verändert werden.

Die Entwicklung einer reproduzierbaren Funktionalisierungsmethode gelang durch den Wechsel des organischen Lösungsmittels von Aceton zu DMSO. Vorherige Reproduzierbarkeitsprobleme kamen durch einen Verlust des Lösungsmittels während der Reaktion zustande. Die Reaktion verlangt ein organisches Lösungsmittel mit einem ausreichend hohen Siedepunkt, damit sich der Anteil des Lösungsmittels während der Reaktion nicht ändert. Damit wurde eine weitere Untersuchung des Reaktionsmechanismus möglich.

Dazu wurde anfangs untersucht, ob die Reaktion nach einem *grafting-from*- oder *grafting-onto*-Mechanismus stattfindet. THEIS konnte in ihrer Arbeit bereits nachweisen, dass die Pfropfpolymerisation nicht nach einem *grafting-through*-Mechanismus abläuft. Sie postulierte jedoch einen Einfluss der Polarität des Radikalstarters darauf, ob ein *grafting-from*- oder ein *grafting-onto*-Mechanismus während der Reaktion stattfindet.<sup>[18]</sup> Unpolare Radikalstarter sollten aufgrund ihrer starken Affinität zur PS/DVB-Oberfläche primär einen *grafting-from*-Mechanismus initiieren, während polare Radikalstarter die Reaktion in freie Lösung und damit einen *grafting-onto*-Mechanismus initiieren sollten.

Da jedoch zuvor bei der Veränderung des Lösungsmittels von Aceton auf DMSO Austauscher hervorgebracht worden waren, die trotz gleicher Reaktionsbedingungen unterschiedliche Kapazitäten und unterschiedliche Selektivitäts- sowie Asymmetriefaktoren der polarisierbaren Anionen aufwiesen, wurde zuerst der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Funktionalisierung untersucht. Dabei konnte ein Einfluss der Lös-

---

lichkeit des Radikalstarters im Lösungsmittel sowohl auf die Kapazität, als auch auf die Selektivität der hergestellten Anionenaustauscher festgestellt werden. Mit steigender Löslichkeit sank die Kapazität der erzeugten Austauscher bei gleicher Konzentration an Monomer. Austauscher mit vergleichbarer Kapazität, die jedoch mit unterschiedlichen Lösungsmitteln hergestellt wurden, zeigten außerdem unterschiedliche Asymmetrie- und Selektivitätsfaktoren der polarisierbaren Anionen. Mit steigender Löslichkeit des Radikalstarters im Lösungsmittel sanken diese Faktoren ab. Da das organische Lösungsmittel während der Funktionalisierung um die PS/DVB-Partikel angereichert vorliegt, sorgt eine höhere Löslichkeit des Radikalstarters gleichzeitig dafür, dass auch mehr Radikalstarter in der Nähe der Polymeroberfläche vorliegt. Mit steigender Löslichkeit des Radikalstarters steigt damit der Anteil des *grafting-from*-Mechanismus, während der Einfluss des *grafting-onto*-Mechanismus zurückgeht. Gleichzeitig konnte für die leicht polarisierbaren Anionen ein Einfluss der Kapazität auf die Selektivitätsfaktoren beobachtet werden.

Weiterhin konnte das von Theis aufgestellte Postulat bestätigt werden, dass Radikalstarter mit höherer Hydrophilie zu einem *grafting-onto*-Mechanismus tendieren. Durch die Verwendung unterschiedlicher Radikalstarter und die Variation der Monomerkonzentration für die Funktionalisierung, konnte über die Betrachtung der umgesetzten Doppelbindungen ein Rückschluss getroffen werden, welche Art von Mechanismus abläuft. Hängt der Anteil umgesetzter Doppelbindungen von der eingesetzten Konzentration des Monomers ab, liegt ein *grafting-onto*-Mechanismus vor. Ist kein Zusammenhang erkennbar, handelt es sich um einen *grafting-from*-Mechanismus. Für den hydrophilen Radikalstarter KPS ergab sich ein *grafting-onto*-Mechanismus, der deutlich hydrophobere Radikalstarter BPO zeigte einen gemischten Reaktionsmechanismus und bei Verwendung des hydrophoben DDP mit Cyclohexanon als Lösungsmittel konnte ausschließlich der *grafting-from*-Mechanismus beobachtet werden. Weiterhin konnte ein Einfluss des Radikalstarters auf die Kapazität und die Selektivität des erzeugten Austauschermaterials festgestellt werden. Mit steigender Hydrophilie steigen die Selektivitäts- und Asymmetriefaktoren der polarisierbaren Anionen, die Kapazität und die Trenneffizienz steigen hingegen. Auch in diesem Fall wurde ein Einfluss der Kapazität auf den Selektivitätsfaktor der leicht polarisierbaren Anionen festgestellt.



Das grundsätzliche Verständnis des Reaktionsmechanismus wurde außerdem weiter überprüft, indem der Einfluss eines anderen Monomers auf den ablaufenden Mechanismus untersucht wurde. Während das Monomer keinen Einfluss darauf besitzen kann, ob die Reaktion in freier Lösung oder auf der Oberfläche des PS/DVB initiiert wird, sollte es sehr wohl einen Unterschied geben, ob das aus Monomer und Radikalstarter gebildete Intermediat stärker zu einer Homopolymerisation in freier Lösung oder stärker zu einer Reaktion mit der PS/DVB-Oberfläche tendiert. Neben VB-DEMA wurde daher das hydrophobere Monomer VB-TMA untersucht und Funktionalisierungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an VB-TMA bei Verwendung des Radikalstarters KPS durchgeführt. Diese Ergebnisse wurden dann mit denen von VB-DEMA unter gleichen Reaktionsbedingungen verglichen. Wie zu erwarten, zeigte das hydrophobere VB-TMA eine stärkere Affinität zur hydrophoben stationären Phase und eine geringere zur Homopolymerisation, als dies für VB-DEMA der Fall war. Es konnte damit weiter gezeigt werden, dass die Hydrophilie der verwendeten Edukte einen starken Einfluss auf den Mechanismus besitzt.

Während der gesamten Untersuchungen konnte jedoch keine Ursache für die Veränderungen der Austauschereigenschaften identifiziert werden. Da der Reaktionsmechanismus nur einen sehr geringen Einfluss auf die Struktur der erzeugten Austauscher besitzt, sollte dieser ebenfalls nur geringe Einflüsse auf die Eigenschaften der hergestellten Anionenaustauscher aufweisen. Es wurden daher weitere mögliche Ursachen für die Veränderung der Selektivität untersucht.

Bei der verwendeten Pfropfpolymerisation werden Ketten der Austauschergruppen auf der Polymeroberfläche erzeugt. Die Länge dieser Ketten könnte möglicherweise für unterschiedliche Selektivitäten und Asymmetriefaktoren verantwortlich sein. Im Fall kurzer Ketten sollte ein hoher Einfluss des Grundpolymers auf den Ionenaustausch vorliegen, da sich jede Austauschergruppe nah an dieser befindet. Bei langen Ketten sollte der Austausch stattdessen zum Großteil an Gruppen der Kette befinden, die nicht vom Grundmaterial beeinflusst werden und deren chemische Umgebung ähnlich ist. Es wurde daher eine Bestimmung der mittleren Kettenlänge für einige der Anionenaustauscher hergestellt. Da im Fall eines *grafting-from*-Mechanismus nicht zu unterscheiden ist, ob eine vinylische Doppelbindung mit einer Austauschergruppe versehen wurde, oder

---

möglicherweise keine trägt, ist die Bestimmung der mittleren Kettenlänge nur für Funktionalisierungen möglich, die nach einen *grafting-onto*-Mechanismus ablaufen. Die Bestimmung der mittleren Kettenlänge erfolgte für Trennsäulen unterschiedlicher Kapazität, die mit KPS als Radikalstarter und DMSO als Lösungsmittel hergestellt worden waren. Die so hergestellten Anionenaustauscher wiesen kurze mittlere Kettenlängen von bis zu 6 auf. Dabei konnte erneut nur eine Abhängigkeit der Selektivität von der Gesamtkapazität, nicht aber von der mittleren Kettenlänge beobachtet werden.

Erste Hinweise für die Ursache der unterschiedlichen Selektivitäten konnten durch die Variation der Konzentration des Radikalstarters erlangt werden. Niedrige Konzentrationen an BPO während der Funktionalisierung sorgen für Austauscher mit hohen Selektivitäts- und Asymmetriefaktoren für die leicht polarisierbaren Anionen. Mit steigender Konzentration an BPO sinken diese dagegen deutlich ab. Untersuchungen der Polymerzusammensetzung zeigten außerdem eine Zunahme des Sauerstoffgehalts des verwendeten Polymers mit steigender Konzentration an BPO. Die Bildung einer größeren Zahl an Benzoessäureestern an den vinylichen Doppelbindungen wurde untersucht, konnte aber aufgrund der abnehmenden Zahl der umgesetzten Doppelbindungen bei höheren Konzentrationen an BPO ausgeschlossen werden. Stattdessen oxidiert der Radikalstarter vermutlich die Oberfläche des PS/DVB und beeinflusst dadurch die Hydrophilie des Partikels abseits der funktionellen Gruppen.

Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Art des Radikalstarters und dessen eingesetzte Konzentration nicht nur einen Einfluss auf die Oxidation der Polymeroberfläche besitzen, sondern sie auch Teile der funktionellen Gruppen oxidieren und damit für den Ionenaustausch unbrauchbar machen. Steigender Konzentration an BPO sorgten für eine Verstärkte Oxidation der funktionellen Gruppen. Die stärkste Oxidation der funktionellen Gruppen erfolgte unter Verwendung des Radikalstarters DDP.

Um zu untersuchen, ob die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen tatsächlich dafür sorgen, dass unterschiedlich hydrophile Materialien erzeugt werden und dadurch die Selektivität beeinflusst wurde, wurden RP-HPLC-Messungen mit den Analyten Benzylalkohol, Acetophenon, Toluol und Ethylbenzol durchgeführt. Die Messungen zeigten einen Zusammenhang zwischen der RP-Retention dieser Analyten und der Selektivität der Materialien in der Ionenchromatographie. Entgegen der Erwartungen sorg-

te die Funktionalisierung von PS/DVB mithilfe der Pffropfpolymerisation jedoch für einen Anstieg der RP-Retention der vier organischen Analyten. Dies widerspricht der Erwartung einer zunehmenden Hydrophilie des Materials nach der Funktionalisierung, da aus einer solchen eine niedrigere RP-Retention folgen sollte. Vergleiche mit der kommerziell erhältlichen Metrosep A Supp 5 der Firma Metrohm und einer von TRIPP hergestellten Austauschersäule auf Basis von PS/DVB, zeigten dagegen wie erwartet niedrige RP-Retention bei niedrigen Selektivitätsfaktoren für Bromid, Nitrat und Bromat.

Im weiteren Verlauf der Arbeit konnte außerdem die Stabilität der Austauschergruppen während ihrer Trocknung untersucht werden. Die Austauscher unterliegen dabei einem irreversiblen Kapazitätsverlust, wenn die Materialien bei 60 °C im Basischen getrocknet werden. Der Kapazitätsverlust kommt dabei größtenteils durch eine  $\beta$ -H-Eliminierung eines Ammoniumsubstituenten zustande. Dadurch entsteht ein Amin, das im sauren protoniert werden kann. Neben der  $\beta$ -H-Eliminierung kann außerdem eine  $S_N2$ -Reaktion stattfinden, die jedoch nur einen geringen Anteil des Kapazitätsverlusts ausmacht.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte damit das Ziel erreicht werden, die Funktionalisierungsmethode zu stabilisieren und weitere Hinweise für die Ursache der unterschiedlichen Selektivität verschiedener pffropfpolymerisierter Trennsäulen zu sammeln. Die Beeinflussung der Hydrophilie der Umgebung der Austauscher scheint eine Schlüsselrolle in der Beeinflussung der Selektivität zu spielen. Im Vergleich zu kommerziellen und der von TRIPP hergestellten Säule war es jedoch bisher nicht möglich, Austauscher herzustellen, die eine Elution von Bromat vor Chlorid aufweisen können. Es ist unklar, ob es möglich ist, die Selektivität der Austauschermaterialien mithilfe der Pffropfpolymerisation derart zu beeinflussen.

Zukünftige Arbeiten sollten sich daher intensiv mit der Fragestellung beschäftigen, ob die Hydrophilie der Austauschermaterialien einen Einfluss auf die Selektivität besitzt. Sollte dies der Fall sein, muss die Pffropfpolymerisation weiter auf die Möglichkeit der Beeinflussung der Hydrophilie untersucht. Dazu könnte die Untersuchung weiterer oxidierend wirkender Radikalstarter von Interesse sein. Es besteht jedoch ebenso die Möglichkeit, dass die radikalische Pffropfpolymerisation nicht in der Lage ist, die Selektivität

---

vollständig zu steuern und dafür andere Funktionalisierungsmethoden oder weitere Behandlungen des Materials nötig sind.

## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Verwendete Geräte und Software

Die folgende Tabelle zeigt die für diese Arbeit verwendeten Geräte und Software.

Tabelle 14: Übersicht über die verwendete Software und die verwendeten Geräte.

Gerät/Software	Typ und Hersteller
<b><i>Ionenchromatographie-Anlage 1</i></b>	
Hauptkomponente	850 Professional IC, Fa. Metrohm
Autosampler	766 IC Sample Processor, Fa. Metrohm 759 Swing Head, Fa. Metrohm
Zus. Detektor	887 Professional UV/VIS Detektor, Fa. Metrohm
Probenschleife	20 $\mu\text{L}$
<b><i>Ionenchromatographie-Anlage 2</i></b>	
Hauptkomponente	940 Professional IC, Fa. Metrohm
Autosampler	858 Professional Sample Processor, Fa. Metrohm
Erweiterung	942 Extension Module Vario, Fa. Metrohm
Probenschleife	20 $\mu\text{L}$
<b><i>Ionenchromatographie-Anlage 3</i></b>	
Hauptkomponente	761 SD Compact IC, Fa. Metrohm
Interface	762 IC Interface, Fa. Metrohm
Autosampler	766 IC Sample Processor, Fa. Metrohm
Detektor	732 IC Detector, Fa. Metrohm
Thermostat	782 IC Column Thermostat, Fa. Metrohm
Probenschleife	10 $\mu\text{L}$
<b>IC Software</b>	
Software	MagIC-Net 2.4 SR4, Fa. Metrohm
<b><i>Automatisierung</i></b>	
Steuereinheit	711 Liquino, Fa. Metrohm
Dosiereinheiten	700 Dosino, Fa. Metrohm

<b>Gerät/Software</b>	<b>Typ und Hersteller</b>
<b><i>Packapparatur für Säulen</i></b>	
Pumpe	Air Driven Fluid Pump DSTV-122, Fa. Haskel
<b><i>LC-ESI-MS- und HPLC-Messungen</i></b>	
HPLC-Pumpe	1100 Binary Pump, Fa. Hewlett Packard
Autosampler	1100 Autosampler, Fa. Hewlett Packard
Säulenofen	1100 Column Thermostate, Fa. Hewlett Packard
Trennsäule	Discovery C18, 4 mm i.d., Fa. Supelco
ESI-MS	HP 1100 Series MSD, Fa. Agilent
DAD-Detektor	1100 DAD, Fa. Agilent
Entgaser	ERC-3315, Fa. ERC
Software	ChemStation LC (v. B04.02), Fa. Agilent
<b><i>NMR-Spektroskopie</i></b>	
NMR-Gerät	AVII-300 (300 MHz), Fa. Bruker Physics
Software	TopSpin 3.0, Fa. Bruker Physics
<b><i>IR-Spektroskopie</i></b>	
FTIR-Gerät	Spectrum Two IR Spectrometer, Fa. Perkin Elmer
ATR-Einheit	UATR for Spectrum Two, Fa. Perkin Elmer
Software	Spectrum 10, Fa. Perkin Elmer
<b><i>UV/VIS-Spektroskopie</i></b>	
UV/VIS Spektrometer	DR 6000 UV-VIS Spektralphotometer, Fa. Hach
<b><i>Sauerstoffsensor</i></b>	
Sauerstoffsensor	VisiFerm DO 120 Sensor, Fa. Hamilton
<b><i>Millipore-Anlage</i></b>	
Millipore-Anlage	Fa. Merck Millipore
<b><i>Sonstige Geräte/Software</i></b>	
Chemische Strukturen	ChemBioDraw Ultra 16.0, Fa. Perkin Elmer
Feinwaage	Kern 770, Fa. Kern & Sohn
Thermostat	Umwälzthermostat, Julabo 4, Fa. Julabo
Magnetrüher	IKA rct basic, Fa. IKA
Vakuumsteuerung	Vakuum Controller B161, Fa. Büchi
Zitationssoftware	Citavi 5, Swiss Academic Software

### 9.1.1 Kernresonanz-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an einem AVANCE 300 Spektrometer der Fa. Bruker in der Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg. Alle Messungen erfolgten bei einer Temperatur von 25 °C. Die Kalibration der Spektren erfolgte über das Wasser-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 4,67 ppm.

### 9.1.2 Elementanalyse

Alle in dieser Arbeit vorhandenen Daten zur Bestimmung des Elementgehalts wurden von der Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg bestimmt. Die Messungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel erfolgten an einem *vario Micro cube* der Fa. Elementar, die Messung von Sauerstoff an einem *rapid oxi cube* der Fa. Elementar.

## 9.2 Verwendete Chemikalien

In Tabelle 15 sind die verwendeten Chemikalien, ihr Reinheitsgrad und die Herstellerfirma aufgelistet. Alle wässrigen Lösungen wurden in Reinstwasser, das mit einem Milliporesystem der Fa. Millipore aufbereitet wurde, angesetzt. Die für die Ionenchromatographie verwendeten Standards wurden aus 1000 mg/L Stammlösungen, für die das Natriumsalz des jeweiligen Anions verwendet wurde, hergestellt.

**Tabelle 15: Liste der verwendeten Chemikalien**

<b>Chemikalie</b>	<b>Reinheit</b>	<b>Hersteller</b>	<b>CAS-Nr</b>
Aceton	destilliert	Großbinde	67-64-1
Aceton	99,5+%	<i>Acros Ogranics</i>	67-64-1
Acetonitril	HPLC-grade	<i>VWR</i>	75-05-8
Acetophenon	99%	<i>Sigma-Aldrich</i>	98-86-2

<b>Chemikalie</b>	<b>Reinheit</b>	<b>Hersteller</b>	<b>CAS-Nr</b>
Acetylaceton	≥ 99%	<i>Sigma-Aldrich</i>	123-54-6
Azobis(isobutyronitril)	≥ 98%	<i>Fluka</i>	78-67-1
4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure)	≥ 98%	<i>Aldrich</i>	2638-94-0
Benzoylperoxid	75%	<i>Merck</i>	94-36-0
Benzylalkohol	≥ 99%	<i>Merck</i>	100-51-6
Butanon	≥ 99,5%	<i>Sigma Aldrich</i>	78-93-3
Chloroform-d6	≥ 99,8%	<i>euriso-top</i>	865-49-6
Cyclohexanon	≥ 99,5%	<i>Chemsolute</i>	108-94-1
Deuteriertes Wasser	99,8%	<i>Merck</i>	7789-20-0
1,4-Dioxan	≥ 99%	<i>Sigma-Aldrich</i>	123-91-1
Diacetonalkohol	98%	<i>ABCR GmbH</i>	123-42-2
Didecanoylperoxid	98%	<i>Akzo Nobel</i>	762-12-9
Diethylether	destilliert	Großgebände	60-29-7
Dimethylsulfoxid	99,5%+	<i>Grüssing</i>	67-68-5
Eisen(II)sulfat heptahydrat	≥ 99,5%	<i>Merck</i>	7782-63-0
Essigsäureethylester	p.a.	<i>Chemsolute</i>	141-78-6
2-Ethoxyethylacetat	≥ 99%	<i>Merck</i>	111-15-9
Ethanol	destilliert	Großgebände	64-17-5
Ethylbenzol	≥ 99,5%	<i>Fluka</i>	100-41-4
Ethylencarbonat	>99%	<i>TCI</i>	96-49-1
Formaldehyd	36%	<i>VWR Chemicals</i>	50-00-0
Kaliumcyanid	p.a.	<i>Fluka</i>	151-50-8
Kaliumhydroxid	p.a.	<i>Merck</i>	1310-58-3
Kaliumperoxodisulfat	≥ 99%	<i>Merck</i>	7727-21-1
1-Methoxy-2-Propanol	>98%	<i>TCI</i>	107-98-2
1-Methoxy-2-Propylacetat	>98%	<i>TCI</i>	108-65-6
2-Methoxyethylacetat	≥ 99%	<i>Merck</i>	110-49-6
Methylisobutylketon	≥ 99,5%	<i>Chemsolute</i>	108-10-1
Natrimcarbonat, wasserfrei	99,8%	<i>Merck</i>	497-19-8
Natriumbromat	p.a.	<i>Fluka</i>	7789-38-0
Natriumbromid	p.a.	<i>Fluka</i>	7647-15-6



## 9 Experimenteller Teil

---

<b>Chemikalie</b>	<b>Reinheit</b>	<b>Hersteller</b>	<b>CAS-Nr</b>
Natriumbromid	p.a.	<i>Fluka</i>	7647-15-6
Natriumchlorat	p.a.	<i>Fluka</i>	7775-09-9
Natriumchlorid	p.a.	<i>Riedel-de-Häen</i>	7647-14-5
Natriumfluorid	p.a.	<i>Merck</i>	7681-49-4
Natriumhydrogencarbonat	p.a.	<i>Sigma-Aldrich</i>	144-55-8
Natriummetaperiodat	p.a.	<i>Sigma-Aldrich</i>	7790-28-5
Natriumnitrat	99%	<i>Grüssing</i>	7631-99-4
Natronlauge (50%)	p.a.	<i>Merck</i>	1310-73-2
2-Pentanon	99%	<i>Acros Organics</i>	107-87-9
3-Pentanon	99%	<i>Alfa Aesar</i>	96-22-0
Propylencarbonat	99%	<i>Alfa Aesar</i>	108-32-7
Schwefelsäure (95%)	p.a.	<i>Fluka</i>	7664-93-9
Toluol	destilliert	Großgebände	108-88-3
(Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid	99%	<i>Sigma-Aldrich</i>	26616-35-3
4-Vinylbenzylchlorid	≥ 90%	<i>Fluka</i>	1592-20-7
Wasser	reinst	<i>Millipore</i>	7732-18-5
Wasserstoffperoxid (30%)	p.a.	<i>AppliChem</i>	7722-84-1

---

---

## 9.3 Synthese von Monomeren für die Funktionalisierung

### 9.3.1 Synthese von N-(dihydroxyethyl)-N-methyl-N-(4-vinylbenzyl)methylammoniumchlorid (VB-DEMA)

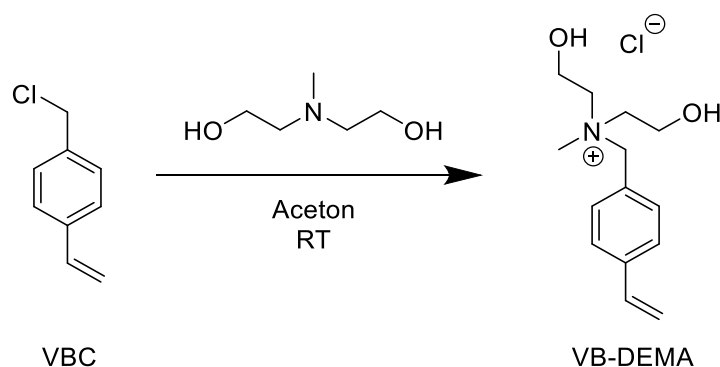


Abbildung 136: Schematische Darstellung der Herstellung von VB-DEMA aus VBC.

20 mL (21,7 g, 128 mmol, 1,00 eq) VBC (90% Reinheit) wurden in ca. 80 mL Aceton gelöst und unter Rühren 40 mL (41,6 g, 349 mmol, 2,73 eq) Methyldiethanolamin (DEMA) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein kristalliner Feststoff ausfiel. Die gelblich-weiße Mischung wurde in einen Büchnertrichter überführt und mit Diethylether gewaschen, bis das Produkt als vollkommen weißer Feststoff verblieb. Das Produkt wurde anschließend im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 34,5 g (127 mmol, 99,2%) des Produkts als weißer Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 7,39 (dd, 4H, <sup>3</sup>J= 8,20 Hz, <sup>4</sup>J= 28,50 Hz, H<sub>aromat</sub>); 6,67 (dd, 1H, <sup>3</sup>J= 10,85, 18,03 Hz, =CH<sub>aromat</sub>); 5,80 (d, 1H, <sup>3</sup>J= 17,68 Hz, =CH); 5,29 (d, 1H, <sup>3</sup>J= 11,10 Hz, =CH), 4,46 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>N); 3,98-3,88 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>); 3,50-3,24 (m, 4H, 2 x CH), 2,89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

## 9.3.2 Synthese von Vinylphenylacetonitril (VP-ACN)

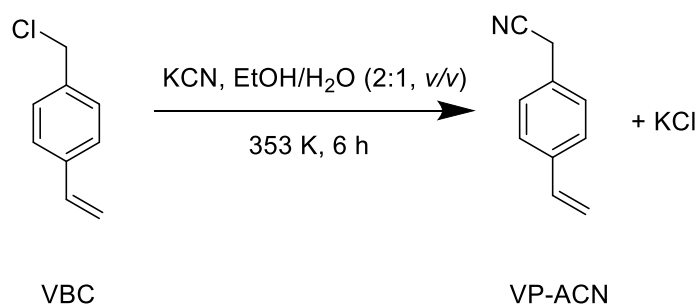


Abbildung 137: Schematische Darstellung der Synthese von VP-ACN aus VBC.

Die Herstellung von Vinylphenylacetonitril (VP-ACN) erfolgte auf Basis der Literaturvorschrift von Tahan.<sup>[125]</sup> 9,8 mL (69,8 mmol, 1,0 eq) 4-Vinylbenzylchlorid (VBC) wurden in 15 mL Ethanol gelöst und 5,0 g (76,8 mmol, 1,1 eq) Kaliumcyanid in 7,5 mL Wasser zugegeben. Die Mischung wurde über 6 Stunden unter Rückfluss gerührt und im Anschluss auf RT abkühlen gelassen. Es wurden 2,1 g (14,0 mmol, 0,2 eq)  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  in 20 mL Wasser zugegeben und die Mischung über Nacht gerührt. Die Feststoffe wurden abfiltriert und das Ethanol unter Vakuum entfernt. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit 50 mL Chloroform extrahiert und die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und 9,9 g (69,0 mmol, 99,0%) VP-ACN als braunes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 7,40$  (d, 2H,  $^3J = 8,2$  Hz,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 7,27 (d, 2H,  $^3J = 8,1$  Hz,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 6,76 (dd, 1H,  $^3J = 10,8$  Hz, 17,7 Hz, =CH), 5,74 (d, 1H,  $^3J = 17,7$  Hz; = $\text{CH}_2$ -trans), 5,27 (d, 1H,  $^3J = 10,8$  Hz, = $\text{CH}_2$ -cis), 3,73 (s, 2H, NC- $\text{CH}_2$ ).

### 9.3.3 Synthese von Vinylphenylelessigsäure (VP-ESr)

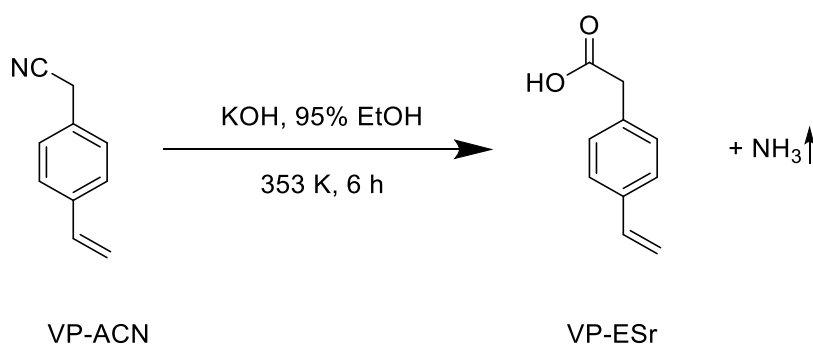


Abbildung 138: Schematische Darstellung der Synthese von VP-ESr aus VP-ACN.

Die Synthese von Vinylphenylelessigsäure (VP-ESr) basiert auf einer Literaturvorschrift von WRIGHT.<sup>[126]</sup> Es wurden 22,0 g (392,3 mmol, 5,7 eq) Kaliumhydroxid in 105 mL 95% EtOH gelöst und 0,1 g Hydrochinon hinzugegeben. Nach langsamer Zugabe von 9,9 g (69,0 mmol, 1,0 eq) VP-ACN wurde das Gemisch für 6 h unter Rückfluss gerührt. Das Gemisch wurde im Vakuum eingengt, mit 150 mL Wasser versetzt und mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Das Gemisch wurde drei Mal mit 50 mL Chloroform extrahiert, die organische Phase mit 50 mL Wasser und 50 mL NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Chloroform wurde im Vakuum entfernt und 11,1 g (68,4 mmol, 99,2%) VP-ESr als brauner Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 7,37 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8,2 Hz, CH<sub>aromat</sub>), 7,23 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8,2 Hz, CH<sub>aromat</sub>), 6,65 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 10,8 Hz, 17,6 Hz, -CH=), 5,71 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 17,6 Hz, =CH<sub>2</sub>-trans), 5,22 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 10,8 Hz, =CH<sub>2</sub>-cis), 3,64 (s, 2H, CH<sub>2</sub>COOH).

## 9.4 Herstellung von Anionenaustauschern

### 9.4.1 Aufarbeitung der verwendeten Trägermaterialien

Da in den Poren der verwendeten Grundmaterialien nach ihrer Herstellung noch Reste von Lösungsmittel und Edukten aus der Synthese verbleiben, wurden 60-80 g des jeweiligen Polymers vor der Verwendung extrahiert und homogenisiert. Das Material wurde dazu in 1 L destilliertem Toluol suspendiert und für 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Daraufhin wurde die Suspension für 24 h bei 111 °C refluxiert. Das Material wurde abfiltriert, erneut in destilliertem Toluol suspendiert und der Vorgang wiederholt. Das Polymer wurde mit Aceton gewaschen und im Anschluss bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet.

Zur Zerstörung von großen Partikelagglomeraten wurde das Polymer anschließend in ca. 900 mL Ethanol suspendiert und erst durch ein Sieb der Maschenweite 70 µm und anschließend durch ein Sieb der Maschenweite 20 µm gesiebt. Das gesiebte Polymer wurde anschließend abfiltriert, mit Aceton gewaschen und im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet.

### 9.4.2 Vorschrift zur Pfpolymerisation zu Beginn der Arbeit

2,00 g PS/DVB wurden in 8,5 mL Aceton suspendiert, in einen auf 70 °C temperierten, unter Schutzgas stehenden Reaktor überführt und mit 3x1,5 mL und 2x1,0 mL Aceton nachgespült. Nach zweiminütigem Rühren bei 70 °C wurden 240,4 mg (0,74 mmol) 75% BPO in 5,0 mL Aceton zugegeben und die Mischung für weitere zwei Minuten gerührt. Das Aceton wurde mithilfe einer Membranpumpe aus dem Reaktor entfernt und daraufhin 6 mL Aceton und 106,5 mL Reinstwasser zum getrockneten Polymer gegeben. Nach fünfminütigem Rühren der Mischung bei 70 °C wurden 530 mg (1,95 mmol) VB-DEMA gelöst in 7,5 mL Reinstwasser zum Gemisch gegeben und dieses bei 70 °C für 4 h gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Gemisch aus dem Reaktor gesaugt, mit Reinstwasser auf 500 mL aufgefüllt und das Polymer über einen Büchner-

trichter filtriert. Das funktionalisierte Polymer wurde mit 800 mL Reinstwasser sowie 400 mL 7,5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und in der Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gelagert.

Abbildung 139 zeigt den schematischen Aufbau des Reaktionsgefäßes, Abbildung 140 den schematischen Ablauf der Reaktionsführung.

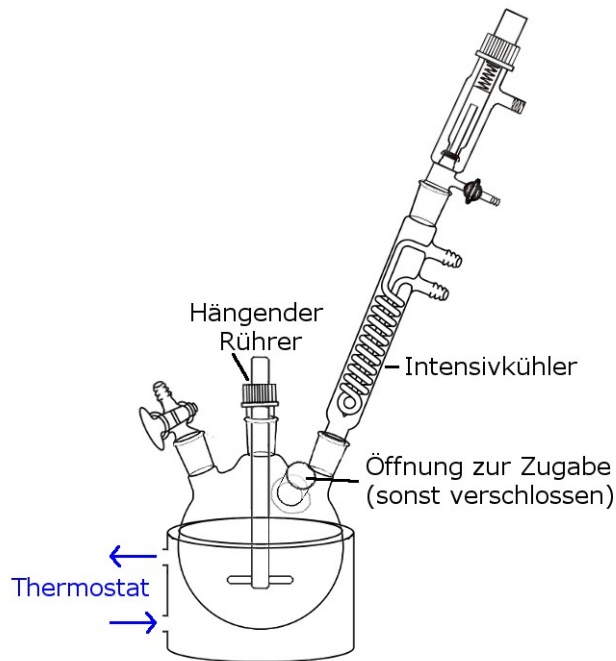


Abbildung 139: Schematischer Aufbau des Reaktionsgefäßes.

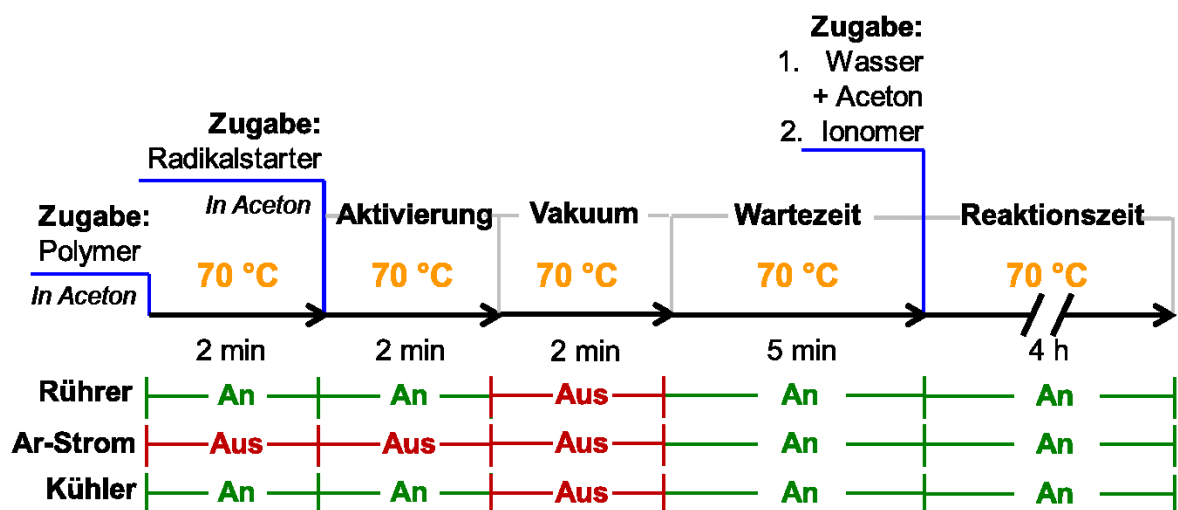


Abbildung 140: Schematische Darstellung der Reaktionsführung zur Beginn der Arbeit unter Verwendung eines Aktivierungsschritts in Aceton.

### 9.4.3 Vorschrift der automatisierten Funktionalisierungsmethode

Zur Vorbereitung der Reaktion wurden die vier Dosino-Einheiten mit Reinstwasser, Aceton, einer Lösung von 0,9616 g (2,98 mmol) 75% BPO in 20 mL Aceton sowie mit 1,4139 g (5,20 mmol) VB-DEMA in 20 mL Wasser befüllt. Der mit Reinstwasser befüllte Dosino wurde in einem Wasserbad auf 70 °C vorgewärmt, ehe 2,0 g PS/DVB trocken in den unter Schutzgas stehenden Reaktor vorgelegt wurden. Der Schutzgasstrom durch den Reaktor wurde abgeschaltet und die Methode „EVO“ (vgl. Tabelle 16 bis Tabelle 21) am Liquino gestartet. Während Schritt 5 der Methode wurde der Reaktor manuell mit einer Membranpumpe evakuiert, um das vorliegende Aceton zu entfernen. Im Verlauf von Schritt 6 wurde der Reaktor erneut mit Schutzgas geflutet und die Reaktionsmischung nach Ende der gesamten Methode für 4 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Gemisch aus dem Reaktor gesaugt, mit Reinstwasser auf 500 mL aufgefüllt und das Polymer über einen Büchnertrichter filtriert. Das funktionalisierte Polymer wurde mit 800 mL Reinstwasser sowie 400 mL 7,5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und in der Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gelagert.

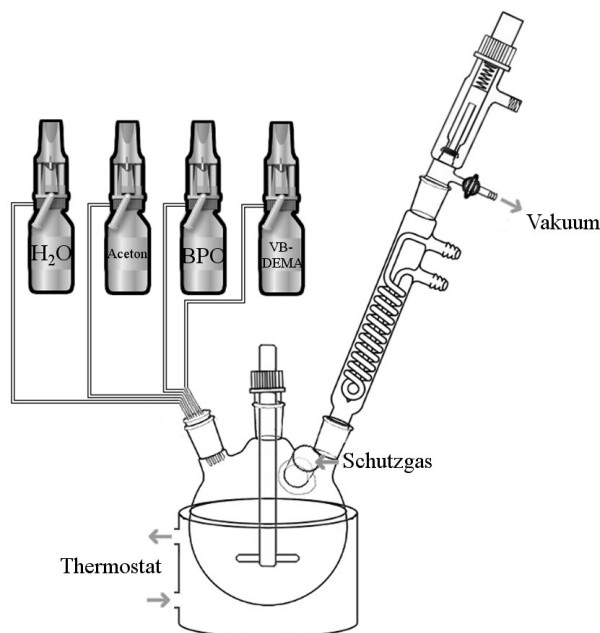


Abbildung 141: Schematische Darstellung des Reaktionsaufbaus unter Zuhilfenahme von Dosinos zur Automatisierung.

Tabelle 16: Methode „EVO“

<b>Methode EVO</b>	
Typ	SEQ
<b>SEQ-Sequenz</b>	
Schritt 1:	Method Aceton
Schritt 2:	Pause 00:01:40
Schritt 3:	Method Radikal
Schritt 4:	Pause 00:02:00
Schritt 5:	Pause 00:02:00
Schritt 6:	Pause 00:01:00
Schritt 7:	Method Aceton 2
Schritt 8:	Method Wasser
Schritt 9:	Pause 00:03:50
Schritt 10:	Method Monomer
Schritt 11:	Pause 04:00:00
Schritt 12:	ENDSEQ
<b>SEQ Vorwahl</b>	
Id-Abfrage	aus
<b>SEQ Report</b>	
Report	aus

Tabelle 17: Methode „Aceton“

<b>Method Aceton</b>	
Typ	XDOS
<b>XDOS Paramter</b>	
XDOS-Typ	Volumen & Rate
Volumen	15 mL
Dos.-Rate	max mL/min
T-Messung	aus
Füll-Rate	max mL/min
automat. Füllen	ein
<b>XDOS Dosiereinheit</b>	
Verwendung	einfach
Dosierer	DOS2
Dos.einheit	standard
<b>XDOS Überwachung</b>	
Temperatur	aus
Volumen	aus

Tabelle 18: Methode „Monomer“

<b>Method Monomer</b>	
Typ	XDOS
<b>XDOS Paramter</b>	
XDOS-Typ	Volumen & Rate
Volumen	7,5 mL
Dos.-Rate	max mL/min
T-Messung	aus
Füll-Rate	max mL/min
automat. Füllen	ein
<b>XDOS Dosiereinheit</b>	
Verwendung	einfach
Dosierer	DOS3
Dos.einheit	standard
<b>XDOS Überwachung</b>	
Temperatur	aus
Volumen	aus



Tabelle 19: Methode „Aceton2“

<b>Method Aceton2</b>	
Typ	XDOS
<b>XDOS Paramter</b>	
XDOS-Typ	Volumen & Rate
Volumen	6 mL
Dos.-Rate	max mL/min
T-Messung	aus
Füll-Rate	max mL/min
automat. Füllen	ein
<b>XDOS Dosiereinheit</b>	
Verwendung	einfach
Dosierer	DOS2
Dos.einheit	standard
<b>XDOS Überwachung</b>	
Temperatur	aus
Volumen	aus

Tabelle 20: Methode „Radikal“

<b>Method Radikal</b>	
Typ	XDOS
<b>XDOS Paramter</b>	
XDOS-Typ	Volumen & Rate
Volumen	5 mL
Dos.-Rate	max mL/min
T-Messung	aus
Füll-Rate	max mL/min
automat. Füllen	ein
<b>XDOS Dosiereinheit</b>	
Verwendung	einfach
Dosierer	DOS4
Dos.einheit	standard
<b>XDOS Überwachung</b>	
Temperatur	aus
Volumen	aus

Tabelle 21: Methode „Wasser“

<b>Method Wasser</b>	
Typ	XDOS
<b>XDOS Paramter</b>	
XDOS-Typ	Volumen & Rate
Volumen	106,5 mL
Dos.-Rate	max mL/min
T-Messung	aus
Füll-Rate	max mL/min
automat. Füllen	ein
<b>XDOS Dosiereinheit</b>	
Verwendung	einfach
Dosierer	DOS1
Dos.einheit	standard
<b>XDOS Überwachung</b>	
Temperatur	aus
Volumen	aus

---

#### 9.4.4 Optimierte Vorschrift der Pfropfpolymerisation

2,0 g PS/DVB wurden mit 5,0 mL einer Lösung von 0,3607 g (1,1 mmol) BPO in 5 mL DMSO vollständig benetzt und durch anschließende, portionsweise Zugabe von 10 mL Wasser suspendiert. Die Suspension wurde im Gegenstrom in einen Reaktor unter Schutzgasatmosphäre überführt und mit 97,5 mL Wasser nachgespült. Im Folgenden wurde der auf 70 °C vorgeheizte Thermostat an den Reaktor angeschlossen und die Suspension für 5 Minuten bei 70 °C gerührt. Zu der Suspension wurden 0,5302 g (2,0 mmol) VB-DEMA in 7,5 mL Wasser gegeben und die Reaktionsmischung für 4 h auf 70 °C erhitzt. Das Gemisch wurde auf 500 mL mit Reinstwasser aufgefüllt und filtriert. Das funktionalisierte PS/DVB wurde dann zweimal in 100 mL Aceton und zweimal in 100 mL Wasser suspendiert, für 5 Minuten stehen gelassen und erneut abfiltriert. Die Prozedur wurde mit 7,5 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung wiederholt, die Suspension jedoch für je 30 Minuten stehen gelassen. Das gereinigte Polymer wurde dann suspendiert in 7,5 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gelagert.

#### 9.4.5 Variationen der Vorschrift

Die unter 9.4.4 beschriebene Vorschrift wurde im Rahmen dieser Arbeit auf verschiedene Weisen variiert. Die Vorschrift wurde jedoch nur in einzelnen Punkten angepasst, die hier aufgelistet werden. Wurden mehrere Variationen durchgeführt, wurden alle jeweiligen Anpassungen an der Vorschrift durchgeführt.

##### **Verwendung eines anderen organischen Lösungsmittels anstelle von DMSO**

Das organische Lösungsmittel wird anstelle von DMSO verwendet, es war keine Anpassung der Vorschrift nötig.

##### **Verwendung unterschiedlicher Volumina an organischem Lösungsmittel**

Statt nach der Zugabe des suspendierten Polymers in den Reaktor nur mit Wasser nachzuspülen, wurde auch die zusätzliche Menge an organischem Lösungsmittel zum Nach-

spülen verwendet. Das zusätzliche Volumen an organischem Lösungsmittel wurde vom Volumen des zugegebenen Wassers abgezogen.

### **Didecanoylperoxid als Radikalstarter**

Didecanoylperoxid wurde anstelle von Benzoylperoxid verwendet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in DMSO muss ebenfalls ein anderes Lösungsmittel verwendet werden.

### **Kaliumperoxodisulfat als Radikalstarter**

Kaliumperoxodisulfat wurde anstelle von Benzoylperoxid verwendet. Anstatt den Radikalstarter im organischen Lösungsmittel zu lösen, wurde Wasser als Lösungsmittel für den Radikalstarter verwendet. Das PS/DVB wurde daher nur mit dem organischen Lösungsmittel benetzt und daraufhin die Kaliumperoxodisulfat-Lösung zugegeben. Das zum Nachspülen verwendete Wasser wurde um das Volumen der Kaliumperoxodisulfat-Lösung verringert.

### **Wasserstoffperoxid als Radikalstarter**

Eine Lösung von 30% Wasserstoffperoxid in Wasser wurde anstelle von Benzoylperoxid verwendet. Das PS/DVB wurde nur mit dem organischen Lösungsmittel benetzt und daraufhin Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben. Das zum Nachspülen verwendete Wasser wurde um das Volumen der Wasserstoffperoxid-Lösung verringert.

### **Verwendung unterschiedlicher Monomere**

Das jeweilige Monomer wurde anstelle des VB-DEMA in der Reaktion eingesetzt, es war keine weitere Anpassung der Vorschrift nötig.

### **Verwendung unterschiedlicher Stoffmengen an Monomer**

Bei Änderungen der eingesetzten Konzentration an Monomer wurde das Volumen der zugegebenen Monomer-Lösungen proportional zur Monomerkonzentration verändert, das Gesamtvolumen der Reaktionsmischung jedoch beibehalten.

---

#### **9.4.6 Wiederholte Funktionalisierung des selben Trägermaterials**

Die Funktionalisierung des Trägermaterials erfolgte nach den Vorschriften unter 9.4.4 und 9.4.5. Nach der ersten Funktionalisierung wurde das funktionalisierte Trägermaterial nach der Vorschrift unter 9.9 gepackt und die Säule mittels Ionenchromatographie charakterisiert. Das Trägermaterial wurde aus der Trennsäule entnommen, das Material suspendiert und die Suspension mit HCl angesäuert. Die Polymersuspension wurde 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt, abfiltriert und mit Aceton nachgewaschen, ehe das Polymer über Nacht im Trockenschrank getrocknet wurde. Das trockene Polymer konnte dann für die nächste Funktionalisierung verwendet werden.

Wurden mehr als zwei Funktionalisierungen durchgeführt, wurde das Polymer nach jeder Funktionalisierung wie zuvor beschrieben behandelt.

#### **9.4.7 Kontrolle der Lösungsmittelkonzentration während der Funktionalisierung**

Die Bestimmung der Lösungsmittelkonzentration erfolgte mithilfe von HPLC-Messungen unter Verwendung eines DAD-Detektors. Aus dem Reaktionsgemisch wurde eine Probe entnommen und diese durch einen Spritzenfilter (RC, 0,45  $\mu\text{m}$ ) von PS/DVB-Partikeln befreit. 100  $\mu\text{L}$  der Probe wurden mit Reinstwasser auf ca. 1 mL aufgefüllt und diese mittels HPLC vermessen. Die Kalibration erfolgte mit Einzelstandards des jeweiligen Lösungsmittels von 0,05 bis 0,6 Volumenprozent. Als Eluenten wurden Mischungen aus 5% bis 10% Acetonitril (v/v) in Wasser mit einem Zusatz von 1 mL Ameisensäure pro Liter genutzt. Die Temperatur des Säulenthmostaten wurde auf 40 °C, die Flussrate des Eluenten auf 1 mL/min eingestellt. Die Messung erfolgte bei den Wellenlängen 195, 210 und 254 nm.

### 9.4.8 Folgereaktion von Radikalstarter und Trägermaterial ohne Monomer

2,0 g des funktionalisierten PS/DVB-Polymers wurden in 25 mL DMSO suspendiert und 0,3607 g (1,1 mmol) 75% BPO hinzugegeben. Nach Zugabe von 25 mL Wasser wurde das Gemisch auf 70 °C erhitzt und für 4 h bei 70 °C gerührt. Das Polymer wurde abfiltriert, mit Aceton, Wasser und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und daraufhin in 7,5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gelagert.

### 9.4.9 Funktionalisierung von PS/DVB-VBC-Polymeren

Für die direkte Funktionalisierung von PS/DVB-VBC-Polymeren wurden 2,0 g des Polymers in 10 mL DEMA suspendiert und für drei Tage in einem Schüttelwasserbad auf 70 °C erhitzt. Die Mischung wurde im Anschluss abfiltriert, das Polymer mit Wasser gewaschen und anschließend in 7,5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gelagert.

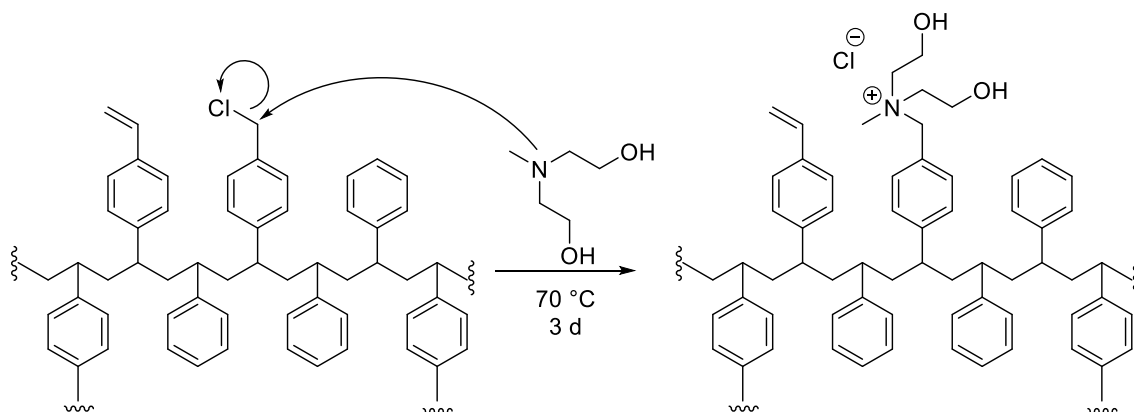


Abbildung 142: Schematische Darstellung der Funktionalisierung von PS/DVB-VBC mit DEMA.

---

## 9.5 Ionenchromatographische Charakterisierung

Für die IC Messungen wurde das jeweilige Austauschermaterial nach Vorschrift 9.9 in eine 100 x 4,0 mm i.d. PEEK Säule gepackt und unter Verwendung der unter 9.1 angegebenen Software und Geräte vermessen. Als Eluent wurde, wenn nicht anders angegeben, 7,5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit einem Zusatz von 0,75 mmol/L NaOH bei einem Fluss von 0,8 mL/min verwendet. Die Messungen erfolgten bei einer Temperatur von 45 °C. Für die Charakterisierung der Austauscher wurden Einzelstandards der Konzentration 10 mg/L sowie ein Mischstandard bestehend aus 2 mg/L F<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup>, 5 mg/L NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 mg/L Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sowie 20 mg/L PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> verwendet. Diese wurden aus 1000 mg/L Stammlösungen, für die das Natriumsalz des jeweiligen Anions verwendet wurde, hergestellt.

Die Bestimmung der Asymmetriefaktoren und der theoretischen Bodenzahlen erfolgte direkt über die Software MagIC Net von Metrohm. Für die Bestimmung der theoretischen Bodenzahlen verwendete die Software die USP Formel (vgl. 2.1).

Die Retentionsfaktoren der Analyten wurden nach Formel 2.4 berechnet, dabei jedoch die Systemtotzeit, welche durch eine Probeninjektion ohne Säule ermittelt wurde, von  $t_R$  und  $t_0$  abgezogen.

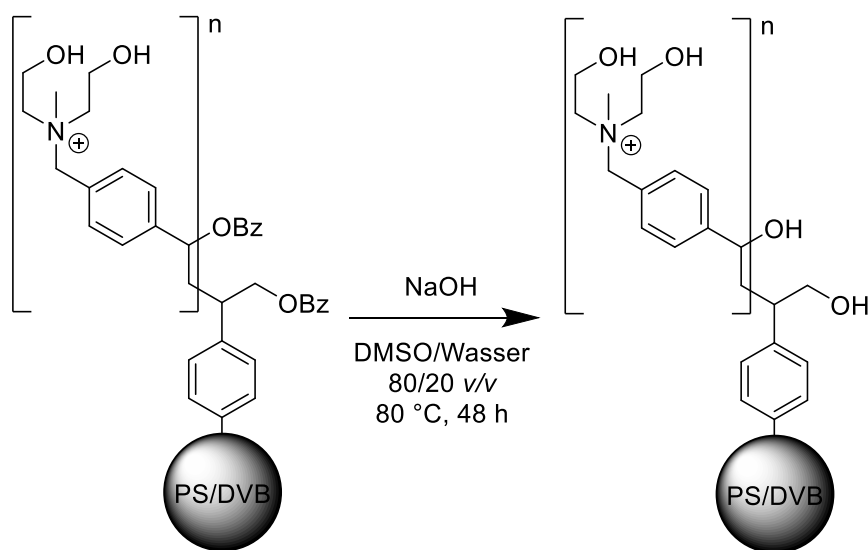
## 9.6 Nachweis von Benzoesäure-Estern auf funktionalisierten PS/DVB-Materialien

Zum Nachweis von Benzoesäure-Estern auf der Oberfläche der funktionalisierten PS/DVB-Partikel wurden gepackte Trennsäulen des jeweiligen Materials mit 7,5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung mit Zusatz von 0,75 mmol/L NaOH gespült und das Eluat aufgefangen. Dieses wurde im Anschluss mittels HPLC-ESI-MS analysiert. Das Eluat wurde eingengt und direkt injiziert. Für die Analyse wurde ein Eluent aus 10% Acetonitril und 90% Wasser (v/v) mit einem Zusatz von 1 mL Ameisensäure pro Liter genutzt. Die Temperatur des Säulenthmostaten wurde auf 40 °C, die Flussrate des Eluenten auf 1 mL/min eingestellt. Die Konfigurationen des ESI-MS sind in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Einstellungen des ESI-MS zur Bestimmung von Benzoesäure.

Parameter	Einstellung
Trockengasfluss	12 L/min
Zerstäubedruck	35 psig
Trockengastemperatur	350 °C
Kapillarspannung	3000 V
Messmodus	SIM und SCAN
SCAN-Bereich m/z	50 - 500
SIM m/z (positiv)	123 (Benzoesäure+H <sup>+</sup> ) <sup>+</sup>
SIM m/z (negativ)	121 (Benzoesäure-H <sup>+</sup> ) <sup>-</sup>

## 9.6.1 Esterspaltung auf dem Polymer



**Abbildung 143:** Schematische Darstellung der Esterspaltung auf einem funktionalisierten PS/DVB-Polymer.

Für die Esterspaltung wurden 2,0 g des PS/DVB-Polymers in 50 mL einer DMSO/Wasser Mischung (20/80, v/v) suspendiert und 5 mL 50%ige Natronlauge zugegeben. Die Suspension wurde für mindestens 48 h bei 80 °C gerührt, das Polymer im Anschluss abfiltriert, mit 500 mL Wasser gewaschen und daraufhin in einer 7,5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gelagert.

## 9.7 Bestimmung von Doppelbindungen auf PS/DVB

### 9.7.1 IR-Analytik der Polymere

Zur Analyse der funktionalisierten und unfunktionalisierten Polymere musste sichergestellt werden, dass sich keine Verunreinigungen mehr auf diesen befanden. Dazu wurden 2 g des Polymers in 100 mL Aceton suspendiert, abfiltriert und im Anschluss mit weiteren 100 mL Aceton und 400 mL Wasser gewaschen. Vor der Messung wurde das Polymer bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Messung erfolgte mit einem Spectrum Two mit UATR-Einheit, das Polymer konnte direkt vermessen werden. Um



vergleichbare Ergebnisse zu gewährleisten wurde der Anpressdruck der UATR-Einheit bei jeder Messung identisch eingestellt.

### 9.7.2 Dihydroxylierung der Doppelbindungen am PS/DVB

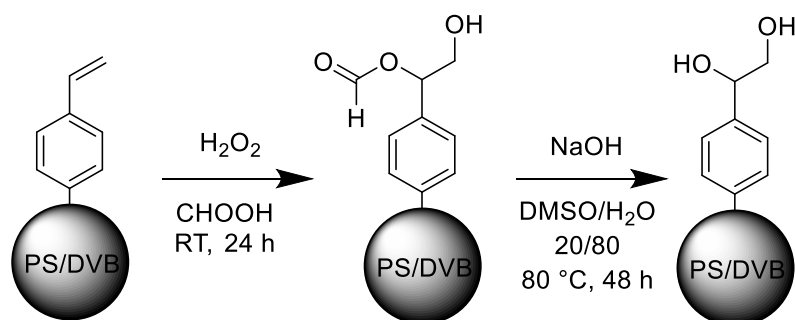


Abbildung 144: Schematische Darstellung der Dihydroxylierung der Doppelbindungen an PS/DVB-Polymeren.

Zur Dihydroxylierung wurden 1,0 g PS/DVB in 10 mL Ameisensäure suspendiert und  $490\text{ }\mu\text{L}$  30%ige Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt, das Polymer im Anschluss abfiltriert und mit Reinstwasser gewaschen. Zur Spaltung der Ester wurde das Polymer dann in 10 mL einer Mischung aus 20% DMSO und 80% Reinstwasser (v/v) suspendiert, 1 mL 50%ige Natronlauge zugegeben und für 48 h bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Nach erneuter Filtration und Waschen mit Reinstwasser wurde das Polymer im Trockenschrank bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet.

Zur Überprüfung des vollständigen Reaktionsablaufs wurde das Polymer mittels IR-Spektroskopie analysiert. Dazu diente das Signal der vinyllischen Doppelbindungen bei  $989\text{ cm}^{-1}$ .

### 9.7.3 Bestimmung der Stoffmenge an Doppelbindungen

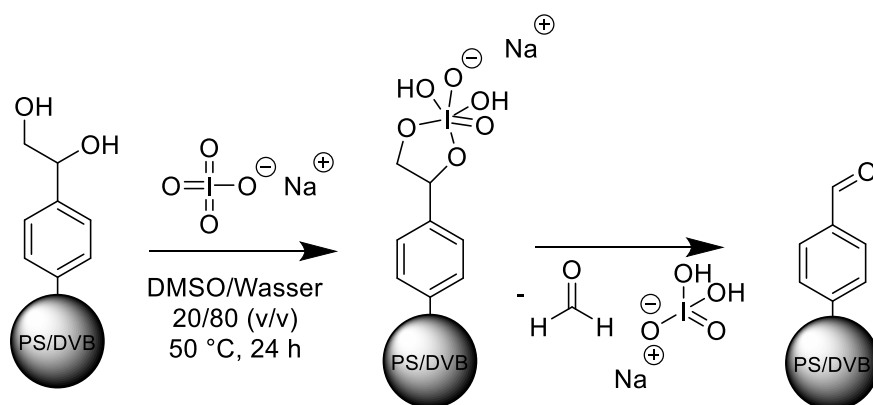


Abbildung 145: Schematische Darstellung der Glykolspaltung von dihydroxyliertem PS/DVB.

Um die Stoffmenge an Doppelbindungen am Polymer zu bestimmen, wurden die Doppelbindungen des jeweiligen Materials wie unter 9.7.3 dihydroxyliert. Im Anschluss wurden 500 mg das dihydroxylierten Polymers in DMSO/Wasser (20/80, v/v) suspendiert und 322 mg (1,5 mmol)  $\text{NaIO}_4$  zugegeben. Das Gemisch wurde auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und für 24 h gerührt. Nachdem das Gemisch abgekühlt war, wurden Proben entnommen, um die Konzentration an Formaldehyd zu bestimmen.

Die Vorschrift zur Bestimmung der Formaldehydkonzentration basiert auf der Richtlinie zur Bestimmung der Formaldehydkonzentration des Verbands der Lackindustrie. [127]  $150\text{ }\mu\text{L}$  der durch einen Spritzenfilter (RC,  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ ) von Partikeln befreiten Probe wurden mit 5 mL einer Reagenzlösung (vgl. Tabelle 23) versetzt, auf 25 mL mit Reinstwasser aufgefüllt und das Gemisch für 1 h zur Reaktion stehen gelassen (vgl. Abbildung 146). Die Probe wurde anschließend mittels UV/VIS-Spektroskopie an einem DR 6000 Spektrometer der Fa. Hach bei einer Wellenlänge von 412 nm analysiert. Die Kalibration erfolgte mittels Formaldehyd-Standards von 0 bis 4 mg/L.

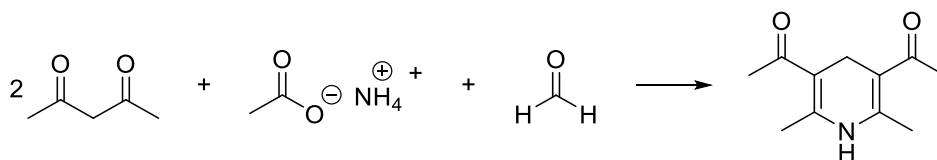


Abbildung 146: Schematische Darstellung der Hantzsch-Reaktion für den Nachweis der Formaldehyd-Konzentration.

Tabelle 23: Zusammensetzung der Reagenzlösung für die Hantzsch-Reaktion pro 100 g Lösung.

Komponente	Masse
Ammoniumacetat	15,0 g
Eisessig	0,3 g
Acetylaceton	0,2 g
Reinstwasser	84,5 g

## 9.8 Untersuchung der Stabilität der funktionellen Gruppen

### 9.8.1 Trocknung von Polymeren

Vor jeder Art der Trocknung wurde das Polymer drei Mal in Wasser und zuletzt einmal in Aceton suspendiert, zentrifugiert und der Überstand verworfen. Danach wurde das noch feuchte Polymer der jeweiligen, im Hauptteil angegebenen, Trocknungsprozedur unterzogen. Nach der Trocknung wurde das Material in Aceton suspendiert, abfiltriert und mit Wasser und 7,5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen. Die Lagerung des behandelten Polymers fand in 7,5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung statt.

### 9.8.2 Behandlung mit verschiedenen Lösungen

Vor jeder Art der Behandlung wurde das Polymer drei Mal in Wasser suspendiert, zentrifugiert und der Überstand verworfen. Danach wurde das noch feuchte Polymer der jeweiligen, im Hauptteil angegebenen, Behandlung unterzogen. Das Polymer wurde dazu in der jeweiligen Lösung suspendiert, ggf. temperiert und dann für die jeweilige Dauer gerührt. Im Anschluss wurde das Material filtriert und mit Aceton, Wasser und 7,5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen. Die Lagerung des behandelten Polymers erfolgte in 7,5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung.

---

## 9.9 Packen von Trennsäulen

Zum Packen der Trennsäule wurde eine Suspension von 2,00 g des jeweiligen Polymers in 15 mL 7,5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung verwendet. Vor dem Packprozess wurde diese Suspension für min. 10 min mit Ultraschall behandelt, um Agglomerate vor der Packung zu zerstören. Die Packapparatur wurde wie in Abbildung 147 dargestellt aufgebaut und vollständig mit dem Packeluenten (15 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) gespült. Das Ende der Packapparatur hinter der Nachsäule wurde mit einem Stopfen verschlossen, das Slurry-Gefäß am oberen Ende geöffnet und der Packeluent aus dem Slurry-Gefäß entfernt. Das Ventil zwischen Packpumpe und Packapparatur wurde geschlossen und ein Druck von 500 bar an der Packpumpe voreingestellt. Die Polymer-Suspension wurde dann in das Slurry-Gefäß gegeben, dieses mit Packeluent so weit aufgefüllt, dass ein konvexer Meniskus entstand und das Gefäß dann erneut verschlossen. Der Stopfen am Ende der Apparatur wurde entfernt und das Ventil zwischen Packpumpe und Packapparatur geöffnet, um sofort 500 bar Druck auf die Apparatur zu geben. Der Packvorgang war beendet, wenn entweder drei Stunden Zeit vergangen waren oder 300 mL Packeluent durch die Packapparatur gespült wurden.

Vor der IC-Messung wurde die Trennsäule für mindestens vier Stunden mit dem Messeluenten und einem Fluss von 0,8 mL/min gespült.

### 9.9.1 Variation der Packvorschrift für hydrophile Materialien

Für besonders hydrophile Materialien wurde die Packvorschrift dahingehend verändert, dass das Polymer statt in 7,5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung in 1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung suspendiert wurde. Statt eines Packdrucks von 500 bar wurden lediglich 300 bar verwendet.

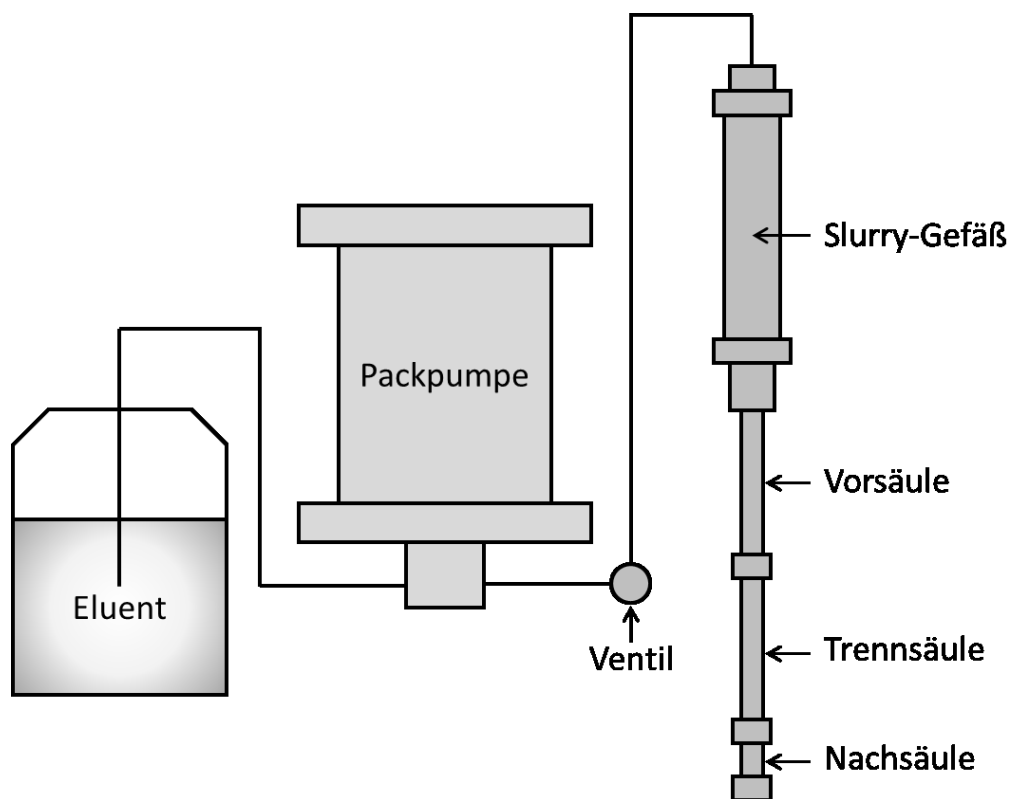


Abbildung 147: Schematischer Aufbau der verwendeten Packapparatur.

## 9.10 Bestimmung der Löslichkeit von Radikalstarter und Monomer in Lösungsmitteln

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde ein Überschuss an Radikalstarter oder Monomer direkt zu 10 mL des jeweiligen Lösungsmittels gegeben und das Gemisch für vier Stunden bei RT mit Ultraschall behandelt. Es wurde eine Probe des Überstands abgenommen und mit Acetonitril verdünnt (Faktor 1000 bis 10000). Der Gehalt an Radikalstarter und Monomer der verdünnte Probe wurde mittels HPLC und UV/VIS-Detektor über eine externe Kalibration quantifiziert. Die gleichzeitige Kopplung mit der ESI-MS erlaubte eine Identifizierung der Analytsignale und möglicher gebildeter Nebenprodukte. Als Eluent wurden 55% Acetonitril / 45% Wasser mit Zusatz von 0,1% Ameisensäure für den Radikalstarter und 5% Acetonitril / 95% Wasser mit Zusatz von 0,1% Ameisensäure für das Monomer verwendet. Die Einstellungen des ESI-MS sind in Tabelle 24 dargestellt. Für die externe Kalibration wurden Standards von Benzoylperoxid in Ace-

---

tonitril bzw. VB-DEMA in Wasser im Konzentrationsbereich von 1 bis 200 mg/L verwendet.

**Tabelle 24: Einstellungen des ESI-MS zur Bestimmung von Benzoesäure.**

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Trockengasfluss	12 L/min
Zerstäuberdruck	35 psig
Trockengastemperatur	350 °C
Kapillarspannung	3000 V
Messmodus	SIM und SCAN
SCAN-Bereich m/z	50 - 500
SIM m/z (positiv)	123 (Benzoessäure+H <sup>+</sup> ) <sup>+</sup> 236 VB-DEMA <sup>+</sup>
SIM m/z (negativ)	121 (Benzoessäure-H <sup>+</sup> ) <sup>-</sup>

### **9.10.1 Bestimmung der Löslichkeit von Benzoylperoxid in organischen Lösungsmitteln mittels HPLC-ESI-MS**

Zu 10 mL des jeweiligen Lösungsmittels wurde 75% BPO gegeben, bis eine gesättigte Lösung vorlag und sich am Boden des Gefäßes BPO absetzte. Das Gemisch wurde bei RT mit Ultraschall behandelt, um den Lösungsvorgang zu unterstützen und bei Bedarf weiteres BPO zur Mischung gegeben. Nach vier Stunden wurde eine Probe aus dem Gemisch entnommen und in Acetonitril für die Analyse mittels HPLC-ESI-MS verdünnt. Die für die Analyse von BPO verwendete Methode basierte auf einer Methode von ABE-ONISHI *et al.* <sup>[117]</sup> Für die Analyse wurde ein Eluent aus 55% Acetonitril und 45% Wasser mit einem Zusatz von 1 mL Ameisensäure pro Liter genutzt. Die Temperatur des Säulenthmostaten wurde auf 40 °C, die Flussrate des Eluenten auf 1 mL/min eingestellt. Die Konfiguration des ESI-MS ist in Tabelle 25 dargestellt. Die Kalibration und Bestimmung der BPO Konzentration erfolgte über den DAD bei 195 nm. Das ESI-MS wurde für die Identifikation der Signale sowie die Identifikation von Reaktionsprodukten aus BPO und dem Lösungsmittel verwendet.

Tabelle 25: Einstellungen des ESI-MS zur Bestimmung von Benzoylperoxid.

Parameter	Einstellung
Trockengasfluss	12 L/min
Zerstäubendruck	35 psig
Trockengastemperatur	350 °C
Kapillarspannung	3000 V
Messmodus	SCAN
SCAN-Bereich m/z	50 - 500

### 9.10.2 Bestimmung der Löslichkeit von VB-DEMA in organischen Lösungsmitteln

Zu 10 mL des jeweiligen Lösungsmittels wurde VB-DEMA gegeben, bis eine gesättigte Lösung vorlag. Das Gemisch wurde bei RT mit Ultraschall behandelt, um den Lösungsvorgang zu unterstützen und bei Bedarf weiteres VB-DEMA zur Mischung gegeben. Nach vier Stunden wurde eine Probe aus dem Gemisch entnommen und für die Analyse mittels HPLC-ESI-MS in Acetonitril verdünnt. Für die Analyse wurde ein Eluent aus 5% Acetonitril und 95% Wasser mit einem Zusatz von 1 mL Ameisensäure pro Liter genutzt. Die Temperatur des Säulenthmostaten wurde auf 40 °C, die Flussrate des Eluenten auf 1 mL/min eingestellt. Die Konfiguration des ESI-MS ist in Tabelle 26 dargestellt. Die Kalibration und Bestimmung der VB-DEMA Konzentration erfolgte über den DAD bei 195 nm. Das ESI-MS wurde für die Identifikation der Signale verwendet.

Tabelle 26: Einstellungen des ESI-MS zur Bestimmung von Benzoylperoxid.

Parameter	Einstellung
Trockengasfluss	12 L/min
Zerstäubendruck	35 psig
Trockengastemperatur	350 °C
Kapillarspannung	3000 V
Messmodus	SCAN
SCAN-Bereich m/z	50 - 500

---

## 9.11 Verwendete Grundmaterialien

In Tabelle 27 sind die in dieser Arbeit verwendeten Grundpolymere mitsamt ihrer von LUNGFIEL und BOHRA bestimmten Partikeleigenschaften aufgelistet. Die Polymere wurden von KRISTIAN LUNGFIEL, LEA BOHRA, FLORIAN KÄFER oder TOBIAS WEIMER hergestellt.

Tabelle 27: Übersicht über die verwendeten Grundmaterialien

<b>Bezeichnung</b>	<b>Typ</b>	<b>Partikeleigenschaften:</b>	
KFP20130826_11	PS/DVB	Durchmesser:	4,2 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	-
KFP-2013-10	PS/DVB	Durchmesser:	4,1 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	-
KLP-169	PS/DVB	Durchmesser:	5,2 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	-
KLP-171	PS/DVB	Durchmesser:	4,3 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	-
KP20131211_03	PS/DVB	Durchmesser:	4,2 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	-
LMP-001	PS/DVB	Durchmesser:	4,17 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	-
LMP-002	PS/DVB	Durchmesser:	4,06 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	-
LMP-003	PS/DVB	Durchmesser:	3,87 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	-
LMP-004	PS/DVB	Durchmesser:	4,23 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	-
LMP-005	PS/DVB	Durchmesser:	4,21 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	-
LMP-006	PS/DVB	Durchmesser:	4,33 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	-
LMP-011	PS/DVB	Durchmesser:	4,46 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	-
LMP-012	PS/DVB	Durchmesser:	4,46 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	-



<b>Bezeichnung</b>	<b>Typ</b>	<b>Partikeleigenschaften:</b>	
LMP-019	PS/DVB	Durchmesser:	4,34 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	
LMP-020	PS/DVB	Durchmesser:	4,36 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	
LMP-027	PS/DVB	Durchmesser:	4,33 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	
LMP-028	PS/DVB	Durchmesser:	4,64 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	
LMP-029	PS/DVB	Durchmesser:	4,40 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	
LMP-030	PS/DVB	Durchmesser:	4,40 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	
LMP-031	PS/DVB	Durchmesser:	4,40 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	
LMP-032	PS/DVB	Durchmesser:	4,51 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	
LMP-038	PS/DVB	Durchmesser:	4,39 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	1200 $\text{m}^2/\text{g}$
LMP-044	PS/DVB	Durchmesser:	4,42 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	
LMP-061	PS/DVB-VBC	Durchmesser:	4,63 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	
		Chlorgehalt:	115 $\mu\text{mol}/\text{g}$
LMP-063	PS/DVB	Durchmesser:	4,41 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	
LMP-075	PS/DVB	Durchmesser:	4,26 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	
LMP-087	PS/DVB-VBC	Durchmesser:	4,24 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	
		Chlorgehalt:	250 $\mu\text{mol}/\text{g}$
LMP-088	PS/DVB-VBC	Durchmesser:	4,33 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	
		Chlorgehalt:	433 $\mu\text{mol}/\text{g}$
LMP-089	PS/DVB	Durchmesser:	4,12 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	
LMP-099	PS/DVB	Durchmesser:	4,25 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	
LMP-103	PS/DVB	Durchmesser:	4,28 $\mu\text{m}$
		Spez. Oberfläche:	

---

<b>Bezeichnung</b>	<b>Typ</b>	<b>Partikeleigenschaften:</b>	
LMP-104	PS/DVB	Durchmesser:	
		Spez. Oberfläche:	
TW008	PS/DVB	Durchmesser:	4,2 µm
		Spez. Oberfläche:	-
TW009	PS/DVB	Durchmesser:	4,2 µm
		Spez. Oberfläche:	-
TW010	PS/DVB	Durchmesser:	4,2 µm
		Spez. Oberfläche:	-

---

## Literaturverzeichnis

- [1] H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman, *Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection*, Analytical Chemistry, **1975**, *47*, 1801-1809.
- [2] D. T. Gjerde, J. S. Fritz, *Effect of capacity on the behaviour of anion-exchange resins*, Journal of Chromatography A, **1979**, *176*, 199–206.
- [3] D. T. Gjerde, J. S. Fritz, G. Schmuckler, *Anion chromatography with low-conductivity eluents*, Journal of Chromatography A, **1979**, *186*, 509–519.
- [4] D. T. Gjerde, J. S. Fritz, *Chromatographic separation of metal ions on macroreticular anion-exchange resins of a low capacity*, Journal of Chromatography A, **1980**, *188*, 391–399.
- [5] D. Jensen, *Grundlagen der Ionenchromatographie Modernste Trenntechnik*, Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich, **2013**.
- [6] Beuth, *Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie, ISO 10304-1:2007*, **2009**, Beuth, Berlin.
- [7] Beuth, *Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der gelösten Kationen  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  und  $Ba^{2+}$  mittels Ionenchromatographie - Verfahren für Wasser und Abwasser, ISO 14911:1998*, **1999**, Beuth, Berlin.
- [8] Beuth, *Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelöstem Bromat - Verfahren mittels Ionenchromatographie, ISO 15061:2001-12*, **2001**, Beuth, Berlin.
- [9] J. M. Lorrain, C. R. Fortune, B. Dellinger, *Sampling and ion chromatographic determination of formaldehyde and acetaldehyde*, Analytical Chemistry, **2002**, *53*, 1302-1305.
- [10] J. Weiß, *Handbook of ion chromatography*, Wiley-VCH, Weinheim, **2016**.
- [11] A. V. Zatirakha, A. D. Smolenkov, O. A. Shpigun, *Preparation and chromatographic performance of polymer-based anion exchangers for ion chromatography: A review*, Analytica Chimica Acta, **2016**, *904*, 33–50.
- [12] J. Weiß, *Ionenchromatographie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

- 
- [13] C. Corradini, D. Corradini, C. G. Huber, G. K. Bonn, *Synthesis of a polymeric-based stationary phase for carbohydrate separation by high-pH anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection*, *Journal of Chromatography A*, **1994**, 685, 213–220.
- [14] D. Guo, C. Lou, P. Zhang, J. Zhang, N. Wang, S. Wu, Y. Zhu, *Polystyrene-divinylbenzene-glycidyl methacrylate stationary phase grafted with poly (amidoamine) dendrimers for ion chromatography*, *Journal of Chromatography A*, **2016**, 1456, 113–122.
- [15] J. R. Stillian, C. A. Pohl, *New latex-bonded pellicular anion exchangers with multi-phase selectivity for high-performance chromatographic separations*, *Journal of Chromatography A*, **1990**, 499, 249–266.
- [16] M. P. Raskop, A. Grimm, A. Seubert, *Polystyrene immobilized ionenes as novel stationary phase for ion chromatography*, *Microchimica Acta*, **2007**, 158, 85-94.
- [17] M. Raskop, *Neue stationäre Phasen zum Einsatz in der Ionenchromatographie*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2005**.
- [18] V. Theis, *Herstellung und Charakterisierung pfpolymerisierter Anionenaustauscher für die Ionenaustauschchromatographie*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [19] A. Beermann, *Mechanistische Untersuchungen zur radikalischen Polymerisation von Ionomeren an hochquervernetztem PS/DVB*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2010**.
- [20] A. Kaltz, *Untersuchungen zur Reaktionsführung in der Pfpolymerisation ionischer Monomere mit Betrachtung der Polarität und Porosität des Grundmaterials*, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2013**.
- [21] M. Hessel, *Einsatz hydrophober Radikalstarter in der pfpolymerisation ionischer Monomere*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [22] M. S. Tswett, *Physikalisch-Chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorption.*, *Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft*, **1906**, 316–326.
-

- [23] A. J. P. Martin, R. L. M. Synge, *A new form of chromatogram employing two liquid phases*, *Biochemical Journal*, **1941**, 35, 1358–1368.
- [24] A. T. James, A. J. P. Martin, *Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid*, *Biochemical Journal*, **1952**, 1952, 679–690.
- [25] K. Cammann, *Instrumentelle analytische Chemie Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*, Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **2001**.
- [26] J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg, *Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography*, *Chemical Engineering Science*, **1956**, 5, 271–289.
- [27] D. T. Gjerde, G. Schmuckler, J. S. Fritz, *Anion Chromatography with low-conductivity eluents. II*, *Journal of Chromatography A*, **1980**, 187, 35–45.
- [28] D. T. Gjerde, *Principles of Detection in Single-Column Ion Chromatography*, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **1986**, 27, 289–304.
- [29] M. J. van Os, J. Slanina, C. L. de Ligny, W. E. Hammers, J. Agterdenbos, *Determination of traces of inorganic anions by means of high-performance liquid chromatography on zipaxsax columns*, *Analytica Chimica Acta*, **1982**, 144, 73–82.
- [30] P. R. Haddad, C. E. Cowie, *Computer-assisted optimization of eluent concentration and pH in ion chromatography*, *Journal of Chromatography A*, **1984**, 303, 321–330.
- [31] A. Jardy, M. Caude, A. Diop, C. Curvale, R. Rosset, *Single-column anion chromatography with indirect uv detection using pyromellitate buffers as eluents*, *Journal of Chromatography A*, **1988**, 439, 137–149.
- [32] C. Mongay, C. Olmos, A. Pastor, *Prediction of inorganic and organic ion behaviour with polyvalent eluents in ion chromatography*, *Journal of Chromatography A*, **1994**, 683, 355–365.

- 
- [33] G. M. Sergeev, V. P. Sergeeva, E. V. Elipasheva, T. V. Maksimova, P. N. Kulikov, *Anion exchange selectivity*, Russian Journal of Applied Chemistry, **2012**, *85*, 352–358.
- [34] C. Liang, C. A. Lucy, *Characterization of ion chromatography columns based on hydrophobicity and hydroxide eluent strength*, Journal of Chromatography A, **2010**, *1217*, 8154–8160.
- [35] M. Bruzzoniti, E. Mentasti, C. Pohl, J. Riviello, C. Sarzanini, *Effect of ion-exchange site and eluent modifiers on the anion-exchange of carboxylic acids*, Journal of Chromatography A, **2001**, *925*, 99–108.
- [36] B. L. Schottel, H. T. Chifotides, K. R. Dunbar, *Anion- $\pi$  interactions*, Chemical Society reviews, **2008**, *37*, 68–83.
- [37] O. I. Shchukina, A. V. Zatirakha, A. S. Uzhel, A. D. Smolenkov, O. A. Shpigun, *Novel polymer-based anion-exchangers with covalently-bonded functional layers of quaternized polyethyleneimine for ion chromatography*, Analytica Chimica Acta, **2017**, *964*, 187–194.
- [38] D. W. Smith, *Ionic hydration enthalpies*, J. Chem. Educ., **1977**, *54*, 540.
- [39] Y. Marcus, A. Loewenschuss, *Chapter 4. Standard entropies of hydration of ions*, Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry), **1984**, *81*, 81.
- [40] M. Li, B. Zhuang, Y. Lu, Z.-G. Wang, L. An, *Accurate Determination of Ion Polarizabilities in Aqueous Solutions*, The journal of physical chemistry. B, **2017**, *121*, 6416–6424.
- [41] C. Pohl, *Recent Developments in Ion-Exchange Columns for Ion Chromatography*, LC-GC, **2013**, 16–22.
- [42] A. J. Signes-Pastor, M. Carey, J. Vioque, E. M. Navarrete-Muñoz, C. Rodríguez-Dehli, A. Tardón, M. Begoña-Zubero, L. Santa-Marina, M. Vrijheid, M. Casas et al., *Urinary Arsenic Speciation in Children and Pregnant Women from Spain*, Exposure and Health, **2016**.

- [43] C. Winter, A. Seubert, *Usability of online-coupling ion exchange chromatography ICP-AES/MS for the determination of trivalent metal complex species under acidic conditions*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **2016**, *31*, 1262–1268.
- [44] P. R. Haddad, P. N. Nesterenko, W. Buchberger, *Recent developments and emerging directions in ion chromatography*, Journal of Chromatography A, **2008**, *1184*, 456–473.
- [45] C. A. Lucy, M. F. Wahab, *Advances in High-Speed and High-Resolution Ion Chromatography*, LC-GC, **2013**, *2013*, 38–42.
- [46] S. Bocian, S. Studzińska, B. Buszewski, *Functionalized anion exchange stationary phase for separation of anionic compounds*, Talanta, **2014**, *127*, 133–139.
- [47] I. Sowa, R. Kocjan, M. Wójciak-Kosior, R. Swieboda, D. Zajdel, M. Hajnos, *Physicochemical properties of silica gel coated with a thin layer of polyaniline (PANI) and its application in non-suppressed ion chromatography*, Talanta, **2013**, *115*, 451–456.
- [48] P. R. Haddad, P. E. Jackson, *Ion chromatography Principles and applications*, Elsevier; Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier Science Pub. Co, Amsterdam, Netherlands, New York, New York, NY, USA, **1990**.
- [49] E. Sugrue, P. Nesterenko, B. Paull, *Iminodiacetic acid functionalised monolithic silica chelating ion exchanger for rapid determination of alkaline earth metal ions in high ionic strength samples*, The Analyst, **2003**, *128*, 417–420.
- [50] E. Sugrue, P. Nesterenko, B. Paull, *Ion exchange properties of monolithic and particle type iminodiacetic acid modified silica*, Journal of Separation Science, **2004**, *27*, 921–930.
- [51] E. Sugrue, P. N. Nesterenko, B. Paull, *Fast ion chromatography of inorganic anions and cations on a lysine bonded porous silica monolith*, Journal of Chromatography A, **2005**, *1075*, 167–175.

- 
- [52] A. N. Tasfiyati, E. D. Iftitah, S. P. Sakti, A. Sabarudin, *Evaluation of glycidyl methacrylate-based monolith functionalized with weak anion exchange moiety inside 0.5 mm i.d. column for liquid chromatographic separation of DNA*, Analytical Chemistry Research, **2016**, 7, 9–16.
- [53] A. Rahayu, L. W. Lim, T. Takeuchi, *Polymer monolithic methacrylate base modified with tosylated-polyethylene glycol monomethyl ether as a stationary phase for capillary liquid chromatography*, Talanta, **2015**, 134, 232–238.
- [54] S. H. Lubbad, *Wide-Bore Columns of Poly(Glycidyl Methacrylate-Co-Divinylbenzene)-Based Monolithic Beds for Reversed-Phase and Anion-Exchange Chromatographic Separation of Biomolecules*, Journal of chromatographic science, **2016**.
- [55] J. Li, Y. Zhu, *Prepared polymethacrylate-based monoliths for the separation of cations by non-suppressed capillary ion chromatography*, Journal of chromatographic science, **2014**, 52, 442–446.
- [56] C. Kip, D. Erkakan, A. Gokaltun, B. Celebi, A. Tuncel, *Synthesis of a reactive polymethacrylate capillary monolith and its use as a starting material for the preparation of a stationary phase for hydrophilic interaction chromatography*, Journal of Chromatography A, **2015**, 1396, 86–97.
- [57] M. Jackowska, S. Bocian, P. Kosobucki, B. Buszewski, *Polymeric Functionalized Stationary Phase for Separation of Ionic Compounds by IC*, Chromatographia, **2010**, 72, 611–616.
- [58] L. Sonnenschein, A. Seubert, *Separation of inorganic anions using a series of sulfobetaine exchangers*, Journal of Chromatography A, **2011**, 1218, 1185–1194.
- [59] A. V. Zatirakha, A. D. Smolenkov, A. V. Pirogov, P. N. Nesterenko, O. A. Shpigun, *Preparation and characterisation of anion exchangers with dihydroxy-containing alkyl substitutes in the quaternary ammonium functional groups*, Journal of Chromatography A, **2014**, 1323, 104–114.
-



- 
- [60] A. S. Uzhel, A. V. Zatirakha, K. N. Smirnov, A. D. Smolenkov, O. A. Shpigun, *Anion exchangers with negatively charged functionalities in hyperbranched ion-exchange layers for ion chromatography*, Journal of Chromatography A, **2017**, 1482, 57–64.
- [61] L. Wang, F. Li, M. Yao, T. Qiu, W. Jiang, L.-J. Fan, *Atom transfer radical polymerization of glycidyl methacrylate followed by amination on the surface of monodispersed highly crosslinked polymer microspheres and the study of cation adsorption*, Reactive and Functional Polymers, **2014**, 82, 66–71.
- [62] J. Liu, Y. Wang, H. Cheng, N. Wang, S. Wu, P. Zhang, Y. Zhu, *High-capacity anion exchangers based on poly (glycidylmethacrylate-divinylbenzene) microspheres for ion chromatography*, Talanta, **2016**, 159, 272–279.
- [63] L. Gao, C.-Y. V. Li, K.-Y. Chan, Z.-N. Chen, *Metal-organic framework threaded with aminated polymer formed in situ for fast and reversible ion exchange*, Journal of the American Chemical Society, **2014**, 136, 7209–7212.
- [64] X. Zhao, X. Bu, T. Wu, S.-T. Zheng, Le Wang, P. Feng, *Selective anion exchange with nanogated isoreticular positive metal-organic frameworks*, Nature communications, **2013**, 4, 2344.
- [65] Y. Xia, Y. Liu, Y. Zuo, *Preparation and Preliminary Evaluation of an Agglomerated Zirconia Based Anion Exchange Packing for Ion Chromatography*, Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, **2009**, 27, 2495–2505.
- [66] W. Buchberger, K. Winsauer, *Alumina as stationary phase for ion chromatography and column-coupling techniques*, Journal of Chromatography A, **1989**, 482, 401–406.
- [67] Q. Zhao, S. Wu, P. Zhang, Y. Zhu, *Hydrothermal carbonaceous sphere based stationary phase for anion exchange chromatography*, Talanta, **2017**, 163, 24–30.
- [68] L. M. Warth, R. S. Cooper, J. S. Fritz, *Low-capacity quaternary phosphonium resins for anion chromatography*, Journal of Chromatography A, **1989**, 479, 401–409.
-

- 
- [69] R. E. Barron, J. S. Fritz, *Effect of functional group structure and exchange capacity on the selectivity of anion exchangers for divalent anions*, Journal of Chromatography A, **1984**, 316, 201–210.
- [70] R. E. Barron, J. S. Fritz, *Effect of functional group structure on the selectivity of low-capacity anion exchangers for monovalent anions*, Journal of Chromatography A, **1984**, 284, 13–25.
- [71] R. E. Barron, *An investigation of the preparation and use of low-capacity anion exchangers in single-column ion chromatography*, Dissertation, Iowa State University, **1983**.
- [72] R. W. Slingsby, C. A. Pohl, *Anion-exchange selectivity in latex-based columns for ion chromatography*, Journal of Chromatography A, **1988**, 458, 241–253.
- [73] C. Corradini, D. Corradini, C. G. Huber, G. K. Bonn, *High-performance anion-exchange chromatography of carbohydrates using a new resin and pulsed amperometric detection*, Chromatographia, **1995**, 41, 511–515.
- [74] G. Schminke, A. Seubert, *Simultaneous determination of inorganic disinfection by-products and the seven standard anions by ion chromatography*, Journal of Chromatography A, **2000**, 890, 295–301.
- [75] L. M. Warth, J. S. Fritz, *Effect of Length of Alkyl Linkage on Selectivity of Anion-Exchange Resins*, Journal of chromatographic science, **1988**, 26, 630–635.
- [76] M. Nowak, A. Seubert, *Spacer-modified stationary phases for anion chromatography*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, **2000**, 366, 341–345.
- [77] M. Nowak, A. Seubert, *Application of experimental design for the characterisation of a novel elution system for high-capacity anion chromatography with suppressed conductivity detection*, Journal of Chromatography A, **1999**, 855, 91–109.
- [78] O. I. Shchukina, A. V. Zatirakha, A. D. Smolenkov, P. N. Nesterenko, O. A. Shpigun, *Anion exchangers with branched functional ion exchange layers of different hydrophilicity for ion chromatography*, Journal of Chromatography A, **2015**, 1408, 78–86.
-

- [79] O. V. Krokhin, A. D. Smolenkov, N. V. Svintsova, O. N. Obrezkov, O. A. Shpigun, *Modified silica as a stationary phase for ion chromatography*, Journal of Chromatography A, **1995**, 706, 93–98.
- [80] Thermo Fisher, *Specification Sheet: IonPac AS11 and AS11-HC Anion-Exchange Columns*, **2012**.
- [81] C. Pohl, C. Saini, *New developments in the preparation of anion exchange media based on hyperbranched condensation polymers*, Journal of Chromatography A, **2008**, 1213, 37–44.
- [82] C. A. Pohl, C. Saini, US 7291395 B2, **18.02.2004**.
- [83] C. A. Pohl, K. Srinivasan, S. Bhardwaj, WO 2012125493 A1, **11.03.2011**.
- [84] E. Köhler, *Neue stationäre Phasen für die Ionenchromatographie auf Basis-schichtstrukturartiger Ionene*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2017**.
- [85] M. Jackowska, S. Bocian, B. Buszewski, *Dendrimer modified silica gel for anion exchange chromatography: synthesis, characterization and application*, The Analyst, **2012**, 137, 4610–4617.
- [86] Z. Huang, H. Wu, F. Wang, W. Yan, W. Guo, Y. Zhu, *Polystyrene-divinylbenzene stationary phases agglomerated with quaternized multi-walled carbon nanotubes for anion exchange chromatography*, Journal of Chromatography A, **2013**, 1294, 152–156.
- [87] P. Kuban, P. K. Dasgupta, C. A. Pohl, *Open tubular anion exchange chromatography. Controlled layered architecture of stationary phase by successive condensation polymerization*, Analytical Chemistry, **2007**, 79, 5462–5467.
- [88] J. S. Tripp, Laufende Promotionsarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2017**.
- [89] Thermo Fisher, *Specification Sheet: IonPac AS15 Anion Exchange Column*, **2011**.
- [90] H. Wang, X. Dong, M. Yang, *Development of separation materials using controlled/living radical polymerization*, Trends in Analytical Chemistry, **2012**, 31, 96–108.

- 
- [91] Thermo Fisher, *Specification Sheet: IonPac AS14 Anion Exchange Column*, **2011**.
- [92] A. Beermann, *Mechanistische Untersuchungen zur radikalischen Polymerisation von Ionomeren an hochquervernetztem PS/DVB*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2010**.
- [93] J. Ugelstad, *You have full text access to this content Swelling capacity of aqueous dispersions of oligomer and polymer substances and mixtures thereof*, *Die Makromolekulare Chemie*, **1978**, 179, 815–817.
- [94] J. Ugelstad, EP 0010986 A1 19800514 (EN), **1980**.
- [95] J. Ugelstad, L. Söderberg, A. Berge, J. Bergström, *Monodisperse polymer particles — a step forward for chromatography*, *Nature*, **1983**, 303, 95–96.
- [96] S. Reich, *Einsatz der Fällungspolymerisation zur Synthese von PS/DVB-Copolymeren für die Chromatographie*, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2014**.
- [97] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, Wiley-VCH, New York, **2003**.
- [98] A. Rieß, *Entwicklung stationärer Phasen für die Kationenchromatographie zur Analyse mono- und divalenter Kationen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2009**.
- [99] V. Theis, *Synthese und Charakterisierung von chiralen stationären Phasen für die Ionenaustauschchromatographie*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2006**.
- [100] M. Hessel, *Unveröffentlichte Arbeiten*, **2011**.
- [101] P. Schröder, Bachelorarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2013**.
- [102] *MagIC Net 3.0*, Metrohm AG, **2013**.
- [103] *ChemBioDraw Ultra 14.0*, CambridgeSoft Corporation, PerkinElmer, **2014**.
-

- [104] Neubert Glas, *Überdruck-/ Rückschlagventil federbelastet ; nach Stutz*, URL: [https://www.neubert-glas.de/laborglas/onlineshop/i\\_big-ueberdru\\_1274181006215-393x531/federbelastet-nach-Stutz.jpg](https://www.neubert-glas.de/laborglas/onlineshop/i_big-ueberdru_1274181006215-393x531/federbelastet-nach-Stutz.jpg), Zuletzt geprüft: 02.09.2015.
- [105] J. Tripp, *Einfluss der funktionellen Gruppe auf die Selektivität pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2014**.
- [106] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, *GESTIS-Stoffdatenbank*, URL: <http://gestis.itrust.de>, Zuletzt geprüft: 17.01.2017.
- [107] S. Alexander, *Adsorption of chain molecules with a polar head a scaling description*, Journal de Physique, **1977**, 38, 983–987.
- [108] P. G. de Gennes, *Scaling theory of polymer adsorption*, Journal de Physique, **1976**, 37, 1445–1452.
- [109] P. G. de Gennes, *Conformations of Polymers Attached to an Interface*, Macromolecules, **1980**, 13, 1069–1075.
- [110] W. J. Brittain, S. Minko, *A structural definition of polymer brushes*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **2007**, 45, 3505–3512.
- [111] F. Zhou, W. Shu, M. E. Welland, W. T. S. Huck, *Highly reversible and multi-stage cantilever actuation driven by polyelectrolyte brushes*, Journal of the American Chemical Society, **2006**, 128, 5326–5327.
- [112] J. Yu, J. Mao, G. Yuan, S. Satija, Z. Jiang, W. Chen, M. Tirrell, *Structure of Polyelectrolyte Brushes in the Presence of Multivalent Counterions*, Macromolecules, **2016**, 49, 5609–5617.
- [113] A. D. Mohanty, C. Bae, *Mechanistic analysis of ammonium cation stability for alkaline exchange membrane fuel cells*, Journal of Materials Chemistry, **2014**, 2, 17314–17320.
- [114] M. A. Gelman, B. Weisblum, D. M. Lynn, S. H. Gellman, *Biocidal activity of polystyrenes that are cationic by virtue of protonation*, Organic letters, **2004**, 6, 557–560.

- 
- [115] M. Bartholin, G. Boissier, J. Dubois, *Styrene-divinylbenzene copolymers, 3. Revisited IR analysis*, *Die Makromolekulare Chemie*, **1981**, *182*, 2075–2085.
- [116] W. E. Cass, *Products of the Reaction of Benzoyl Peroxide with Certain Ethers*, *Journal of the American Chemical Society*, **1947**, *69*, 500–503.
- [117] Y. Abe-Onishi, C. Yomota, N. Sugimoto, H. Kubota, K. Tanamoto, *Determination of benzoyl peroxide and benzoic acid in wheat flour by high-performance liquid chromatography and its identification by high-performance liquid chromatography–mass spectrometry*, *Journal of Chromatography A*, **2004**, *1040*, 209–214.
- [118] G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Selectivity of the reaction of free radicals with styrene*, *Macromolecules*, **1982**, *15*, 909–914.
- [119] G. Moad, D. H. Solomon, S. R. Johns, R. I. Willing, *Fate of the initiator in the azobisisobutyronitrile-initiated polymerization of styrene*, *Macromolecules*, **1984**, *17*, 1094–1099.
- [120] M. N. Das, *Rapid Estimation of Ethylenes with Mercuric Acetate by Nonaqueous Titration*, *Analytical Chemistry*, **1954**, *26*, 1086–1087.
- [121] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2002**.
- [122] T. Okada, M. Harada, T. Ohki, *Hydration of Ions in Confined Spaces and Ion Recognition Selectivity*, *Analytical Sciences*, **2009**, *25*, 167–175.
- [123] A. Yuchi, *Diverse Secondary Interactions between Ions Exchanged into the Resin Phase and Their Analytical Applications*, *Analytical Sciences*, **2014**, *30*, 51–57.
- [124] Y. Kazakevich, R. LoBrutto, F. Chan, T. Patel, *Interpretation of the excess adsorption isotherms of organic eluent components on the surface of reversed-phase adsorbents*, *Journal of Chromatography A*, **2001**, *913*, 75–87.
- [125] M. Tahan, N. Lender, A. Zilkha, *Synthesis and Polymerization of p -Vinyl- $\beta$ -Phenylethylamine*, *Israel Journal of Chemistry*, **1972**, *10*, 835–839.
-

- [126] S. W. Wright, L. D. McClure, *A convenient preparation of 4-Vinylphenylacetic acid and its methyl ester*, Organic Preparations and Procedures International, **1994**, 26, 602–605.
- [127] Verband der Lackindustrie e.V., *Richtlinie zur Bestimmung der Formaldehydkonzentration in wasserverdünnbaren Dispersionsfarben und verwandten Produkten*, URL: <http://www.wirsindfarbe.de/uploads/pdfs/VDLRL03-0597.pdf>, Zuletzt geprüft: 09.05.2016.
- [128] Y. Marcus, *Ionic radii in aqueous solutions*, Chemical Reviews, **1988**, 88, 1475-1498.

---



---

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Achim Kaltz  
Adresse: Ernst-Lemmer-Str. 101, 35041 Marburg  
Geburtsdatum: 15.01.1989  
Geburtsort: Euskirchen  
Familienstand: Verheiratet

## Schulbildung

1995 - 1999 Martinschule Euskirchen, Grundschule  
1999 - 2008 Gymnasium Marienschule Euskirchen  
14. Juni 2008 Allgemeine Hochschulreife

## Studium

2008 - 2011 Bachelor of Science Chemie, Universität Bremen  
06. September 2011 Bachelor of Science Chemie  
2011 - 2013 Master of Science Chemie, Philipps-Universität Marburg  
22. November 2013 Master of Science Chemie

## Berufstätigkeit

2014 - 2017 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Andreas Seubert

## Promotion

2014 - 2017 Promotionsthema: Herstellung pfropfpolymerisierter Ionenaustauscher mit Aufklärung des Reaktionsmechanismus, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Analytische Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Andreas Seubert

---