

**Ausschluß- und ionenchromatographische
Untersuchungen
zur Porenstruktur von PS/DVB-Copolymeren
als Trägermaterial für die Ionenchromatographie**

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte

Dissertation

von

Diplom-Chemiker

Rainer Füßler

geboren am 10. September 1970 in Karlsruhe

Kassel 2001

Referent: Prof. Dr. Andreas Seubert

Korreferent: Prof. Dr. Gerold Wunsch

Tag der Promoion: 12.07.2001

Datum der Veröffentlichung: 09/2001

Die vorliegende Dissertation wurde von Juni 1998 bis Juni 2001 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich zuerst Herrn Prof. Dr. Seubert für die Überlassung des Themas danken. Seine stetige Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie seine wissenschaftliche Anleitung haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Für die Übernahme des Korreferats danke ich Herrn Prof. Dr. Gerold Wünsch.

Für die finanzielle und materielle Unterstützung dieser Arbeit danke ich der Metrohm AG, Herisau (CH).

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der Technischen Physik für die Anfertigung der REM-Aufnahmen, sowie den Mitarbeitern der Glastechnischen und der Mechanischen Uniwerkstatt für den zuverlässigen Service.

Bei meinen Arbeitskreiskolleginnen und -kollegen, insbesondere Ute, Birgit, Nicole, Sandra und Thomas möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Danke Martin, für deine Verbesserungsvorschläge und vielen Dank Judith, für deine Unterstützung.

Kurzzusammenfassung

Rainer Fäßler

Ausschluß- und ionenchromatographische Untersuchungen zur Porenstruktur von PS/DVB-Copolymeren als Trägermaterial für die Ionenchromatographie

Stichworte: Ionenchromatographie (IC), stationäre Phasen, Porengrößenverteilung (PSD), inverse Größenausschlußchromatographie (inverse AC)

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurden die Auswirkungen der Poreneigenschaften von Polystyrol/Divinylbenzol-Trägermaterialien auf die Trenneigenschaften des Austauschermaterials in der Ionenchromatographie beleuchtet.

Mithilfe eines Zweischnitt Quellverfahrens wurden Polystyrol/Divinylbenzol-Harze im Größenbereich von 3 bis 4 μm hergestellt. Durch die systematische Variation der Verfahrensparameter Verdünnungszusammensetzung und Verdünnungs- bzw. Monomermenge konnten gezielt die Poreneigenschaften des Trägermaterials verändert werden.

Anschließend wurden die Harze mit einem standardisiertem Aminierungsverfahren zu Anionenaustauschern für die Ionenchromatographie umgesetzt.

Die Oberflächencharakterisierung der verschiedenen Packungsmaterialien erfolgte sowohl vor, als auch nach der Aminierung mittels inverser Ausschlußchromatographie.

Die Poreneigenschaften des Rohpolymers konnten danach mit denen des funktionalisierten Austauschermaterials verglichen werden. Unterschiedliche Kapazitäten und Trenneigenschaften in der IC ließen sich in Beziehung zur Porengrößenverteilung des Trägermaterials setzen.

Demnach begünstigt ein möglichst großes Porenvolumen und ein möglichst großer Anteil an Mesoporen an der Gesamtporenverteilung des Trägermaterials die Trenneffizienz des Austauschermaterials.

So bewirkt z.B. eine Erhöhung des Solvensanteils im Verdünnungsgemisch von 0 auf 100% v/v einen Anstieg des spezifischen Porenvolumens von 0,8 auf 1,1 ml/g. Dies hat wiederum im Falle des Chlorids z.B. eine Steigerung der Trenneffizienz von 1700 auf 27000 theoretischen Böden zur Folge.

Abstract

Rainer Fäßler

Characterisation of pore-size distribution of styrene-divinylbenzene copolymers as stationary phases for ion chromatography

Keywords: Ion chromatography (IC), stationary phases, pore size distribution (PSD), inverse size-exclusion chromatography (inverse SEC)

In this work the effects of pore characteristics of styrene-divinylbenzene copolymers on their chromatographic behaviour were studied.

By using a special two-step swelling method, styrene-divinylbenzene copolymers in the size range between 3 and 4 μm were synthesised. Selected parameters of the synthesis like diluent-mixture and the diluent-monomer ratio were systematically varied. In this way it was possible to create polymers with different pore characteristics.

Under standardised conditions the polymers were aminated to obtain anion exchange resins.

The pore-size-distribution of these different packing materials were measured by using the method of inverse SEC before and after the amination process.

The pore characteristics of the unfunctionalized polymers could then be compared to the functionalized beads. Differences in exchange capacity and different behaviour in ion chromatography could then be related to the PSD of the polymer beads.

It could be seen that best chromatographic efficiencies are reached by materials with a high pore volume and a huge share of mesopores.

For example, a rise of the solvent content in the diluent mixture from 0 to 100% v/v results in a rise of the specific pore volume from 0.8 to 1.1 ml/g. This effects the chromatographic efficiency for chloride for example in a remarkable way. The number of theoretical plates rises for this anion from 1700 to 27000.

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Grundlagen der Ionenchromatographie	4
2.1.1	Definition	4
2.1.2	Wichtige Kenngrößen.....	5
2.2	Stationäre Phasen der Ionenchromatographie	10
2.2.1	Prinzipieller Aufbau	10
2.2.2	Trägermaterialien aus synthetischen Polymeren	12
2.2.3	Eigenschaften von PS/DVB-Copolymeren in der IC	12
2.3	Porosität und Trennleistung	14
2.4	Synthese des Trägermaterials	19
2.4.1	Allgemeine Betrachtungen zur Polymerisation von Styrol und Methacrylaten	19
2.4.2	Emulsionspolymerisation	23
2.4.3	Polystyrol-Latex-Darstellung nach Goodwin	28
2.4.4	Das Ugelstad-Verfahren	34
2.4.5	Theoretische Hintergründe zum Ugelstad-Verfahren	35
2.4.6	Etablierung von Porosität	40
2.4.7	Funktionalisierung des Trägermaterials	47
2.5	Charakterisierung	51
2.5.1	IR-Spektroskopie von Polymeren	51
2.5.2	Klassische Porosimetrie	57
2.5.3	Ausschlußchromatographie (AC)	59
2.5.3.1	Grundlagen der AC	59
2.5.3.2	Inverse Ausschlußchromatographie	62
2.5.3.3	Praxis der inversen AC	63
2.5.3.4	Auswertung und Interpretation von Daten der inversen AC	64
3	Ergebnisse	70
3.1	Saat-Latex-Synthese	70
3.2	Synthese und IR-Spektroskopie an PS/DVB/Methacryl-Copolymeren	76
3.3	Systematische Synthese von PS/DVB-Copolymeren	85
3.3.1	Änderung der Verdünnerzusammensetzung – Verdünnerreihe	88
3.3.1.1	Synthese	88
3.3.1.2	Ausschlußchromatographische Untersuchungen	90
3.3.1.3	Ionenchromatographische Untersuchungen	95
3.3.1.4	Diskussion der Ergebnisse	101

3.3.2	Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil im Verdüner	103
3.3.2.1	Synthese	103
3.3.2.2	Ausschlußchromatographische Untersuchungen	104
3.3.2.3	Ionenchromatographische Untersuchungen	110
3.3.2.4	Diskussion der Ergebnisse	114
3.3.3	Monomerreihe bei 75% v/v Nonsolvensanteil im Verdüner	120
3.3.3.1	Synthese	120
3.3.3.2	Ausschlußchromatographische Untersuchungen	122
3.3.3.3	Ionenchromatographische Untersuchungen	127
3.3.3.4	Diskussion der Ergebnisse	130
3.3.4	Polymere mit erhöhtem Volumen der organischen Phase	132
3.3.4.1	Synthese	132
3.3.4.2	Ausschlußchromatographische Untersuchungen	134
3.3.4.3	Ionenchromatographische Untersuchungen	138
3.3.4.4	Diskussion der Ergebnisse	141
4	Zusammenfassung und Ausblick	142
5	Anhang	148
5.1	Verwendete Chemikalien	148
5.2	Verwendete Geräte	153
5.2.1	Synthesereaktor	153
5.2.2	Packapparatur	154
5.2.3	Inverse Ausschlußchromatographie	154
5.2.4	Ionenchromatographie	155
5.2.5	IR-Spektroskopie	156
5.3	Arbeitsvorschriften	157
5.3.1	Saat-Latex-Synthese	157
5.3.2	Ugelstad-Synthese: Prinzipielles Syntheseverfahren	158
5.3.3	Chloromethylierung	160
5.3.4	Aminierung	161
5.3.5	Sedimentation	161
5.3.6	Packen der Trennsäulen.....	162
5.3.7	Kapazitätsbestimmung des Austauschermaterials	163
6	Literaturverzeichnis	165

AC	Ausschlußchromatographie
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BET	Brunauer/Emmett/Teller (Adsorptionsisothermen zur Oberflächenbestimmung)
CMC	Critical Micelle Concentration (kritische Micellebildungskonzentration)
DRIFT	Diffuse Reflexions FT-IR
DVB	Divinylbenzol
EGDMA	Ethylenglycoldimethacrylat
EtOHMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GFC	Gelfiltration Chromatography (Molekularsiebchromatographie)
GMA	Glycidylmethacrylat
GPC	Gelpermeationschromatographie
HETP	Height Equivalent to a Theoretical Plate (Höhe eines theoretischen Bodens)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigchromatographie)
IC	Ionenchromatographie
ICE	Ion Chromatography Exclusion (Ionenausschlußchromatographie)
ICP-AES	Induktiv gekoppeltes Plasma-Atomemissionsspektrometrie
ICP-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma- Massenspektrometrie
ID	Innendurchmesser
IR	Infrarotspektroskopie
LC	Liquid Chromatography (Flüssigchromatographie)
M	molar
mob	mobil bzw. mobile Phase
MPIC	Mobile Phase Ion Chromatography (Ionenpaarchromatographie)
MS	Massenspektrometrie
p.a.	Zur Analyse
PEEK	Polyetheretherketon
PS	Polystyrol
PSD	Pore Size Distribution (Porengrößenverteilung)

PS/DVB	Polystyrol/Divinylbenzol
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur (= 25 °C)
SDS	Sodium Dodecylsulfate (Natriumdodecylsulfat)
SEC	Size Exclusion Chromatography (Größenausschlußchromatographie)
stat	stationär bzw. stationäre Phase
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett

1 Einleitung und Problemstellung

Für poröse Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymerpartikel im Mikrometermaßstab existieren zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten. Sie werden u.a. als Trägermaterial für Katalysatoren, in der Medizintechnik oder kombinatorischen Chemie und als stationäre Phase für die Ausschlußchromatographie eingesetzt.¹ Des Weiteren sind sie, aufgrund ihrer herausragenden pH- und Druckstabilität und ihrer guten Reaktivität gegenüber Sulfonierungs- und Chlorierungsreagenzien, sehr gut als Trägermaterial für die Ionenchromatographie (IC) geeignet.

Zur Durchführung hocheffizienter Trennungen sollte das Trägermaterial für die HPLC im Allgemeinen und somit auch für die IC im Speziellen folgende Anforderungen erfüllen.

Zum einen ist eine enge Partikelgrößenverteilung gefordert. Sie ermöglicht homogene Säulenpackungen, so daß der Rückstaudruck minimiert und ein einheitlicher Eluentenstrom erzeugt werden kann. Zum anderen sollte das Trägermaterial eine definierte Porenstruktur aufweisen. Denn in den Porenkanälen findet der diffusionskontrollierte Massentransfer zwischen mobiler und stationärer Phase statt, welcher letztendlich den chromatographischen Trennprozeß ermöglicht.²

Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb für die Synthese des Trägermaterials das Zweischnitt-Quellverfahren nach Ugelstad eingesetzt. Mit ihm ist es möglich poröse PS/DVB-Copolymerkörper mit einem Durchmesser von ca. 4 µm darzustellen, welche genau die oben genannten Anforderungen erfüllen. Andere gängige Synthesemöglichkeiten beruhen auf mehrstufigen Quellverfahren oder auf der Suspensionspolymerisation.

Alle Verfahren weisen im wesentlichen drei Variablen auf, die auf die Porosität einwirken: das Molekulargewicht des Saat-Latex, die Monomer- bzw. die Verdünnermenge und die Verdünnernzusammensetzung. Sie beschreibt ein Gemisch aus organischen Lösungsmitteln, bestehend aus einem Solvens- und einem Nonsolvensanteil für die Kettenmoleküle, die während der Polymerisation entstehen.

¹ Frechet, J.M.J. (1993) u. Ugelstad, J. (1985)

² Haddad, P.R. (1990) u. Revillon, A. (1994)

Über die Wirkungsweise dieser Variablen existieren je nach Syntheseverfahren verschiedene, sich zum Teil widersprechende Theorien.³ Speziell für das Zweischnitt-Quellverfahren liegen diesbezüglich noch keine schlüssigen Überlegungen vor. Ebenso wenig existieren genaue Vorstellungen über die Zusammenhänge zwischen der Porenstruktur des Trägermaterials und der chromatographischen Effizienz der Trennphase in der Ionenchromatographie.

Somit läßt sich für diese Arbeit folgendes Konzept formulieren.

Zunächst sollen mit Hilfe des Zweischnitt-Quellverfahrens PS/DVB-Copolymerkörper mit unterschiedlichen Porenstrukturen dargestellt werden. Dies sollte durch die systematische Änderung der Verfahrensparameter Monomer- bzw. Verdünnermenge und Verdünnerezusammensetzung möglich sein.

Anschließend soll das Trägermaterial mittels Rasterelektronenmikroskopie auf seine äußere Beschaffenheit hin untersucht werden. Die Charakterisierung der Porenstruktur erfolgt mit Hilfe der inversen Ausschlußchromatographie (AC). Gegenüber den klassischen Methoden zur Oberflächencharakterisierung wie BET und HG-Porosimetrie hat die inverse AC erstens einen beträchtlichen Kostenvorteil und zweitens handelt es sich hierbei um eine Methode, die es erlaubt, das Trägermaterial unter chromatographischen Bedingungen zu charakterisieren.

Auf diese Weise sollte es gelingen direkte Bezüge zwischen den Syntheseparametern des Zweischnitt-Quellverfahrens und der resultierenden Porenstruktur des Trägermaterials herzustellen.

Anschließend werden diese Polymere unter standardisierten Bedingungen zu Anionenaustauschern umgesetzt. Um zu prüfen inwieweit dieser Vorgang die Porenstruktur des Trägermaterials verändert, erfolgt danach eine erneute Charakterisierung mittels inverser AC.

Als nächstes soll die ionenchromatographische Charakterisierung dieser Materialien erfolgen. Hierzu werden die funktionalisierten Polymere in Trennsäulen gepackt und unter standardisierten Bedingungen in der IC getestet. Um den Funktionalisierungsgrad der Polymere festzustellen werden zusätzlich Kapazitätsbestimmungen durchgeführt.

³ Cheng, C.M. (1992), Hosoya, K. (1993), Sederel, W.L. (1973)

Mithilfe dieses Instrumentariums sollte es möglich sein, sowohl das Trägermaterial, als auch das fertige Austauschermaterial bezüglich der Porengrößenverteilung und des Porenvolumens zu charakterisieren. Zudem sollte es gelingen die Austauscherkapazitäten und die ionenchromatographischen Trenneigenschaften mit diesen Porencharakteristika in Beziehung zu setzen, um schließlich Zusammenhänge zwischen der Porenstruktur des Trägermaterials und der chromatographischen Effizienz der Trennphase in der Ionenchromatographie beschreiben zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zusätzlich als Teilaspekt Untersuchungen zur infrarotspektroskopischen Quantifizierung des Methacrylatanteils von Polystyrol/Divinylbenzol/Hydroxyethylmethacrylat-Copolymerpartikeln durchgeführt werden. Von Ihrem Einsatz als Trägermaterial in der Ionenchromatographie verspricht man sich ein hocheffizientes Trennverhalten gegenüber leicht polarisierbaren Anionen. Der Methacrylatanteil im Copolymer spielt hierbei eine entscheidende Rolle.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Ionenchromatographie

2.1.1 Definition

Ionenchromatographie ist die Bezeichnung für eine Trennmethode auf der Basis der Verteilung einer ionischen Spezies zwischen einer stationären u. einer mobilen Phase.

Die Ionenchromatographie wird zu den High Performance Liquid Chromatography (HPLC)-Verfahren gezählt. Je nach zugrundeliegendem Verteilungsmechanismus wird sie unterteilt in Ionenaustausch (IC = Ion Chromatography), Ionenausschluß (ICE = Ion Chromatography Exclusion) u. Ionenpaarbildung (MPIC = Mobile Phase Ion Chromatography). Für die Elution werden Elektrolyte verwendet, wobei die Retentionszeiten der einzelnen Ionen durch deren Affinitäten zur stationären Phase bestimmt werden.

Bei der Ionenaustausch-Chromatographie, im folgenden IC genannt, findet der Verteilungsprozeß der Analytionen zwischen den funktionellen Gruppen der stationären Phase und den Ionen der mobilen Phase statt. Der Austauschprozeß ist für jedes Ion durch ein entsprechendes Ionenaustauschgleichgewicht charakterisiert, das die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase bestimmt. Für die Anionenaustauschchromatographie gilt z.B.:



$$K_A = \frac{[\text{Harz} - \text{N}^+ \text{R}_3 \text{A}^-] \cdot [\text{E}^-]}{[\text{Harz} - \text{N}^+ \text{R}_3 \text{E}^-] \cdot [\text{A}^-]} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{stat}} \cdot [\text{E}^-]_{\text{mob}}}{[\text{E}^-]_{\text{stat}} \cdot [\text{A}^-]_{\text{mob}}} \quad (2.1-2)$$

wobei: A = Analytanion

E = Eluentanion

Die getrennten Ionen werden in der Regel durch Leitfähigkeitsmessung detektiert. Je nach zu detektierender Spezies kommen aber auch UV-Absorptions- bzw. Fluoreszenzmessung, die Amperometrie oder Kopplungen mit ICP-AES oder ICP-MS⁴ zum Einsatz.

Ziel dieses Kapitels ist es, die für das Verständnis dieser Arbeit bedeutenden Aspekte zu erläutern. Für darüber hinausgehende Informationen sei auf die Fachliteratur verwiesen.⁵

⁴ Seubert, A. (1994)

⁵ z.B. Haddad, P.R. (1990), Weiß, J.W. (1991) oder Snyder L.R. (1979)

2.1.2 Wichtige Kenngrößen

Retentionszeit und Peakbreite:

Anhand der folgenden Abbildung sollen die wichtigsten Kenngrößen eines Chromatogramms erklärt werden:

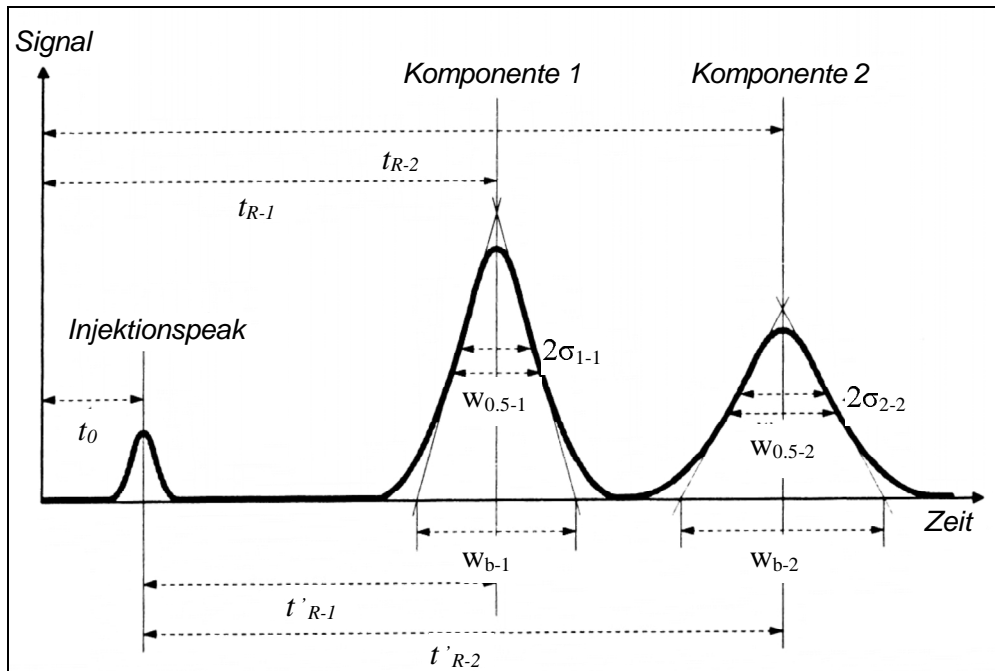


Abbildung 2.1-1
Kenngrößen eines Chromatogramms.⁶

wobei:

t_0	= Totzeit	= Durchlaufzeit der mobilen Phase durch das Trennsystem
t_R	= Retentionszeit	= Durchlaufzeit der Probenkomponenten durch das System
t'_R	= Nettoretentionszeit	= $t_R - t_0$
σ	= Standardabweichung	= Peakbreite in Höhe der Wendepunkte der Elutionsbande
$w_{0.5}$	= Peakhalbwidthsbreite	= Peakbreite in halber Höhe = $2,354 \sigma$
w_b	= Peakbasisbreite	= 4σ

Asymmetriefaktor T:

Elutionsbanden erreichen nur im Idealfall die Form einer symmetrischen Gauß-Verteilung. Abweichungen, auf Grund ungünstiger Systemparameter, werden als Tailing ($T > 0$), bzw. Fronting ($T < 0$) bezeichnet und können mit dem Asymmetriefaktor T beschrieben werden:

⁶ Schäfer, H. (1996)

$$T = \frac{b_{0,1}}{a_{0,1}} \quad (2.1-3)$$

wobei: $b_{0,1}$ = Distanz von der Peakfront bis zum Maximum, gemessen bei 10% der Peakhöhe

$a_{0,1}$ = Distanz vom Maximum bis zum Peakende, gemessen bei 10% der Peakhöhe

Grundsätzlich gilt, daß gute stationäre Phasen durch Peaksymmetriewerte nahe $T=1$ gekennzeichnet sind. Bei Asymmetriefaktoren $T>3$ ist eine fehlerfreie Auswertung der Peakfläche nicht mehr möglich.

Kapazitätsfaktor k' :

Die Retentionszeit ist eine charakteristische Größe für eine bestimmte Substanz, gültig für das jeweils eingesetzte Trennsystem. Aussagekräftiger ist der k' -Wert, denn er ist unabhängig von Systemeigenschaften, wie Trennsäule, mobile Phase, Temperatur, usw. :

$$k' = \frac{t'_R}{t_0} = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{t_R}{t_0} - 1 \quad (2.1-4)$$

k' kann auch, wie in Gleichung 2.1-5 als Produkt aus dem Verteilungskoeffizienten D und dem Phasenvolumenverhältnis $V_{\text{stat}}/V_{\text{mob}}$ formuliert werden:

$$k' = D \cdot \frac{V_{\text{stat}}}{V_{\text{mob}}} \quad (2.1-5)$$

Anhand k' kann man ablesen, wieviel länger sich eine Substanz an der stationären Phase aufhält als im Eluenten. Bei zu kleinen Kapazitätsfaktor eluiert eine Substanz nahe der Totzeit t_0 , was eine unzureichende Trennung bedeutet. Zu große k' -Werte werden ebensowenig angestrebt, denn zu lange Verweilzeiten im chromatographischen System bedeuten gleichzeitig unerwünschte Peakverbreiterungen. Für optimale Trennungen werden in der Praxis Kapazitätsfaktoren zwischen 1 und 5 gefordert.

Selektivität α :

Die Selektivität ist ein Maß für die Trennleistung eines chromatographischen Systems:

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} \quad \text{für } k'_2 > k'_1 \quad (2.1-6)$$

Da die Selektivität aus dem Verhältnis der Kapazitätsfaktoren zweier aufeinanderfolgender Substanzen gebildet wird, wird sie auch als relative Retention bezeichnet. Zwei Substanzen werden dann ausreichend getrennt, wenn sie sich in ihren Kapazitätsfaktoren hinreichend unterscheiden. Bei $\alpha = 1$ erfolgt keine Trennung, sondern Koelution der Analyten. Optimale Trennungen erhält man für Selektivitätskoeffizienten um 1,5. Größere Werte bedeuten gleichzeitig eine längere Analysendauer.

Auflösung R:

Die Auflösung R (engl.: Resolution), ist ein Maß für die Güte einer erfolgten Trennung:

$$R = \frac{2 \cdot (t_{R-2} - t_{R-1})}{w_{b-1} + w_{b-2}} = \frac{1.198 \cdot (t_{R-2} - t_{r-1})}{w_{0,5-1} + w_{0,5-2}} \quad (2.1-7)$$

Bei idealen Peaksymmetrien können zwei Substanzen noch als getrennt wahrgenommen werden, wenn die Auflösung mindestens $R = 0,5$ beträgt. Für quantitative Analysen sind R-Werte zwischen 1,2 und 1,5 erstrebenswert. Größere Auflösungen sind nicht erwünscht, denn sie bedeuten längere Trennzeiten.

Die Auflösung ist mit den drei Variablen Kapazitätsfaktor k' , Selektivitätskoeffizient α und theoretischer Bodenzahl N über folgende Beziehung verknüpft:

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k_2^i}{1 + k_2^i} \quad (2.1-8)$$

Bei unbefriedigenden Auflösungen gestatten diese drei Variablen somit eine Optimierung des Trennsystems. Alle drei Variablen werden maßgeblich durch die Zusammensetzung des Eluenten, insbesondere seiner Ionenstärke, und der verwendeten Trennsäule beeinflusst. Bei der Wahl des Eluenten ist man häufig durch die Kapazität der Säule (s. Kap. 2.2) und durch den Detektor eingeschränkt. Man kann daher sagen, daß die Auflösung und somit die Güte einer Trennung zum größten Teil durch die Trennsäule, und somit letztendlich durch die Qualität der stationären Phase bestimmt wird.

Bodenzahl N, Trennstufenhöhe H:

Die Bodenzahl N beschreibt die Anzahl der theoretischen Gleichgewichtseinstellungen der Analytverteilung in der mobilen und stationären Phase im Verlauf eines Trennvorganges. Bei einem optimiertem Trennsystem, dient N als Maß für die Effizienz einer Trennsäule. Gute IC-Trennsäulen haben eine theoretische Bodenzahl von mehreren Tausend pro Meter Säulenlänge.

Bei Annahme einer Gauß'schen Peakform läßt sich N wie folgt berechnen:

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2 = 5,54 \cdot \left(\frac{t_R}{w_{0,5}} \right)^2 = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{w_b} \right)^2 \quad (2.1-9)$$

Der Abstand zweier theoretischer Böden wird als Trennstufenhöhe H bezeichnet. Je kleiner H ist, um so effizienter verläuft die chromatographische Trennung.

Van-Deemter-Gleichung:

Die Systemparameter, die bei Raumtemperatur auf die Trennstufenhöhe H einwirken sind in der sog. Van-Deemter-Gleichung zusammengefaßt:

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad /m \quad (2.1-10)$$

Die differenzierte Form für die HPLC lautet⁷:

$$H = \frac{1}{\frac{1}{A} + \frac{1}{C_{mob} \cdot u}} + \frac{B}{u} + C_{mob} \cdot \sqrt{u} + C_{stat} \cdot u \quad (2.1-11)$$

wobei: u = lineare Strömungsgeschwindigkeit des Eluenten in cm/min

A = Streu-Diffusion oder Eddy-Diffusion

= $2\lambda \cdot d_p$ wobei λ = statistische Unregelmäßigkeiten der Säulenpackung
 d_p = Partikeldurchmesser der Stationären Phase

B = Longitudinaldiffusion

= $2\gamma \cdot D_{mob}$ wobei γ = Labyrinthfaktor

D_{mob} = Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase

C_{mob} = Massenübergangsterm in die mobile Phase

= d_p^2 / D_{mob}

C_{stat} = Massenübergangsterm in die stationäre Phase

= $\varepsilon \cdot d_p^2 / D_{stat}$ wobei ε = Faktor, abhängig von der Eluentenfließgeschwindigkeit u

⁷ Schwedt, G. (1995)

Die Diffusionskoeffizienten und Massenübergangsterme beziehen sich jeweils auf den Analyten. Die Graphen der Van-Deemter-Gleichung sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

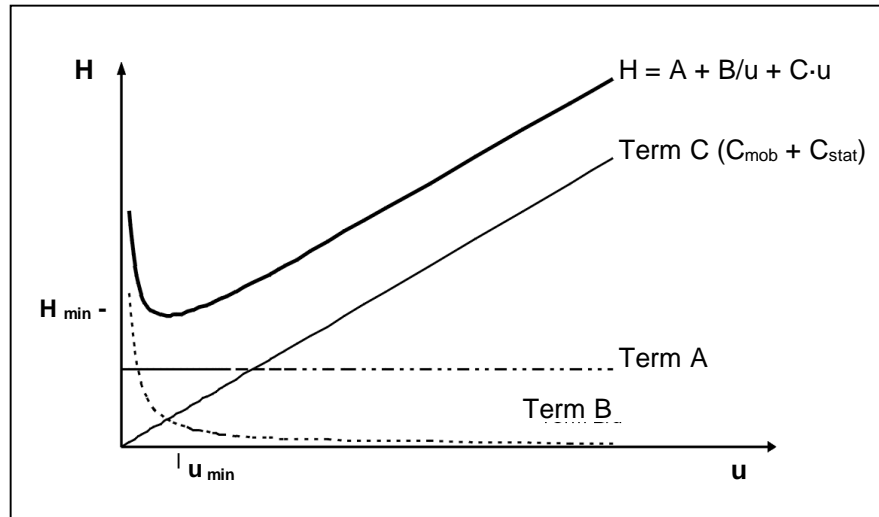


Abbildung 2.1-2

Die Van-Deemter-Kurve und ihre Einzelterme.⁸

Aus der Van-Deemter-Gleichung geht hervor, daß die Trennstufenhöhe, und somit die Effizienz einer chromatographischen Trennung, außer von der Eluentenfließgeschwindigkeit maßgeblich von der Güte der Säulenpackung und der Beschaffenheit der stationären Phase beeinflusst wird. Je einheitlicher die Größenverteilung der Packungspartikel und je homogener ihre Anordnung in der Säule ist, desto kleiner ist der Term A und somit auch die Trennstufenhöhe. Der Term B, die Längsdiffusion des Analyten in der mobile Phase, spielt in der HPLC eine untergeordnete Rolle. Für Packungspartikel $< 5 \mu\text{m}$, niedrige Flußraten oder für deutlich geringere Viskositäten der mobilen Phase, wie dies in der Gaschromatographie der Fall ist, gewinnt B an Bedeutung.

Der Term C beschreibt den Stoffaustausch zwischen mobiler und stationärer Phase und hat in der HPLC den größten Einfluß auf die Trennstufenhöhe. Er steigt mit zunehmender Fließgeschwindigkeit und wird maßgeblich durch die Porenstruktur des Packungsmaterials beeinflusst. Dieser Term der Van-Deemter-Gleichung wird im Rahmen von Kapitel 2.3 näher beleuchtet.

⁸ Schwedt, G. (1995)

2.2 Stationäre Phasen der Ionenchromatographie

2.2.1 Prinzipieller Aufbau

Stationäre Phasen für die Ionenchromatographie sind prinzipiell folgendermaßen aufgebaut:

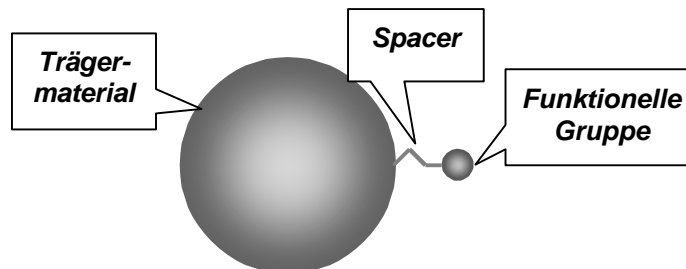


Abbildung 2.2-1

Schematischer Aufbau einer stationären Phase für die IC.

Bei dem Trägermaterial handelt es sich um chemisch inerte, druckstabile Teilchen in Kugelgestalt mit einem möglichst einheitlichen Durchmesser zwischen 4 und 20 μm . Die hierfür in der IC zum Einsatz kommenden Materialien kann man in drei Klassen unterteilen:

1. Trägermaterialien aus Silicagelen:

Sie werden entweder direkt eingesetzt oder sind mit einer zusätzlichen Polymerschicht überzogen.

2. Trägermaterialien aus organischen Substanzen:

Eingesetzt werden hier synthetische Polymere, Cellulose oder Dextrane. Synthetische Polymere stellen mit Abstand die wichtigste Gruppe der Trägermaterialien für die IC dar.

3. Trägermaterialien aus anorganischen Substanzen:

Hierzu zählen Zeolithe, Gläser, Metalloxide, Apatite oder Heteropolysäuren.

Materialien aus der Gruppe der anorganischen Trägermaterialien kommen nur für Spezialanwendungen zum Tragen und haben daher nur eine geringe analytische Bedeutung.

Über eine Ankergruppe, auch Spacer genannt, ist am Trägermaterial die Funktionelle Gruppe kovalent fixiert. Der Spacer besteht meist aus Kohlenwasserstoffketten, mit oder ohne polare Zusatzsubstituenten. Bei agglomerierten, auch pellikular genannten, Ionenaustauschern sind die funktionellen Gruppen auf kleinen Latexpartikeln, direkt, ohne Ankergruppen, auf dem Trägermaterial fixiert.

Die funktionelle Gruppe macht die stationäre Phase zum Anionen- oder Kationenaustauscher. Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung der gängigsten Austauschergruppen für die IC:

Tabelle 2.2-1

Funktionelle Gruppen gängiger stationäre Phasen für die IC.⁹

R = Polymergerüst mit etwaiger Spacergruppe.

Kationenaustauscher		Anionenaustauscher	
Klasse	Funktionelle Gruppe	Klasse	Funktionelle Gruppe
Sulfonsäure	$\text{R-SO}_3^- \text{H}^+$	Quartäre Amine	$\text{R-N(CH}_3)_3^+ \text{OH}^-$
Phosphonsäure	$\text{R-PO}_3\text{H}^- \text{H}^+$	Quartäre Amine	$\text{R-N(CH}_3)_2(\text{EtOH})^+ \text{OH}^-$
Carboxy-Gruppen	$\text{R-COO}^- \text{H}^+$	Tertiäre Amine	$\text{R-NH(CH}_3)_2^+ \text{OH}^-$
Hydroxy-Gruppen	$\text{R-O}^- \text{H}^+$	Sekundäre Amine	$\text{R-NH}_2(\text{CH}_3)^+ \text{OH}^-$
Arsensäure	$\text{R-AsO}_3\text{H}^- \text{H}^+$	Primäre Amine	$\text{R-NH}_3^+ \text{OH}^-$
Selensäure	$\text{R-SeO}_3^- \text{H}^+$		

Die Zahl der funktionellen Gruppen pro Gramm Trägermaterial entspricht der Kapazität Q der stationären Phase. Maßeinheit für die Kapazität ist mol/g. Typische Kapazitätswerte liegen für schwachkapazitive Austauschermaterialien bei 0,01-0,1 mmol/g und für hochkapazitive Austauschermaterialien bei 1-5 mmol/g.

Die Art und Beschaffenheit des Trägermaterials und des Spacers, die Wahl der funktionellen Gruppe und die erzielbare Kapazität sind beeinflussbare Größen bei der Synthese von stationären Phasen für die IC. Sie haben entscheidenden Einfluß auf die Effektivität und Selektivität des Materials.¹⁰

Diese Arbeit befaßt sich mit Polystyrol/Divinylbenzol (PS/DVB) Copolymeren als Trägermaterial für die IC. Deshalb sollen in diesem Kapitel polymere Trägermaterialien genauer beleuchtet werden.

⁹ Haddad, P.R. (1990)

¹⁰ Haddad, P.R. (1990) und Nowak, M. (1999)

2.2.2 Trägermaterialien aus synthetischen Polymeren

Diese Klasse von Trägermaterialien kann gemäß Abbildung 2.2-2 folgendermaßen unterteilt werden:

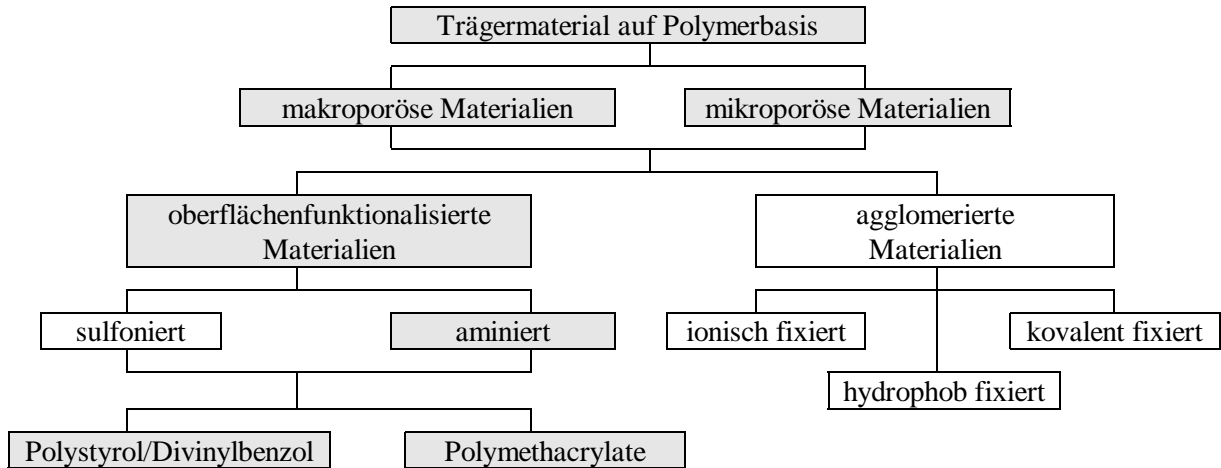


Abbildung 2.2-2

Klassifizierung von synthetischen Trägermaterialien auf Polymerbasis.¹¹

Die grau unterlegten Felder sollen diejenigen Bereiche hervorheben, die direkt mit der Thematik dieser Arbeit in Zusammenhang stehen, wobei der Schwerpunkt auf den PS/DVB-Copolymeren liegt.

2.2.3 Eigenschaften von PS/DVB-Copolymeren in der IC

Trägermaterialien aus PS/DVB finden innerhalb der IC die meisten Einsatzmöglichkeiten. Sie haben den Vorteil über den gesamten pH-Bereich von 0-14 stabil zu sein, wohingegen Silica-Materialien lediglich zwischen pH 1 und pH 9 einsetzbar sind.¹² Somit können durch die Verwendung von PS/DVB als Trägermaterial sowohl stark saure Austauscherguppen wie Sulfon- oder Phosphonsäure-Gruppen als auch stark basische Gruppen, wie quartäre Amine zum Einsatz kommen. Auf diese Weise lassen sich Verbindungen, die im Neutralbereich nicht ionogen vorliegen, in die ionische Form überführen und der ionenchromatographischen Analyse zugänglich machen. Als Beispiel sei hier die Verbindungsklasse der Kohlenhydrate erwähnt.

Durch die Reaktion von Styrol mit Divinylbenzol weisen PS/DVB-Copolymere eine dreidimensionale Netzwerkstruktur auf (vgl. Abbildung 2.2-3). Die prozentual zugesetzte Menge an DVB bestimmt den Quervernetzungsgrad und somit die Druckstabilität und das Quellverhal-

¹¹ Haddad, P.R. (1990)

¹² Weiß, J.W. (1991)

ten, sowie die Porosität der Polymerkörper. Kapitel 2.4 enthält genauere Angaben über die Synthesemöglichkeiten dieser Polymerklasse.

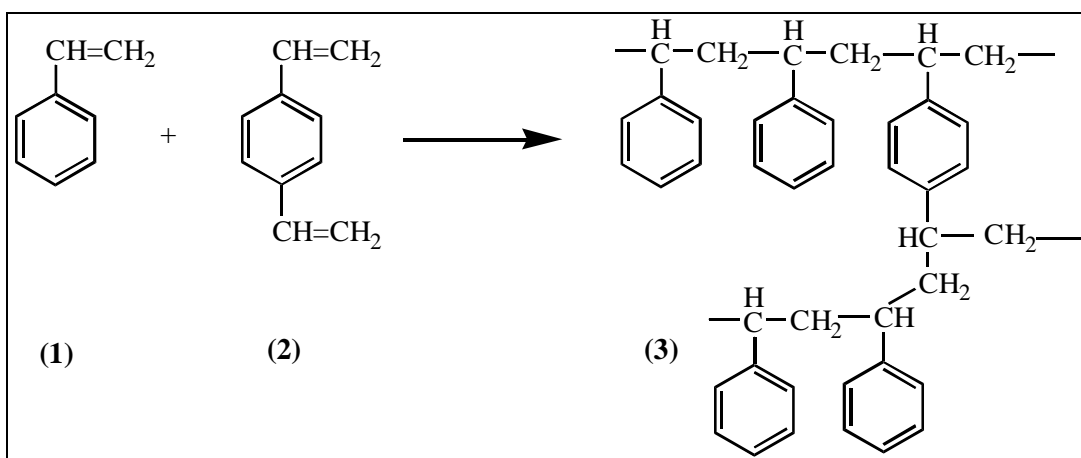


Abbildung 2.2-3

Reaktion von Styrol (1) mit Divinylbenzol (2) zu Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymer (3).

Polymere mit einem Quervernetzeranteil unter 5% werden als weiche Gele bezeichnet. Sie zeigen ein starkes Quellverhalten und ihre Druckstabilität ist zu gering, als daß sie in der IC eingesetzt werden könnten. Bis 12% DVB-Anteil spricht man noch von quellfähigen Materialien.¹³ Ihre Druckstabilität reicht bis ca. 60 bar und ihre Porenstruktur ist noch abhängig von dem jeweils eingesetzten Eluenten (Quellporosität). Mit zunehmenden DVB-Gehalt wächst die mechanische Stabilität und sinkt das Quellvermögen der Teilchen. Hochquervernetzte PS/DVB-Copolymere sind starre Kugeln, mit fixierten Poreneigenschaften und einer Druckstabilität bis über 300 bar.

Leicht polarisierbare Ionen, wie z.B. Nitrat, Bromid oder Jodid weisen eine starke Affinität zu dem unpolaren, π -elektronenreichen Grundgerüst der PS/DVB-Trägermaterialien auf. Diese Eigenschaft bewirkt für solche Ionen eine verschlechterte Peakform, so daß standardmäßig eingesetzte Eluentensysteme mitunter neu angepaßt werden müssen. Diesen Nachteil weisen Trägermaterialien bestehend aus PS/DVB-Methacrylat-Copolymeren oder reinen Polymethacrylaten nicht auf. Denn je mehr Polymethacrylat in die Phase eingebunden ist, um so polarer und π -elektronenärmer ist das Grundgerüst. Mit steigendem Polymethacrylatgehalt, sinkt jedoch auch die überdurchschnittliche Druck- und pH-Stabilität wie sie die reinen PS/DVB-Copolymer-Phasen aufweisen.

¹³ Snyder, L.R. (1979)

2.3 Porosität und Trennleistung

Die Porosität von Polymerkörpern für die Chromatographie wird gemäß ihrer mittleren Porendurchmesser nach Tabelle 2.3-1 in die vier Klassen Gel-, Mikro-, Meso- und Makroporosität unterteilt.

Tabelle 2.3-1
Klassifizierung der Porosität in der Chromatographie.¹⁴

Bezeichnung:	Mittlerer Porendurchmesser, ϕ_{50} :
Gelporosität	quellbedingt
Mikroporosität	< 2 nm
Mesoporosität	2-50 nm
Makroporosität	50 - 1000 nm

Jedes poröse Material kann durch die Parameter mittlerer Porendurchmesser ϕ_{50} Spezifische Oberfläche S und spezifisches Porenvolumen $V_{p,s}$ vollständig charakterisiert werden.¹⁵

Die spezifische Oberfläche eines Feststoffes ist genau genommen die Summe der inneren Oberfläche S_i und der äußeren, bzw. externen Oberfläche S_e . Sie verhält sich umgekehrt proportional zur Partikelgröße. Für sphärische Partikel gilt die Näherung:

$$S_e = \frac{6}{d_p \cdot \delta} \quad (2.3-1)$$

wobei: d_p = Partikeldurchmesser

δ = Materialdichte

Die innere Oberfläche wird von Poren gebildet, die in das Partikelinnere hineinragen. Sie entstehen oftmals durch die Zusammenlagerung, bzw. das Verbacken kleinerer Einheiten. Zur Unterscheidung ob Poren der inneren oder der äußeren Oberfläche zuzurechnen sind gilt folgende Faustregel: ist der Porendurchmesser größer als die Porentiefe, so spricht man von äußeren Poren und im umgekehrten Fall von inneren Poren.¹⁶ Bei porösen PS/DVB-Harzen ist z.B. die innere Oberfläche um einige Größenordnungen höher als die der äußeren. Für pelliculare Austauschermaterialien, mit ihren wenig porösen Zentralpartikeln trifft dies nicht zu.

¹⁴ Römpp (1995)

¹⁵ Unger, K.K. (1979)

¹⁶ Gregg, S.J. (1982)

Das spezifische Porenvolumen wird definiert als diejenige Flüssigkeitsmenge, die der Feststoff adsorbieren kann, bis alle seine Poren gefüllt sind. Mit $V_{p,s}$ und dem Partikelvolumen V_s pro Gramm Feststoff kann die Porosität ϵ_p berechnet werden.

$$\epsilon_p / \% = \frac{V_{p,s}}{V_{p,s} + V_s} \cdot 100 \quad (2.3-2)$$

Die spezifische Oberfläche ist umgekehrt proportional zum mittleren Porendurchmesser: kleine Poren führen zu hohen spezifischen Oberflächen und umgekehrt. Das spezifische Porenvolumen wird hingegen stärker von den größeren als von den kleineren Poren beeinflusst. Packungsmaterialien, die einen erhöhten makroporösen Anteil aufweisen, haben ein größeres spezifisches Porenvolumen als Polymere, bei denen der Mikroporenanteil überwiegt.

$V_{p,s}$ ist der einzige direkt meßbare Parameter. ϕ_{50} und S sind Größen für deren Bestimmung zunächst ein theoretisches Modell formuliert werden muß. Da die Porengrößenverteilung von porösen Materialien ein mathematisch äußerst komplexes System darstellt, werden stets Näherungen zur Vereinfachung verwendet. Zur Berechnung von ϕ_{50} oder S aus den Werten der Porenvolumenbestimmung muß z.B. zunächst die Porenform definiert werden, auf die man die nachfolgenden Berechnungen bezieht. Abbildung 2.3-1 zeigt gängige Näherungen für die Porenform.

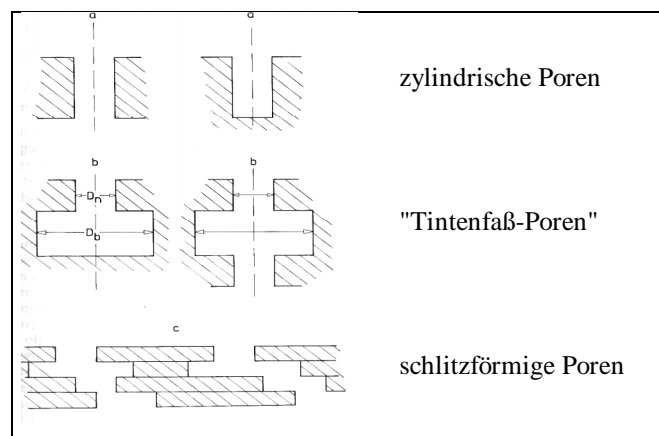


Abbildung 2.3-1
Gängige Näherungen für Porenformen.¹⁷

Die Abbildung macht deutlich, daß sich die Ergebnisse je nach zugrundgelegter Näherung stark unterscheiden können. Deshalb ist es für den Vergleich von Porendaten unterschiedlicher Quellen wichtig, daß die zuvor getroffenen Vereinfachungen bekannt sind.

¹⁷ Unger, K.K. (1979)

Die Porengrößenverteilung gibt die Häufigkeit einer Porenklasse innerhalb eines bestimmten Durchmesserbereiches an. Bei den wenigsten Materialien überwiegt nur eine Porenklasse, so daß man von einer homogenen Porenverteilung, wie sie in Abbildung 2.3-2a dargestellt ist, sprechen könnte. Die meisten Materialien weisen eine heterogene Porenverteilung auf, wobei die einfachste Art hiervon die bimodale Verteilung ist.

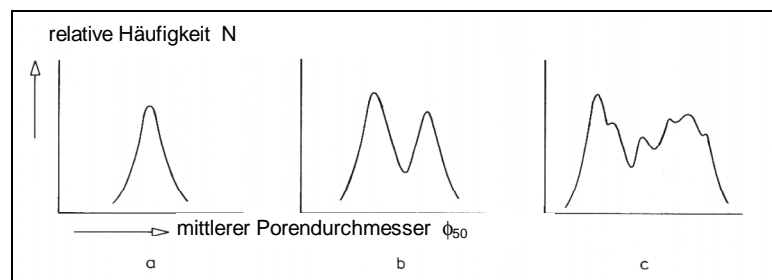


Abbildung 2.3-2

Arten der Porengrößenverteilung.¹⁸

(a) homogen; (b) bimodal; (c) heterogen

Die Gelporosität ist auf die Verformbarkeit der polymeren Netzwerkstruktur zurückzuführen und tritt nur bei geringen Quervernetzeranteilen auf. Diese Porenklasse ist bis maximal 5% v/v Quervernetzergehalt nur bei gequollenen und nicht bei getrockneten Polymeren zu beobachten. Aufgrund der thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten, die beim Quellvorgang herrschen, weisen gelporöse Materialien selten größere Poren als Mikroporen auf.¹⁹ Aus diesem Grund liegt ihr Hauptanwendungsgebiet in der Ausschlußchromatographie zur Trennung niedermolekularer Substanzen. Mit zunehmendem Quervernetzeranteil und steigender Porosität wechselt das Aussehen der Polymerteilchen von transparent nach opak.

Die Poren, die den anderen drei Porenklassen zugezählt werden, sind auch im trockenen Zustand existent, und ihre Größe ist mit zunehmendem Quervernetzung mehr und mehr unabhängig von dem umgebenden Medium.

In der Ionenchromatographie zeigen PS/DVB-Polymerpartikel deutliche Quelleffekte trotz hohem Quervernetzungsgrad. Durch den wäßrigen Eluenten findet eine starke Solvatisierung nicht nur der außenliegenden, sondern auch der im Inneren der Porenkanäle fixierten Austauscherionen statt. Die gelösten Gegenionen werden über Coulombwechselwirkungskräfte gebunden, so daß es in den engen Porenkanälen zu einer erhöhten Ionenkonzentration kommt. Zur Ausgleichung dieses Konzentrationsgradienten diffundiert zusätzliches Wasser nach, und

¹⁸ Unger, K.K. (1979)

¹⁹ Horak, D. (1996)

die Poren werden dadurch geweitet. Bei hochkapazitiven Ionenaustauschern können sich so Drücke bis 300 bar im Inneren einzelner Partikel aufbauen.²⁰

Strukturell bedingt weisen alle PS/DVB-Polymere stets ein Mindestmaß an Mikroporosität auf, so daß benetzende Eluenten tief in das Partikelinnere eindringen können. Anhand von Abbildung 2.3-3 wird deutlich, wie nicht abgesättigte Vinylreste und Phenylgruppen, im Polymerinneren, die Bildung von Mikroporenkanäle bewirken.

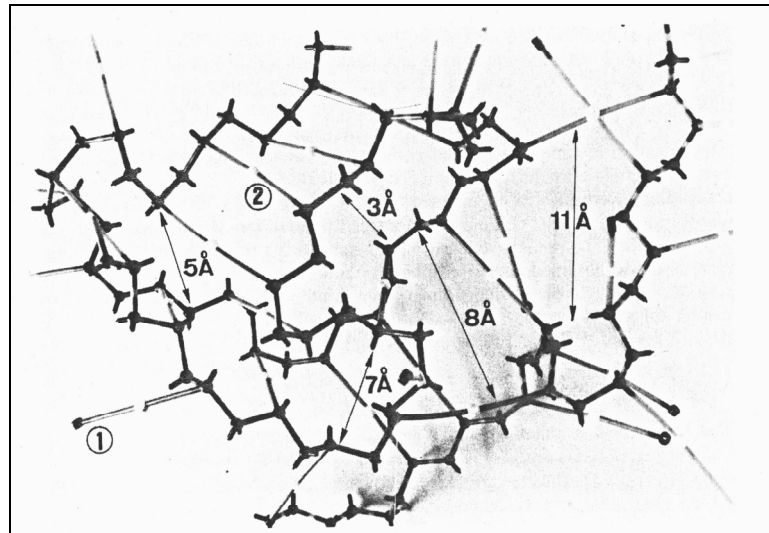


Abbildung 2.3-3

Strukturmodell eines hochquervernetzten PS/DVB-Partikels.²¹

1 = nicht abgegriffene Vinylgruppe; 2 = Phenylgruppe

Nach Berechnungen von Nevejans weisen alle PS/DVB-Phasen ein Mikroporenanteil von mindestens 0.3 ml/g auf. Im Gegensatz zu Silica-Materialien sind diese polymeren Mikroporen nicht starr. Stark solvatisierende Lösungsmittel, wie z.B. THF bewirken ein Aufweiten dieser Poren, so daß sie im Gegensatz zu den Silica-Mikroporen für chromatographische Trennprozesse zugänglich werden. Da N₂-Moleküle die PS/DVB-Oberfläche weniger gut benetzen als z.B. THF ist ein Großteil dieser Poren nur über AC-Experimente und nicht über BET-Messungen erfaßbar.

Für oberflächenfunktionalisierte PS/DVB-Austauscherharze dürften ähnliche Überlegungen gelten. Diejenigen Mikroporenkanäle, die durch die Funktionalisierungsreagenzien ionisch belegt wurden sollten durch den Eluenten gut benetzbar und somit chromatographisch aktiv sein. Lange enge Porenkanäle bedeuten auch lange Diffusionswege für die Analyten. Lange Diffusi-

²⁰ Haddad, P.R. (1990)

²¹ Nevejans, F. (1987)

onswege sind für chromatographische Trennungen generell nicht von Vorteil, denn sie bedeuten automatisch Bandenverbreiterungen und somit eine geringere Effizienz. Ein Mindestmaß an Bandenverbreiterung bei PS/DVB-Austauschermaterialien scheint daher auf Grund der strukturell bedingten Mikroporosität stets vorgegeben zu sein.

Dies soll nochmals anhand der Van-Deemter-Gleichung verdeutlicht werden (vgl. Kap. 2.1.2). Der Massenübergangsterm, C , hat in der HPLC den größten Einfluß auf die Gesamtpeakverbreiterung:

Mobile Phase, die in enge Porenkanäle eingedrungen ist, fließt nicht mehr; sie stagniert. Analytmoleküle die ebenfalls in die Pore eingedrungen sind, werden durch den Eluentenstrom nicht mehr weitertransportiert. Sie können die Pore nur über langsamere Diffusionsvorgänge wieder verlassen. Dies hat zur Folge, daß diese Moleküle hinter dem Peakmaximum zurückbleiben. Je tiefer die Analytmoleküle in die Poren eindringen können um so länger wird der Stoffaustausch zwischen mobiler stationärer Phase verzögert, und um so deutlicher ist die Bandenverbreiterung.

Pellikulare Ionenaustauscher tragen die ionischen Gruppen ausschließlich auf der Partikeloberfläche. Sie haben die kürzesten Diffusionswege und deshalb eine überragende Effizienz. Ihr Nachteile sind allerdings geringere Kapazitätswerte, geringere chemische und mechanische Stabilität und somit kürzere Lebensdauern als oberflächenfunktionalisierte PS/DVB-Harze.

Ideale PS/DVB-Partikel als Basismaterial zur Oberflächenfunktionalisierung sollten daher neben einem ausreichend stabilisierten Grundgerüst möglichst wenig Mikroporen bei einem Großteil an Meso- und vor allem Makroporen vorweisen. Zu wenig Mesoporen würden zu kleine Oberflächen bedeuten, so daß lediglich geringe Funktionalisierungsgrade und somit nur niederkapazitive Austauschermaterialien zu erreichen wären. Für optimale Trennungen sollten die Poren theoretisch oberflächennah sein und wenig in das Polymer hineinragen, so daß kurze Diffusionswege und schnelle Gleichgewichtseinstellungen realisiert werden können.

Theoretische Überlegungen dieser Art waren der Anstoß für die Aufgabenstellung dieser Arbeit. Die Auswirkungen von Trägermaterialien unterschiedlicher Porosität für die Praxis der Ionenchromatographie wurden in diesem Rahmen systematisch untersucht.

2.4 Synthese des Trägermaterials

2.4.1 Allgemeine Betrachtungen zur Polymerisation von Styrol und Methacrylaten

Mit Polymerisation werden im allgemeinen Reaktionen bezeichnet, bei denen aus Monomeren, die reaktive Mehrfachbindungen oder Ringe enthalten, makromolekulare Stoffe, also Polymere, stufenlos gebildet werden. Monomere mit einer reaktiven Mehrfachbindung bilden lange Polymerketten, wohingegen Monomere mit mehreren Mehrfachbindungen dreidimensional verzweigte Netzwerkstrukturen aufbauen können.

Polyadditionen u. Polykondensationen verlaufen nicht als stufenlose Reaktionen und werden im engeren Sinne nicht zu den Polymerisationsreaktionen gezählt.

Radikalpolymerisation:

Styrol und Methacrylate werden in der Regel mittels Radikalkettenreaktion zu Polymeren verarbeitet. Seltener kommen Verfahren wie kationische, anionische oder katalytische Polymerisation zur Anwendung. Eine Radikalpolymerisation läuft nach folgendem Schema ab:

Radikalbildung:

Der Radikalstarter zerfällt homolytisch und setzt somit die Kettenreaktion in Gang:



Diese Reaktion verläuft in erster Näherung als Reaktion 1. Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$v_z = 2k_z \cdot [\text{R-R}] \quad (2.4-2)$$

wobei: k_z = Geschwindigkeitskonstante

Tabelle 2.4-1 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten und die sich daraus ergebenden Halbwertszeiten einiger gängiger Radikalstarter.

Tabelle 2.4-1

Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten gängiger Radikalstarter.²²

Radikalstarter	Temperatur / °C	$k_z / \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Halbwertszeit / h
2,2'-Azobutyronitril	70	$3,17 \cdot 10^{-5}$	6,1
Benzoylperoxid	70	$1,48 \cdot 10^{-5}$	13,0
Lauroylperoxid	70	$5,58 \cdot 10^{-5}$	3,45
Dioctanoylperoxid (Perkadox SE-8)	63	$1,93 \cdot 10^{-5}$	10,0
Didecanoylperoxid (Perkadox SE-10)	63	$1,93 \cdot 10^{-5}$	10,0

Die Radikalbildung kann außer auf thermischem Wege auch durch Einsatz von Reduktionsmitteln wie z.B. Sulfiten oder Fe^{2+} -Salzen oder durch Bestrahlung mit UV-Licht bzw. Röntgenstrahlung initiiert werden.

Kettenwachstum:

Die Anlagerung weiterer Monomereinheiten an ein Radikal bezeichnet man als Kettenwachstum:



Bei einer Polymerisationsreaktion mit einer großen Zahl an Wachstumsschritten kann die Wachstumsgeschwindigkeit mit guter Näherung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit gleichgesetzt werden:

$$v_w = k_w \cdot [\text{M}] [\text{P}\bullet] \quad (2.4-4)$$

Styrol und Methacrylate unterscheiden sich deutlich in ihren Geschwindigkeitskonstanten. Schon bei 30°C weist z.B. Methylmethacrylat einen um ca. 5 fach höheren Wert für das Kettenwachstum auf als Styrol (Styrol: 55/mol·s; Methylmethacrylat: 286/mol·s)

²² Brandrup, J. (1966)

Kettenübertragung:

Wachsende Polymerketten können anderen Molekülen Wasserstoffradikale entreißen. Auf diese Weise wird das Wachstum der Polymerkette beendet, und das andere Molekül wird zum Radikal, das seinerseits ein Kettenwachstum starten kann. Dies betrifft alle, bei der Polymerisation anwesenden, Substanzen, also neben den Monomeren und Polymeren auch Lösungsmittel, Stabilisatoren, Radikalstarter usw.

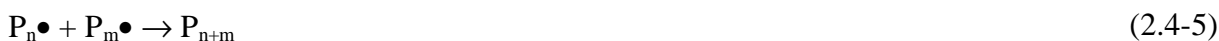
Mit Übergangskonstante C_x wird der Quotient aus der Geschwindigkeitskonstanten und der Übertragung des Kettenwachstums bezeichnet. Ihr Reziprokwert gibt an, auf wie viele Wachstumsschritte eine Übertragungsreaktion erfolgt, bei gleicher molarer Konzentration beider Reaktionspartner. Tabelle 2.4-2 zeigt die Übertragungskonstanten einiger bei Styrolpolymerisationen häufig eingesetzter Substanzen.

Tabelle 2.4-2
Übertragungskonstanten des Styrols.²³

Überträger	Temperatur / °C	$C_x \cdot 10^4$
Aceton	4	0,4
n-Hexan	100	0,9
Toluol	80	0,16
Benzoylperoxid	60	700
Laurylperoxid	70	0,0
Styrol	60	0,8
Polystyrol	50	2,0

Kettenabbruch:

Der Kettenabbruch bedeutet das Ende einer Radikalkettenpolymerisation und kann entweder durch Kombination zweier Radikale:



oder durch Disproportionierung:



²³ Brandrup, J. (1966)

erfolgen. Bei der Disproportionierung ist eine Polymerkette komplett abgesättigt, wobei die andere wieder eine Doppelbindung trägt.

Polymerisationsgrad:

Der mittlere Polymerisationsgrad P_n gibt die Anzahl der Monomereinheiten an, aus denen das Polymermolekül im Mittel aufgebaut ist. Er wird durch die Art des Kettenabbruchs bestimmt und ist eine Funktion der kinetischen Kettenlänge.

Erfolgt der Kettenabbruch ausschließlich durch Disproportionierung, so ist P_n gleich der kinetischen Kettenlänge:

$$P_n = v \quad (2.4-7)$$

Bei Kombinationsabbrüchen, wie es bei Polystyrol der Fall ist, ist P_n hingegen doppelt so groß wie die kinetische Kettenlänge, da immer zwei Polymerketten zu einem Makromolekül gekoppelt werden:

$$P_n = 2v \quad (2.4-8)$$

Liegen Disproportionierungs- und Kombinationsabbruch gleichzeitig vor, wie es z.B. bei Methylmethacrylat der Fall ist, so entsteht ein Gemisch aus ein- und zweikettigen Molekülen. Der mittlere Polymerisationsgrad wird dann zu:

$$P_n = k \cdot v, \quad (2.4-9)$$

wobei k Werte zwischen 1 und 2 annehmen kann.

Temperatureinfluß:

Für die Radikalkettenpolymerisation von Styrol gelten folgende Faustregeln:

- Eine Temperaturerhöhung von 10°C bewirkt eine Reaktionsbeschleunigung um das 2 bis 3 fache. (Unter der Annahme, daß die Aktivierungsenergie des Starterzerfalls zwischen 100 und 125 kJ/mol liegt, was auf die gängigen Peroxide zutrifft)
- Der Polymerisationsgrad nimmt mit steigender Temperatur ab.

Da die Polymerisation eine exotherme Reaktion ist, verschiebt sich das Gleichgewicht mit zunehmender Temperatur zugunsten der Monomerseite. Ab der sogenannten "ceiling temperature" T_c ist die freie Polymerisationsenergie gleich Null. Die Polymerisation ist beendet.

Copolymerisation:

Bei der Polymerisation von Mischungen aus zwei oder mehr Monomerarten entstehen Makromoleküle, die in der gleichen Kette alle eingesetzten Komponenten mehr oder weniger in statistischer Reihenfolge enthalten. Die Zusammensetzung des so gebildeten Polymers hängt nicht nur vom Mischungsverhältnis der Monomerarten ab, sondern wird auch durch ihre Polaritäten und Reaktivitäten bestimmt. Das System Methylmethacrylat - Styrol z.B., ist in dieser Beziehung sehr inhomogen (s. auch Gl. 2.4-4). Lediglich bei einem molaren Mischungsverhältnis von 1:1 bleibt die Zusammensetzung des Copolymerisats während der Polymerisation gleich. Man spricht dann von einer azeotropen Polymerisation.²⁴ Bei heterogenen Systemen, wie bei der Emulsions-copolymerisation, beeinflusst zusätzlich noch die Wasserlöslichkeit der Monomere die Zusammensetzung des gebildeten Copolymers.²⁵ Auch hier existieren deutliche Unterschiede zwischen Methylmethacrylat (15,9 g/l) und Styrol (0,24 g/l).

Bei der Copolymerisation von zwei Monomeren A und B werden folgende mögliche Kettenanordnungen unterschieden:

- statistisches Copolymer: -ABBABAABA-
- alternierendes Copolymer: -ABABABABA-
- Block-Copolymer: -AAABBBAAA-
- Pfropf-Copolymer: |
 A-BBB
 A
 A-BBB
 |

2.4.2 Emulsionspolymerisation

Zur Darstellung sphärischer Polymerteilchen, wie sie als Trägermaterial für die IC zum Einsatz kommen, werden grundsätzlich heterogene Systeme herangezogen. Die wachsenden Polymerketten sind somit von ihrer Umgebung abgegrenzt, was die Ausbildung einer Kugelform begünstigt. Man unterscheidet zwischen Dispersions-, Suspensions- und Emulsionspolymerisation.

Die Dispersionspolymerisation ist eine Form der Fällungspolymerisation in nicht wässrigen Systemen. Es können nur solche Lösungsmittel für die Monomere verwendet werden, in denen

²⁴ Vieweg, R. (1975)

²⁵ Ham, G. (1964)

die wachsenden Polymerketten nicht mehr löslich sind und somit ausfallen. Weiterhin ist der Einsatz spezieller, meist makromolekularer Stabilisatoren erforderlich, die die ausfallenden Polymerknäule in dem heterogenen System stabilisieren sollen.

Bei der Suspensionspolymerisation, auch als Perlpolymerisation bekannt, werden überwiegend wasserunlösliche Monomere unter Zusatz von Dispergiermitteln, wie Schutzkolloide, wasserlöslichen Polymeren oder auch feinverteilten Pulvern wie Bariumsulfat, durch Rühren in Wasser dispergiert. Die fein verteilten Monomertröpfchen werden mittels monomerlöslichen Initiatoren polymerisiert. Die Tröpfchengröße und somit der Partikeldurchmesser des fertigen Polymers läßt sich über das Verhältnis von Wasser zu Monomer und der Rührgeschwindigkeit in gewissen Grenzen variieren.

Niedrigere Viskositäten der Reaktionsgemische auch bei hohem Monomer-Umsatz, eine leichtere Abführung der Polymerisationswärme und eine in der Regel bessere Abtrennbarkeit des Endproduktes,²⁶ sind die Vorteile dieses Verfahrens gegenüber der Dispersionspolymerisation. Durch Dispersions- oder Suspensionspolymerisationsverfahren sind Partikelgrößen von bis zu 10 µm Durchmesser möglich, allerdings nur mit einer sehr breiten Größenverteilungen. Mittels Emulsionspolymerisation lassen sich Polymerpartikel lediglich bis zu 2 µm Durchmesser, jedoch in einer bemerkenswert engen Größenverteilung darstellen. Der zugrundeliegende Mechanismus ist genau untersucht,²⁷ so daß es mit dieser Methode möglich ist, auf einfachem Wege, qualitativ hochwertige Latices herzustellen, die sogar als Meßstandard in der Elektronenmikroskopie Verwendung finden. Diese Methode hat sich in der Praxis gut bewährt,²⁸ so daß sie auch in dieser Arbeit zum Einsatz gekommen ist und deshalb im folgenden ausführlich beschrieben wird.

Die Emulsionspolymerisation wird mit wasserunlöslichen Monomeren, in diesem Fall Styrol, in Wasser und unter starkem Rühren durchgeführt. Von Vorteil ist hierbei, daß die Polymerisation auch bei tiefer Temperatur abläuft und die dabei entstehende Reaktionswärme leicht abführbar ist. Die Reaktionsgemische bleiben auch bei hohen Molmassen der resultierenden Polymeren niedrigviskos und sind damit leicht rührbar.

Es werden, im Gegensatz zur Suspensionspolymerisation, wasserlösliche Initiatoren, wie z.B. Kaliumperoxodisulfat verwendet. Des weiteren kommen Fettsäureseifen oder Alkylsulfonate

²⁶ Lechner, M.D. (1993)

²⁷ Smith, W.V. (1948); Fitch, M.R. (1983) und Goodwin, J.W. (1973 u. 1976)

²⁸ Köhler, K. (1998)

als niedermolekulare Emulgatoren zum Einsatz. Liegt die Emulgatormenge über der kritischen micellaren Konzentration, so befindet sich das System zu Beginn der Polymerisation in einem Zustand, wie er in Abbildung 2.4-1 dargestellt ist.

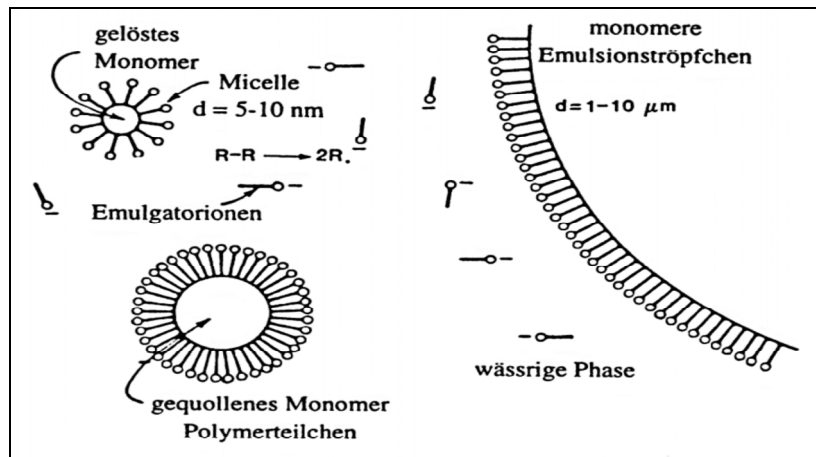


Abbildung 2.4-1
Schematische Darstellung eines Emulsionspolymerisationssystems.²⁹

Zunächst liegt das Styrol in zwei Formen vor: Zum einen, auf Grund der hohen Rührgeschwindigkeit, als fein suspendierte, mit Emulgator stabilisierte Tröpfchen ($N \sim 10^{10}/\text{ml}$) und zum anderen in geringen Mengen in der Wasserphase gelöst und von Emulgatormicellen ($N \sim 10^{18}/\text{ml}$) umschlossen. Während der Phase I (vgl. Abbildung 2.4-2), der Initiationsphase, bilden sich in der Wasserphase aus gelöstem Monomer und Radikalstarter Polymerisationskeime, in Form von Oligomerradikalen, die in die angequollenen Emulgatormicellen eindiffundieren. Eine Polymerisation in den Monomertröpfchen ist unwahrscheinlich, vorausgesetzt man erhöht ihre Anzahl nicht drastisch durch zu intensives Rühren. Das Ergebnis wäre eine Suspensionspolymerisation.

Bei der Emulsionspolymerisation setzt sich, auf Grund der hohen Monomerkonzentration, in den Micellen, das Kettenwachstum mit hoher Geschwindigkeit fort. Dabei verbrauchtes Monomer diffundiert ständig aus den größeren Monomertröpfchen durch die Wasserphase nach, und die Micellen wachsen an, so daß mehr Emulgator angelagert werden muß. Deshalb werden andere Micellen aufgelöst, in deren Innerem noch keine Radikalkettenreaktion gestartet wurde. Die Teilchenbildungsphase ist abgeschlossen, wenn die letzte Micelle, in der das Kettenwachstum noch nicht begonnen hat, aufgelöst wurde.

²⁹ Cowie, J.M.G. (1997)

Die Teilchenbildungsphase ist abgeschlossen, wenn die letzte Micelle, in der das Kettenwachstum noch nicht begonnen hat, aufgelöst wurde.

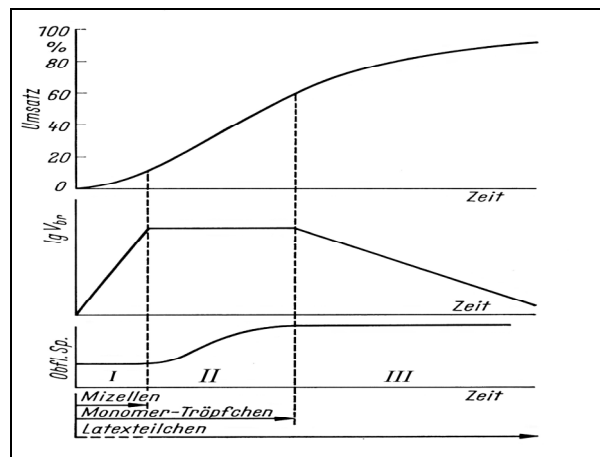


Abbildung 2.4-2

Umsatz, Bruttoreaktionsgeschwindigkeit und Oberflächenspannung gegen die Zeit aufgetragen. Dargestellt sind die drei Phasen der Emulsionspolymerisation.³⁰

Für die so entstehenden Latexpartikel lässt sich die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit angeben:

$$v_{br} = k_w \cdot [R\cdot][M] \quad (2.4-10)$$

Die Monomer-Konzentration $[M]$ im Latexteilchen ist als konstant anzusehen, solange noch ständig neues Monomer nachdiffundieren kann. Da der Reaktionsraum im Latexpartikel sehr klein ist, ist die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination zweier Radikale annähernd gleich 100%. In diesem Fall herrscht so lange Polymerisationsstillstand bis ein neues Radikal in das Partikel eindringt. Dies wird jedoch auch nach kurzer Zeit mit einem zweiten eingedrungenen Radikal rekombinieren. Diese andauernde Abfolge von Start-Stop-Reaktionen ist die Phase II der Emulsionspolymerisation. Im Mittel ist somit die Radikalkonzentration, $[R\cdot]$, pro Latexteilchen, $[N]$, gleich 0,5. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit in N Latexteilchen in 1 ml Wasser ist in dieser Phase II konstant und gleich:

$$v_{br} = k_w \cdot 0,5 \cdot [M] \cdot N \quad (2.4-11)$$

Die Phase III beginnt, wenn die letzten Monomertröpfchen aufgebraucht sind. $[M]$ nimmt dann in den Latexpartikeln ab und v_{br} sinkt ebenfalls kontinuierlich ab, bis die Emulsionspolymerisation schließlich abgeklungen ist.

³⁰ Vieweg, R. (1969)

Nach der Theorie von Smith und Ewert³¹ zur Emulsionspolymerisation kann unter einigen vereinfachenden Annahmen die Teilchenzahl N für Styrol gemäß folgender Gleichung abgeschätzt werden:

$$N = k \cdot \left(\frac{v_z}{\mu} \right)^{\frac{2}{5}} \cdot (a_s \cdot S)^{\frac{3}{5}} \quad (2.4-12)$$

wobei: v_z = Zerfallsgeschwindigkeit des Radikalstarters: $v_z = 2k_z \cdot [R-R]$

μ = Volumenwachstum der Teilchen; wird als zeitlich konstant angenommen

a_s = Flächenbedarf des Emulgators auf den Latexteilchen

S = Emulgatorkonzentration

k = Konstante; $0,37 < k < 0,53$

Aus dieser Gleichung läßt sich ableiten, daß die Teilchenzahl über die Menge an eingesetzten Radikalstarter und Emulgator steuerbar ist. Eine erhöhte Teilchenzahl, bei gleicher Monomerkonzentration, bedeutet aber kürzere Kettenlängen des Polymers. Dies ist ein weiterer Vorteil der Emulsionspolymerisation, denn eine so einfache Einflußnahme auf die Kettenlänge ist bei keiner anderen Polymerisationsform gegeben.³²

Bei Monomeren, die zu einem höheren Prozentsatz in Wasser löslich sind, tritt die Bedeutung der Micelle als Entstehungskeim für Latexteilchen mehr und mehr zurück. Eine Proportionalität zwischen der Teilchenzahl und der 0,6ten Potenz der Emulgatorkonzentration ist dann nicht mehr gegeben. Offenbar können bei polarerer Monomeren die Latexteilchen auch direkt aus der Wasserphase entstehen.

Prinzipiell ist die Theorie von Smith und Ewert vielfach anerkannt und bestätigt worden. Allerdings herrscht unter den Autoren Uneinigkeit, was die Gewichtung der einzelnen Koeffizienten betrifft. Abweichende Meinungen bestehen hinsichtlich der Oligomerbildung mit Radikalen, dem Ort der Polymerisation (im Latexteilchen oder auf seiner Oberfläche) sowie der Desorptionsmöglichkeit der Radikale.³³

Goodwin et. al.³⁴ haben z.B. gezeigt, daß es möglich ist, Styrol auch ohne die Verwendung von Emulgatoren gemäß dem Emulsionspolymerisationsverfahren, zu einheitlichen Latexteilchen zu polymerisieren.

³¹ Smith, W.V. (1948)

³² Cowie, J.M.G. (1997)

³³ Lechner, M.D. (1993)

³⁴ Goodwin, J.W. (1973 u. 1976)

Normalerweise müssen für einige spezielle Anwendungen die Latices komplett von anhaftenden Emulgatorrückständen befreit werden. Oftmals bewirken diese Aufreinigungen ein Kollabieren der ansonsten stabilen Polymer-Suspensionen. Dieses Problem besteht bei dem emulgatorfreien Verfahren von Goodwin et. Al nicht. Es wurde in dieser Arbeit erfolgreich eingesetzt und soll deshalb im folgenden Kapitel näher beschrieben werden.

2.4.3 Polystyrol-Latex-Darstellung nach Goodwin

Das Verfahren reagiert sehr empfindlich auf Temperaturänderungen und in besonderem Maße auf die Art und Weise der Durchmischung. Abweichungen in der Rührgeschwindigkeit, der Form des Reaktionsgefäßes oder der Positionierung des Rührers würden veränderte Scherkräfte hervorrufen, was einen unweigerlichen Einfluß auf die Qualität des Endproduktes hat. Goodwin et al. schlagen folgende Vorgehensweise vor:

In einem temperierbaren 1 L Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr werden 670 ml destilliertes Wasser vorgelegt und mit einem T-förmigen PTFE-Rührer (1×5,2 cm) bei 350 U/min gerührt. Je nach Rezeptur werden 0,2 bis 0,8 g NaCl zugegeben. Der Abstand vom Gefäßboden zum Rührer soll 1 cm betragen. Bei 25 °C wird das Wasser durch Stickstoffspülung von eventuell gelöstem Sauerstoff befreit, der ansonsten als Radikalfänger wirken könnte. Der Gasfluß bleibt während der gesamten Umsetzung erhalten, allerdings nur in geringem Maße, um zu starke Verdampfung des Monomers zu vermeiden. Nach dem Zutropfen des Monomers wird das System auf die entsprechende Polymerisationstemperatur, in der Regel zwischen 60 und 80 °C, temperiert. Mit der Zugabe des Radikalstarters, gelöst in destilliertem Wasser, beginnt die 24 stündige Polymerisationsphase. Danach wird der Latex durch Glaswolle abdekantiert und mehrmals gegen destilliertes Wasser dialysiert.

Durch die Verwendung von Kaliumperoxodisulfat als Radikalstarter ist es möglich, auf den Einsatz von Emulgatoren komplett zu verzichten. Die, durch den zerfallenden Starter gebildeten, Oligomere haben einen ionischen Sulfatrest als Endgruppe und können somit die Funktion einer oberflächenaktiven Substanz übernehmen.

Goodwin et al. haben einzelne Syntheseparameter bezüglich ihres Einflusses auf den Partikeldurchmesser des Latex untersucht. Sie fanden heraus, daß mit steigender Ionenstärke I der Partikeldurchmesser d_p ansteigt, denn eine erhöhte Ionenstärke vermindert die Emulgatorwirkung, der aus zerfallendem Starter und Monomer gebildeten Oligomere. Es kommt zur Koaleszenz und somit zu größeren Teilchen. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß hierunter nicht die Monodispersität des Latex leidet. Die Ionenstärke ist die Summe der Ionenstärken des gelösten NaCl und des Starters. Bei 70 °C und für den Bereich $10^{-2.2} < I < 10^{-1.3}$ gilt die Beziehung:

$$\log d_p = 0,238 \log[I] + 3,230 \quad (2.4-13)$$

Eine Zunahme der Starterkonzentration bewirkt hingegen eine Abnahme des Teilchendurchmessers. Es werden mehr Polymerisationskeime gebildet und die Emulgatorwirkung wird erhöht. Beides führt zu mehr Teilchen, und wenn die Monomermenge konstant gehalten wird führt dies automatisch zu kleineren Durchmessern. Für Starterkonzentrationen $[P]$ zwischen $10^{-4.5}$ mol/l und $10^{-3.5}$ mol/l fanden Goodwin et al. folgenden linearen Zusammenhang:

$$\log d_p = -0,239 \log[P] + 3,118 \quad (2.4-14)$$

Eine Steigerung der Monomerkonzentration $[M]$ im System bewirkt selbstverständlich eine Zunahme des Latexdurchmessers. Innerhalb eines Konzentrationsbereiches zwischen 10^{-3} und 1 mol/l Monomer existiert ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen $[M]$ und d_p :

$$\log d_p = 0,410 \log[M] + 2,780 \quad (2.4-15)$$

Eine Temperaturerhöhung bewirkt ebenso, wie eine Erhöhung der Starterkonzentration die Bildung von mehr Polymerisationskeimen und somit kleinere Teilchen. Eine Steigerung der Temperatur von 55 °C auf 85 °C bewirkt eine Verringerung des Durchmessers von 967 µm auf 643 µm.

Je nach Einstellung der einzelnen Parameter lassen sich mit diesem Verfahren monodisperse Polystyrol Latices in einer Konzentration von ca. 10% w/v mit Partikeldurchmessern zwischen 141 bis 967 nm darstellen.

Die Teilchenbildungsrate R_n wird durch die Oligomerbildungsgeschwindigkeit bestimmt. Es gilt die Beziehung:

$$R_n = \left(\frac{dN}{dt} \right)_n \quad (2.4-16)$$

wobei: N = Teilchenzahl pro Volumeneinheit

Die Teilchenbildungsphase Δt ist abgeschlossen, wenn die entstandenen Oligomere sich soweit zusammengelagert haben, daß keine weiteren Agglomerationen mehr erfolgen, das heißt, R_n wird null. Δt ist eine kritische Variable in diesem Verfahren, denn je kürzer die Teilchenbildungsphase ist, um so monodisperser wird der Latex. Siehe hierzu auch Abbildung 2.4-3 (a).

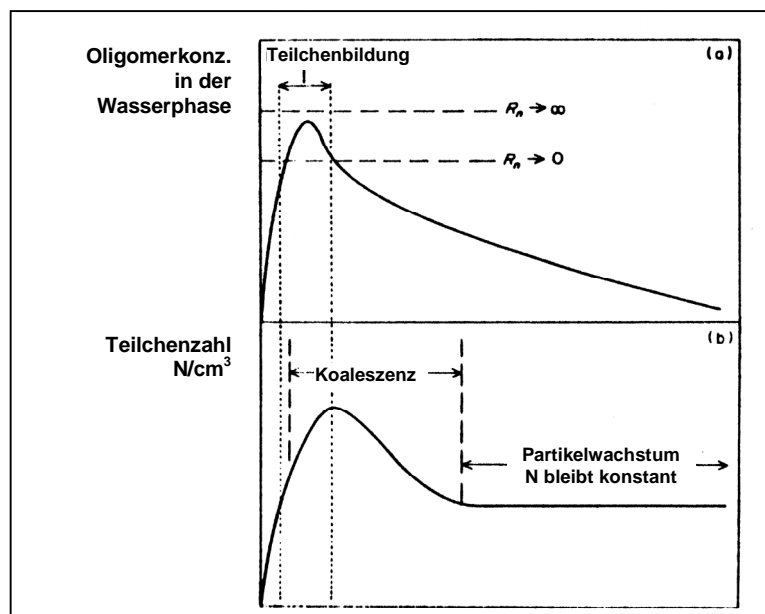


Abbildung 2.4-3

Kinetik der Emulsionspolymerisation.

(a) Darstellung der Oligomerkonzentration in der wässrigen Phase als Funktion der Zeit.

(b) Darstellung der Teilchenzahl N pro Volumeneinheit als Funktion der Zeit.³⁵

³⁵ Goodwin, J.W. (1973)

Das in die sich bildenden Teilchen eindiffundierende Monomer bewirkt eine Oberflächenvergrößerung und die stabilisierende Wirkung der angelagerten ionischen Oligomermoleküle läßt nach. Durch Koaleszenz der Teilchen, wird eine Verbesserung des Oberfläche zu Ladungsverhältnis und somit eine Stabilisierung erreicht. Die Koagulationsrate, R_c , wird bei kolloidalen Systemen durch Gleichung 2.4-13 beschrieben.

$$R_c = -\left(\frac{dN}{dt}\right)_c = \frac{k_0 N^2}{W} \quad (2.4-17)$$

wobei: k_0 = Konstante für diffusionskontrollierte Prozesse

W = Fuchs-Stabilitätsfaktor: proportional zur Oberflächenladung und der Ionenstärke I

Hiermit wird nochmals deutlich, wie sehr die Ionenstärke I die Partikelgröße des Latex beeinflußt. Denn mit zunehmender Ionenstärke wird W kleiner und R_c steigt an.

Erst wenn R_c gegen Null geht ist die Teilchenzahl N konstant. Nun findet ein konstantes Größenwachstum statt, bis alles Monomer aufgebraucht und somit die Polymerisation abgeschlossen ist. Siehe hierzu auch Abbildung 2.4-3b.

Rühren und Mischen

Auch wenn die Emulsionspolymerisation ein weitgehend diffusionskontrollierter Prozeß ist, nimmt die Art und Weise wie die Reaktionsmischung gerührt wird Einfluß auf die Partikelgrößen und ihrer Verteilung. Einerseits muß die Rührerdrehzahl so gewählt werden, daß eine ausreichende Durchmischung der Wasser- mit der Monomerphase gewährleistet ist, denn nur so können die Diffusionsprozesse vollständig zur Entfaltung kommen. Andererseits sind die Partikel im Anfangsstadium der Polymerisation noch als in Wasser suspendierte Tropfen zu betrachten und folglich sehr empfindlich gegenüber den mit zunehmender Rührerdrehzahl gesteigerten Scherkräften.

Den Einfluß der Rührintensität auf die Tropfengröße verdeutlicht Abbildung 2.4-4.

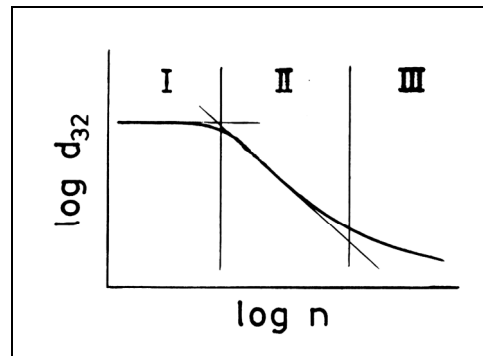


Abbildung 2.4-4

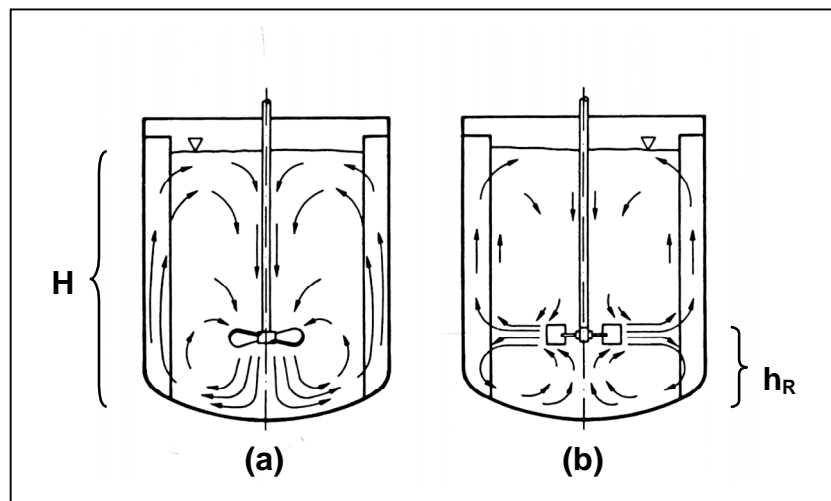
Schematische Darstellung der Abhängigkeit des mittleren Tropfendurchmessers d_{32} von der Rührerdrehzahl n bei dem Vermischen von ineinander unlöslichen Flüssigkeiten.³⁶

Bei niedrigen Drehzahlen ist die mittlere Tropfengröße von der Rührerdrehzahl praktisch unabhängig. Dies ist der Bereich I der Abbildung 2.4-4. Der Bereich II zeigt die kontinuierliche Abnahme des Tropfendurchmessers mit zunehmender Rührintensität. Weiterhin kann beobachtet werden, daß mit Steigerung der Rührerdrehzahl auch die Tröpfchengrößenverteilung enger wird.³⁷ Dies gilt aber nur solange der Volumenanteil der dispersen Phase klein ist und die Tropfen nicht koaleszieren. Wenn der Volumenanteil der dispersen Phase stark zunimmt, ist der Zerteilvorgang nicht nur von der Rührerdrehzahl abhängig, sondern er wird zusätzlich durch die Koaleszenz der Tropfen beeinflußt. Bei großer Koaleszenzneigung nimmt der Teilchendurchmesser nicht mehr kontinuierlich mit der Rührerdrehzahl ab. Dies ist im Bereich III der Abbildung 2.4-4 dargestellt.

Dem Spezialisten steht eine unzählig große Auswahl an Rührwerkzeugen zur Auswahl. Vom Propeller- über den Kreuzbalken bis hin zum Schraubenspindelrührer. Entscheidende Kriterien für die Wahl des richtigen Rührers sind neben dem Verwendungszweck, die Viskositäten der Reaktanden und die Reaktorgeometrie. Unabhängig von der eingestellten Drehzahl erzeugt jeder Rührer ein für ihn typisches Strömungsprofil. Abbildung 2.4-5 zeigt die Strömungsprofile zweier gängiger Rührertypen.

³⁶ Kneule, F. (1986)

³⁷ Großmann, H.G. (1983)

**Abbildung 2.4-5**

Flüssigkeitsströme im Reaktorinneren.

(a) axialfördernder Propellerrührer.

(b) radialfördernder Scheibenrührer.³⁸

Für die reproduzierbare Darstellung von einheitlich großen, monodispersen Polystyrolpartikeln mittels Emulsionspolymerisation ist das vorherrschende Strömungsbild von entscheidender Wichtigkeit. Denn genauso wie unterschiedliche Rührerdrehzahlen beeinflussen auch unterschiedliche Strömungen die Tröpfchengröße.

Selbst ein und der selbe Rührer kann bei identischer Rührgeschwindigkeit verschiedene Strömungsprofile erzeugen. So wird zum Beispiel das Aufwirbelungsverhalten des axial fördernden Propellerrührers auch durch den Abstand h_R vom Gefäßboden bestimmt.

Messungen von Nagata et. al.³⁹ ergaben, daß die örtliche Strömungsgeschwindigkeit in axialer Richtung linear mit h_R abnimmt. Mit zunehmendem Abstand des Rührers vom Reaktorboden ist die für die Aufwirbelung erforderliche aufwärts gerichtete Strömungsgeschwindigkeit am Boden nur durch eine Erhöhung der Drehzahl zu erreichen.

Bei einem Gefäßbodenabstand des Rührers von $h_R = H/2$ (halbe Flüssigkeitshöhe) erreicht man ein oberhalb und unterhalb des Rührers symmetrisches Strömungsbild,⁴⁰ so daß eine maximal homogene Stoffverteilung erreichbar ist.

³⁸ Zlokarnik, M. (1999)

³⁹ Nagata, S. (1975)

⁴⁰ Weihrauch, W. (1969)

2.4.4 Das Ugelstad-Verfahren

Der nach Goodwin hergestellte hochmonodisperse Polystyrol-Latex dient als Ausgangssubstanz zur Darstellung von PS/DVB-Trägermaterialien für die HPLC. Hierzu müssen die Teilchendurchmesser von 1 auf 4 bis 10 μm durch Zuführung von neuem Monomer einheitlich vergrößert und mit ausreichend Quervernetzeranteil stabilisiert werden. Das Zuführen neuer Monomermengen wird Quellen genannt und muß in der Regel, aufgrund der beschränkten Quellfähigkeit der Latexpartikel, als Abfolge mehrerer Einzelprozeduren erfolgen.

Mit dem Ugelstad-Verfahren wird die Quellfähigkeit der Latexpartikel erhöht, und es gelingt mit nur einem Hauptquellschritt die gewünschte Teilchengröße zu erzielen. Es handelt sich hierbei um ein Ein-Topf-Verfahren, das heißt es kann ohne Zwischenaufreinigungsschritte und mit nur einer Polymerisationsphase durchgeführt werden. Zeit- und Kostenersparnis gehen damit einher. In dieser Arbeit diente das Ugelstad-Verfahren zum Aufbau von Polystyrol-Latex-Partikeln zu porösen Polymerkörpern für die Chromatographie, und soll im folgenden näher vorgestellt werden.

Die praktische Vorgehensweise bei der Zweischritt-Quellmethode nach Ugelstad ist in Abbildung 2.4-6 schematisch dargestellt.

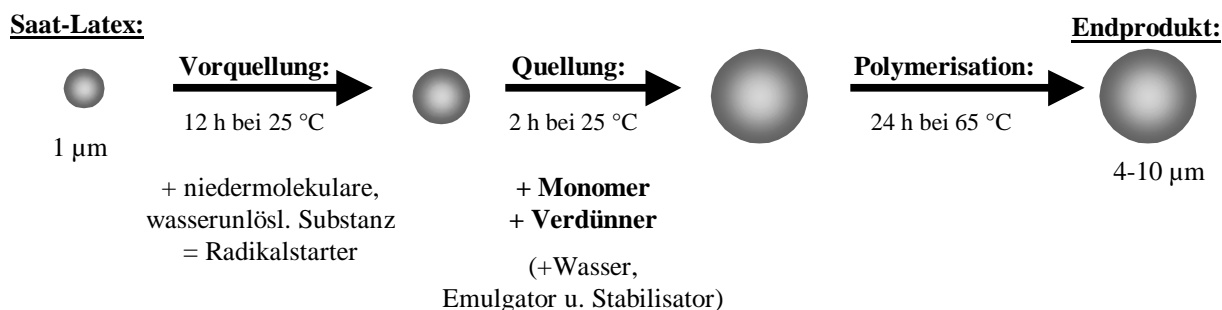


Abbildung 2.4-6
Syntheschema des Ugelstad-Verfahrens.

Eine definierte Menge Saat-Latex wird in Wasser suspendiert und unter Rühren N_2 durchgeleitet. Die komplette Umsetzung findet in einem thermostierbaren Gefäß unter Schutzgas statt, um ein Eindringen von Sauerstoff zu verhindern, das als Radikalfänger fungieren würde.

Der erste Quellschritt erfolgt mit einer Mikroemulsion bestehend aus einem niedermolekularen, wasserunlöslichen Radikalstarter, Wasser und Emulgator zur Stabilisierung. Innerhalb der nächsten 12 Stunden wird der Latex unter definierten Rührbedingungen mit dieser Emulsion vorgequollen. Hierbei findet zwar nur eine unwesentliche Größenzunahme der Latexpartikel statt, doch durch die Aufnahme einer niedermolekularen, wasserunlöslichen Substanz wird eine

gesteigerte Aufnahmefähigkeit für das Monomer herbeigeführt, so daß ein einziger Folgequellschritt ausreicht, um den gewünschten Größenzuwachs zu erzielen.

Vor der Quellung mit einem Gemisch aus Monomer und Verdünner wird noch zusätzliches Wasser, Emulgator und Stabilisator zugegeben, so daß die aufgequollenen Latexpartikel in ihrer Form stabilisiert werden. Nach diesem Hauptquellschritt erfolgt die Polymerisation unter definierten Rühr- und Temperaturbedingungen. Die Rührerdrehzahl muß einerseits hoch genug eingestellt werden, um eine ausreichende Durchmischung zu erreichen, andererseits darf sie nicht zu hoch sein, denn sonst würden die in diesem Stadium noch sehr labilen Partikel zerplatzen oder verschmelzen.

Nach Beendigung der Polymerisation ist es unbedingt erforderlich, das abgetrennte Polymer mehrmals mit geeigneten Lösungsmitteln auszukochen. Hierbei werden unverbrauchtes Monomer und Emulgator- bzw. Stabilisatorreste und in den Poren eingeschlossenes Lösungsmittel entfernt. Nur so kann gewährleistet werden, daß die gesamte Porenoberfläche des Polymers für spätere Anwendungen komplett zugänglich ist.

2.4.5 Theoretische Hintergründe zum Ugelstad-Verfahren

Zunächst folgen allgemeine Betrachtungen zur Thermodynamik von Öl-in-Wasser-Emulsionen. Auf diese Erkenntnisse wird im nächsten Kapitel aufgebaut, um anschaulich zu machen, wie man stabile Emulsionen unter Ausnutzung von Diffusionsprozessen herstellen kann. Schließlich werden im dritten Folgekapitel diese theoretische Betrachtungen auf das Zweischritt-Quellverfahren nach Ugelstad angewendet.

Stabilität von Öl-in-Wasser-Emulsionen

Meist werden als Ursachen für den Abbau von Öl-in-Wasser-Emulsion Koaleszens- oder Koagulationsprozesse untersucht. Misra et al.⁴¹ zogen erstmals diffusionskontrollierte Prozesse in Betracht und formulierten folgende Gleichung:

$$C_r = C_\infty \exp(2\gamma V_M / rRT) \quad (2.4-18)$$

wobei: C_r = Löslichkeit des Öls mit Tröpfchenradius r

C_∞ = Löslichkeit des Öls bei unendlich großen Tropfen

γ = Oberflächenspannung

V_M = Molvolumen des Öls

⁴¹ Higuchi, W. (1962)

Aus Gleichung 2.4-18 kann abgeleitet werden, daß mit zunehmenden Tropfenradius r die Löslichkeit des Öls in Wasser ansteigt. Somit sind große Tropfen gegenüber kleinen Tropfen thermodynamisch begünstigt. Dies bedeutet, daß größere Tropfen auf Kosten kleinerer Tropfen wachsen und die Emulsion folglich nach und nach zerfällt. Setzt man der Emulsion Emulgator zu, kann dieser Zerfall quantitativ erfaßt werden. Durch das Anwachsen der Teilchen schrumpft die Gesamtoberfläche der Ölphase und somit auch die Menge an adsorbiertem Emulgator, die durch Titration erfaßt werden kann.

Diesem Abbau durch Diffusion kann entgegengewirkt werden, indem man dem Öl (=Substanz I) eine geringe Menge einer noch schlechter wasserlöslichen Substanz II zusetzt. Dadurch wird die Abbaurate durch den kleineren Diffusionskoeffizienten von Substanz II bestimmt. Denn die Diffusion von Substanz I, von den kleineren zu den größeren Tröpfchen, kann nur so lange andauern, bis der dadurch gebildete Konzentrationsgradient zwischen I und II innerhalb der Tröpfchen groß genug geworden ist, um eine weitere Diffusion von Substanz I thermodynamisch zu unterbinden. Es bildet sich somit ein metastabiles Gleichgewicht aus.

Herstellung von Emulsionen durch Diffusion

Betrachtet man ein System bestehend aus fein dispergierten Tröpfchen, einer wasserunlöslichen Substanz II, Wasser, Emulgator und größeren Tröpfchen einer gering wasserlöslichen Substanz I, so kann man folgendes beobachten: die besser wasserlösliche Substanz I diffundiert zu Substanz II, um den vorherrschenden Konzentrationsgradienten auszugleichen, und somit die Entropie zu erhöhen. Das heißt in diesem Fall findet eine Umkehrung des im obigen Absatz beschriebenen Prozesses statt, und kleine Tropfen wachsen auf Kosten der großen.

Das heißt man kann durch eine geschickte Substanzwahl und unter Ausnutzung von Diffusionsprozessen eine stabile Emulsion herstellen, die nicht zerfällt.

Die freie molare Energie von Substanz I in Substanz II ist durch Gleichung 2.4-19 gegeben.⁴²
Die Quellung von Substanz II durch Substanz I erfolgt so lange, bis $\Delta G_1 = 0$.

$$\Delta \bar{G}_1 = RT \left(\ln \phi_I + \left(1 - \frac{1}{j_2} \right) \phi_{II} + \phi_{II}^2 \chi + 2\gamma \cdot V_{MII} / rRT \right) \quad (2.4-19)$$

wobei: ϕ = Volumenfraktionen der Substanzen I und II

χ = empirischer Term zur Beschreibung der Wechselwirkung beider Substanzen

γ = Oberflächenspannung

V_{MII} = Molvolumen der Substanz II

j_2 = Quotient der Molvolumen = V_{MII} / V_{MI}

Das Substanzvolumen I, welches pro Volumeneinheit von Substanz II adsorbiert wird, wird Quellkapazität V_I / V_{II} genannt. Je kleiner j_2 ist, um so größer ist die Quellkapazität. Hieraus folgt, daß für eine möglichst effektive Quellung Substanz II ein geringes Molvolumen, das heißt ein möglichst geringes Molekulargewicht, aufweisen muß. Für $j_2 < 20$ wird der Term χ für die Quellkapazität vernachlässigbar klein.

Das Zweischnitt-Quellverfahren von Polymerteilchen

Der erste Quellschritt beim Ugelstad-Verfahren ist das Vorquellen der Saat-Latexpartikel mit einer wasserunlöslichen Substanz II. Liegt diese Substanz als Mikroemulsion in Form von winzigsten Tröpfchen vor, so wird dieser Vorgang gemäß Gleichung 2.4-18 begünstigt. Die Diffusion der Substanz II durch die Wasserphase in die Latexpartikel wird zusätzlich begünstigt, indem man eine mit Wasser mischbare Substanz, wie z.B. Aceton, zusetzt, die gleichzeitig Lösungsmittel für Substanz II ist.

Der zweite Quellschritt ist die Hauptquellung mit dem Monomer. Das Monomer muß die Eigenschaften von Substanz I, erfüllen. Styrol oder Divinylbenzol sind hierfür gut geeignet. Sie sind unpolar und dennoch in geringem Maße wasserlöslich.

Es bildet sich somit eine stabile Emulsion durch Diffusion aufgrund von Entropieeffekten. Um diesen Effekt maximal zu nutzen, darf Substanz II nicht aus dem Saat-Latex in die Wasserphase zurückdiffundieren. Die Rückdiffusion wird minimiert, indem man nach erfolgter Vorquellung, das Aceton aus dem System über Vakuum abzieht. Das Verfahren wird zusätzlich verbessert, wenn die Vorquellsubstanz II gleichzeitig als Radikalstarter für den späteren Polymerisationsprozeß dienen kann. Dioctanoylperoxid ist ein Radikalstarter, der die Anforderungen für

⁴² Ugelstad, J. (1980)

Substanz II erfüllt. Es ist zum einen wasserunlöslich und zum anderen ausreichend niedermolekular, so daß maximale Quellkapazitäten erreicht werden können.

Nachfolgend werden die Vorteile des Ugelstad-Verfahrens gegenüber herkömmlichen Quellverfahren, wie z.B. dem Vanderhoff-Verfahren, genannt:

Der als Ausgangssubstanz verwendete Saat-Latex wird durch Emulsionspolymerisation gewonnen und ist deshalb hochmonodispers. Dies gewährleistet eine einheitliche Vorquellung der ca. 1 µm großen Latex-Partikel mit Substanz II.

Substanz II sollte eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit und ein niedriges Molekulargewicht vorweisen. Sie erfüllt praktischerweise gleichzeitig die Funktion des Radikalstarters. Um eine einheitliche Vorquellung durch Diffusion zu erzielen, muß die Tropfengröße von Substanz II unterhalb der des Saat-Latex liegen.

Da jedes Latex-Teilchen einheitlich mit Substanz II vorgequollen wurde, erfolgt auch eine einheitliche Aufnahme von Substanz I, dem Monomer. Somit erreicht man eine einheitliche Volumenzunahme aller Teilchen, also eine hochmonodisperses Endprodukt.

Im Vergleich zu herkömmlichen Quellverfahren liegt der mit dem Ugelstad-Verfahren erreichbare Volumenzuwachs um den Faktor 5 – 20 höher.

Durch die Verwendung eines wasserunlöslichen Initiators wird eine Polymerisation in der wäßrigen Phase außerhalb des Saat-Latex weitgehend vermieden.

Verwendung von Methacrylaten als Monomere

Der Einsatz von Methacrylaten als Monomere beim Ugelstad-Verfahren ist nicht unproblematisch. Methacrylate unterscheiden sich von Styrol und Divinylbenzol maßgeblich durch eine erhöhte Polarität und Wasserlöslichkeit. Dies bedeutet, daß ein erhöhter Monomeranteil in der wäßrigen Phase verbleibt und nicht in die Latexpartikel eindiffundiert. In diesem Fall kann es zur Polymerbildung außerhalb der Latexteilchen kommen, was die unerwünschte Bildung einer zweiten Teilchenklasse zur Folge hat. Okubo et al.⁴³ konnten diesen Effekt bei der Quellung von Polystyrol-Latexteilchen mit Ethylmethacrylat zurückdrängen. Durch die Zugabe von NaCl wurde die Wasserlöslichkeit des Methacrylates verringert. Außerdem wurde CuCl₂ als wirksamer Inhibitor für die Methacrylatpolymerisation in der wäßrigen Phase eingesetzt.

⁴³ Okubo, M. (1997)

Die bereits in Kapitel 2.4.1 aufgezeigten unterschiedlichen Reaktivitäten von Styrol und Methacrylaten, sowie ihre unterschiedlichen Mischbarkeiten mit der eingesetzten Verdünnerlösung und dem zu quellenden Saat-Latex können ebenfalls Probleme bei der Copolymerisation mit sich bringen.

Verwendet man z.B. zur Quellung von Polystyrol-Latexpartikeln Methylmethacrylat- und Ethyldimethacrylat-Monomere, so kann es zum Ausschluß der Polystyrolphase kommen, was eine Beeinträchtigung der Stabilität der Teilchen zur Folge hätte. Dies kann nur durch die Wahl eines geeigneten Verdünnersystems verhindert werden, so daß während der gesamten Polymerisationsphase ein homogenes System aufrechterhalten bleibt. Abbildung 2.4-7 zeigt schematisch diesen Ausschluß, der nur durch die Zugabe eines geeigneten Porogens wieder aufgelöst werden kann (Weg C).

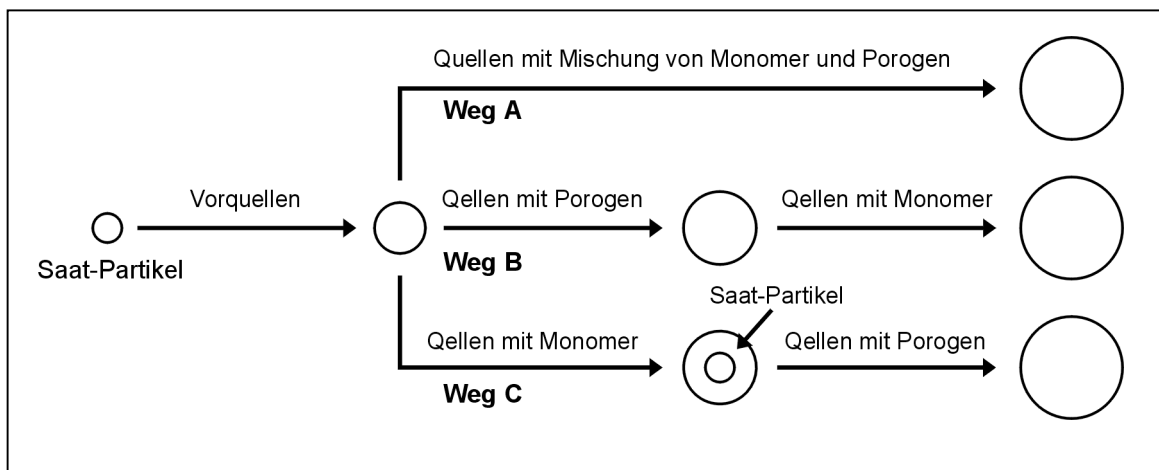


Abbildung 2.4-7

Auswirkungen des Verdünnergemisches bei der Quellung von Polystyrol-Latexteilchen mit Methylmethacrylat- und Ethyldimethacrylat-Monmeren.⁴⁴

⁴⁴ Hosoya, K. (1993)

2.4.6 Etablierung von Porosität

Wie in Kapitel 2.3 gezeigt werden konnte, ist für einen effektiven Stoffaustausch des Analyten zwischen mobiler und stationärer Phase eine gewisse Porosität des Trägermaterials Voraussetzung.

Für die Ausbildung von Poren während der Polymerisationsphase von gequollenen Polymerpartikeln existiert, der in Abbildung 2.4-8 dargestellte, vielfach diskutierte Mechanismus.

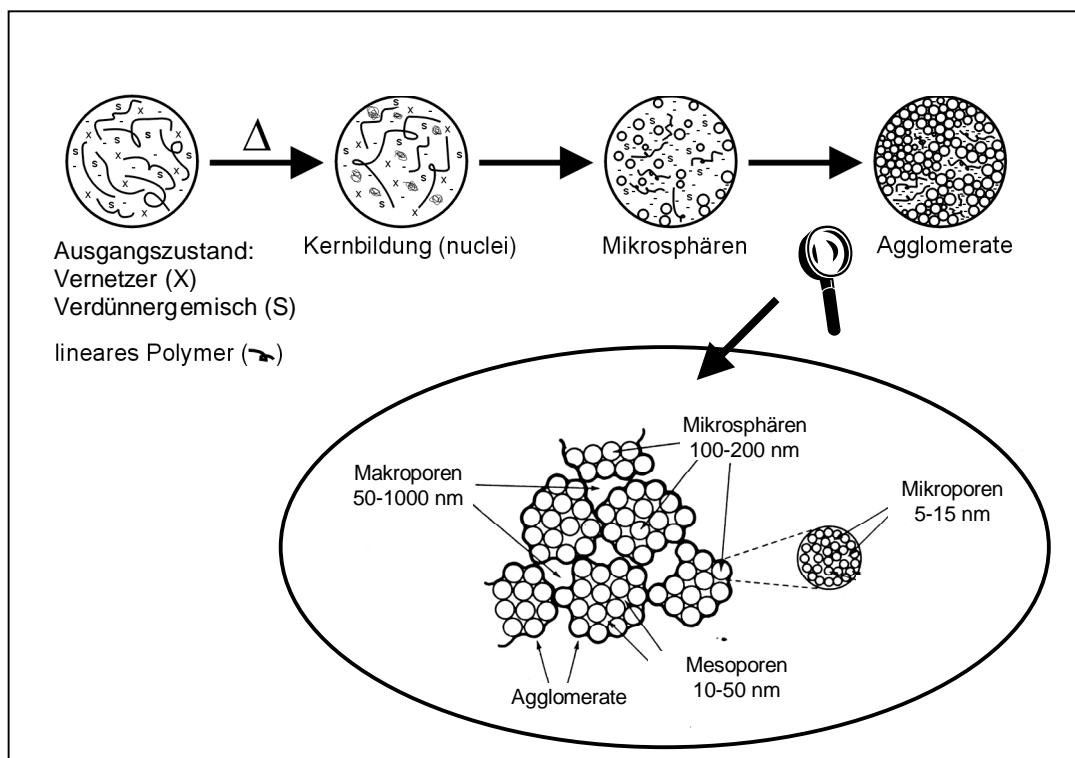


Abbildung 2.4-8
Mechanismus der Porenbildung⁴⁵ und Ausbildung der Porenklassen.⁴⁶

Zu Beginn der Polymerisation liegt innerhalb der gequollenen Polymertröpfchen ein homogenes System, bestehend aus linearen Polymerketten, aufgesaugtem Monomer bzw. Vernetzer, Verdünnungsmittel und Radikalstarter, vor (vgl. Abbildung 2.4-8).

Mit Erhöhung der Temperatur wird der Radikalstarter aktiviert, das heißt, die Polymerisation wird gestartet und die 1. Phase der Porenbildung beginnt. Wachsende Polymerketten beginnen zu vernetzen und sogenannte Kernbereiche (Nuclei), in einer Größenordnung zwischen 10 und 30 nm, werden gebildet.

⁴⁵ Cheng, C.M. (1992)

Der Beginn der 2. Phase der Porenbildung ist gekennzeichnet durch eine Trennung der anfänglich homogenen Phase. Die wachsenden Kernbereiche aggregieren zu sogenannten Mikrosphären (100-200 nm) und setzen sich innerhalb der Tröpfchen ab. Die bei diesem Vorgang gebildeten Lücken ergeben Mikroporen mit Durchmessern kleiner 15 nm.

In der dritten Phase der Porenbildung lagern sich die Mikrosphären zu Agglomeraten zusammen, und die dabei entstehenden Lücken bilden größere Poren innerhalb des Polymerpartikels. Mesoporen entstehen durch zurückbleibende Lücken zwischen den Mikrosphären, und die Lücken zwischen den Agglomeraten bilden den makroporösen Anteil des Gesamtporenvolumens. Die resultierende Porosität wird bei diesem Vorgang im wesentlichen von folgenden vier Variablen, bestimmt:

Die Kettenlänge der zu quellenden polymeren Phase, die Monomermenge und die Verdünnerzusammensetzung, sowie die Polymerisationstemperatur. Die polymeren Kettenmoleküle und der Verdünner werden auch Porogene genannt.

Poröse Polymerkörper werden zum Teil direkt über Suspensionspolymerisation oder über mehrstufige Quellverfahren hergestellt. Über die Wirkungsweise dieser Variablen existieren je nach Syntheseverfahren verschiedene, sich zum Teil widersprechende Theorien. Speziell für das Ugelstad-Verfahren liegen diesbezüglich noch keine schlüssigen Überlegungen vor.

Die Verdünnerzusammensetzung beschreibt ein Gemisch aus organischen Lösungsmitteln, bestehend aus einem Solvens- und einem Nonsolvensanteil für die wachsenden Polymerketten. Verdünnergemische mit einem erhöhten Solvensanteil bewirken eine bessere Solvatisierung der wachsenden Polymerketten. Unter diesen Bedingungen können die Molekülstränge weiter in den Raum hineinwachsen als, unter nicht solvatisierenden Bedingungen. Der Zeitpunkt der Phasentrennung, und somit die Porenbildung sollte deshalb maßgeblich durch die Verdünnerzusammensetzung beeinflusst werden.

Solvens und Nonsolvens müssen sich während der Polymerisation chemisch inert verhalten und danach wieder leicht abzutrennen sein. Als Solvens für das Styrol-Divinylbenzol-System sind Toluol, Ethylbenzol, 1,2-Dichlorethan oder Tetrachlormethan geeignet. Als Nonsolvens werden aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. n-Hexan oder Fettalkohole verwendet. Das Monomer wird zusammen mit dem Verdünner vermischt als Gesamtorganische Phase bei der Synthese zugegeben.

⁴⁶ Sherrington, D.C. (1988)

Die durch Phasentrennungen und Vernetzungen der wachsende Polymerketten gebildeten Poren, sind bei Syntheseabschluß mit den Porogenen gefüllt. Deshalb müssen die Polymerkörper stets sorgfältig aufgereinigt und getrocknet werden, um Lösungsmittelreste zu entfernen und die Poren für spätere Anwendungen frei zugänglich zu machen.

In den folgenden Abschnitten soll eine Literaturzusammenstellung über die Etablierung von Poren bei der Herstellung von Polymer-Partikeln gegeben werden. Die Kapitel sind gemäß der einzelnen Synthesevariablen unterteilt.

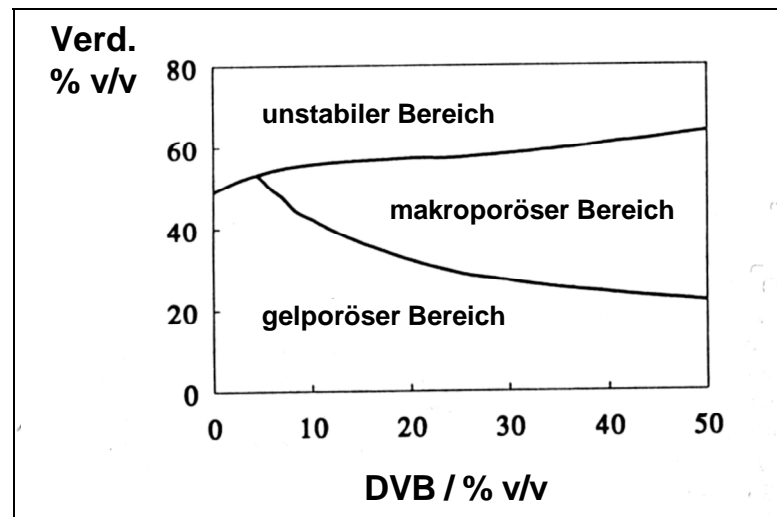
Einfluß des Monomer zu Verdünner-Verhältnis

Für die Herstellung von makroporösen Polymer-Teilchen für die Chromatographie kann das Monomer zu Verdünner-Verhältnis nicht beliebig variiert werden. Anhand Abbildung 2.4-9 kann man erkennen, daß der Stabilitätsbereich für dieses System bei einem Quervernetzungsgehalt von mindestens 5% v/v DVB liegt. Bei kleinere DVB-Gehalten erhält man lediglich gelartige Polymere. Der Verdünneranteil sollte sich zwischen 20 und 60% v/v bewegen. Mit zunehmendem Quervernetzer- und zunehmenden Verdünneranteil nimmt der mittlere Porendurchmesser ab und die spezifische Oberfläche zu.⁴⁷

Verwendet man kommerziell erhältliches Divinylbenzol als Quervernetzer, so muß beachtet werden, daß dieses in der Regel nur zu 50-60% aus zweifach ungesättigten DVB-Isomeren besteht. Die restlichen 40-50% bestehen aus einfach ungesättigtem Ethylvinylbenzol-Isomeren, die keine quervernetzenden Eigenschaften und geringere Reaktivitäten aufweisen.⁴⁸

⁴⁷ Cheng, C.M. (1992) auch Fernanda, M.B. (1997)

⁴⁸ Schwachula, G. (1975)

**Abbildung 2.4-9**

Stabilitätsbereich des Systems Styrol-Divinylbenzol und Verdünner (Verd.) bei einem Mehrschrittquellverfahren.⁴⁹

Für die Suspensionscopolymerisation von Glycidylmethacrylat (GMA) mit Ethylenglycol-dimethacrylat (EGDMA) konnten Svec et al.⁵⁰ ähnliche Abhängigkeiten feststellen. Sie verwendeten Polyvinylpyrrolidin als äußere Phase und ein Gemisch aus Cyclohexanol und Dodecanol als Verdünner. Mit zunehmenden Quervernetzer- und zunehmenden Verdünneranteil konnten größere Porenoberflächen beobachtet werden.

Einfluß der Verdünnerzusammensetzung

Nach Rabelo⁵¹ steigt beim Mehrschritt-Quellverfahren die Gesamtporosität mit steigendem Nonsolvensanteil in der organischen Phase. Kun und Kunin⁵² konnten zeigen, daß bei Verwendung von Nonsolventien im allgemeinen die Phasentrennung bei der Bildung der Mikrosphären früher einsetzt, als bei der Verwendung von Solventien, die das Kettenwachstum der sich bildenden Kernbereiche länger stabilisieren können. Dies bedeutet, daß Nonsolventien im Vergleich zu Solventien die Ausbildung größerer mittlerer Poredurchmesser begünstigen, und somit ein vergrößertes Porenvolumen bei kleinerer Oberfläche bewirken. Insgesamt fällt die Porengrößenverteilung breiter aus, als bei dem Einsatz von 100% Solvens. Tabelle 2.4-3 zeigt eine Zusammenstellung von Porencharakteristika in Abhängigkeit der Verdünnerzusammensetzung.

⁴⁹ Häupke, K. (1974)

⁵⁰ Svec, F. (1981)

⁵¹ Rabelo, D. (1994)

⁵² Kun, K.A. (1965) auch Moore, J.C. (1969)

Tabelle 2.4-3

Oberfläche, Porenvolumen und Ausschlußbereich in Abhängigkeit der Verdünnerzusammensetzung bei der Suspensionspolymerisation.

Verdünner	Partikel-Oberfläche	Porenvolumen	Ausschlußbereich ^(a)
100% Solvensanteil ⁵³	500 m ² /g	ca. 0,5 ml/g	M _w = 5 · 10 ⁴
100% Nonsolvensanteil ⁵⁴	10 – 100 m ² /g	bis 3,0 ml/g	M _w = 10 ⁸

(a) Meßwert aus der inversen AC: vgl. Kap. 2.5.3

Okay⁵⁵ stellte thermodynamische Berechnungen zur Ausbildung von Polystyrol-Divinylbenzol-Netzwerken in Anwesenheit von Verdünnern bei Suspensionspolymerisationen auf. Die Berechnungen stimmen mit den eingangs geschilderten Ergebnissen überein. Es konnte mathematisch gezeigt werden, daß mit zunehmendem Quervernetzeranteil und mit abnehmenden Solvatisierungseigenschaften des Verdünnergemisches die Porosität des Materials zunimmt.

Cheng et al.⁵⁶ haben bei der Polymersynthese mit unterschiedlichen Verdünnerzusammensetzungen genau gegenteilige Ergebnisse erhalten. Ursache hierfür könnte sein, daß bei ihren Versuchen ein Quellverfahren verwendet wurde, was bedeutet, daß stets polymere Kettenmoleküle mit porogener Wirkung zugegen waren. Die Verwendung von reinem Solvens als Verdünner hat hier größere mittlere Porendurchmesser zur Folge und eine geringere spezifische Oberfläche als bei 100% Nonsolvens. Ihre Theorie zur Porenbildung besagt deshalb, daß ein erhöhter Nonsolvensanteil im Verdünner zwar auch eine raschere Phasentrennung begünstigt, doch hat sie in diesem Fall zur Folge, daß verstärkt Quervernetzungen ausgebildet werden, was insgesamt kleinere Poren und somit eine größere Oberfläche zur Folge hat.

⁵³ Sederel, W.L. (1973)

⁵⁴ Häupke, K. (1974)

⁵⁵ Okay, O. (1999)

⁵⁶ Cheng, C.M. (1992)

Einfluß der Kettenlänge der polymeren Phase

Für die Volumenzunahme der Saat-Latex-Teilchen bei der Quellung mit einer organischen Phase kann folgende einfache Beziehung aufgestellt werden:

$$\frac{(d_p)^3}{(d_{\text{Latex}})^3} = \frac{V_{\text{org}} + V_{\text{latex}}}{V_{\text{Latex}}} \quad (2.4-20)$$

wobei: d = Teilchendurchmesser für den Saat-Latex, bzw. für das gequollenen Teilchen

V = Volumen

Setzt man für die Teilchendurchmesser gängige Werte ein, das heißt für d_p 5 μm und für d_{Latex} 1 μm so kann man ausrechnen, daß das Volumen des ursprünglichen Latex-Teilchen gerade mal 0,8% des Volumens des gequollenen Teilchens ausmacht.

Hosoya et al.⁵⁷ konnten dennoch zeigen, daß bereits diese geringe Menge an linearen Polymerkettenmolekülen ausreicht, um die Porenbildung zu beeinflussen. Sie verglichen die Poreneigenschaften von zwei unterschiedlich hergestellten Polymerarten. Die eine wurden mittels Suspensionspolymerisation, also ohne Polymer als Porogen, und die andere Polymerart über ein Mehrschritt-Quellverfahren, also mit Polymer als Porogen hergestellt. So konnten Unterschiede in den Porenstrukturen aufgezeigt und Schlußfolgerungen auf die Wirkungsweise der Kettenmoleküle während der Polymerisationsphase gezogen werden.

Demnach muß darauf geachtet werden, daß der eingesetzte Verdünner die Latexmoleküle ausreichend solvatisiert. Andernfalls kann es während der Polymerisationsphase zu einem Ausschluß der Kettenmoleküle innerhalb des gequollenen Teilchens kommen. In diesem Fall haben die Kettenmoleküle keinen Einfluß mehr auf die Porenbildung und die Partikeloberflächen sind die gleichen, wie bei einer Suspensionspolymerisation.

Ist eine ausreichende Solvatisierung gegeben, so haben sowohl die Kettenlänge als auch die Konzentration des Polymers einen Einfluß auf die Porenbildung. Niedermolekulare Polymerketten haben die gleiche Wirkung wie ein Solvens. Bei Molmassen von 50.000 und mehr bewirkt das Polymer, ähnlich wie ein Nonsolvens, eine frühere Phasentrennung und somit größere Porenradialen. Wird der Saat-Latex über ein emulgatorfreies Verfahren dargestellt, so ist davon auszugehen, daß es sich um ein hochmolekulares Polymer handelt.⁵⁸

⁵⁷ Hosoya, K. (1993)

⁵⁸ Smigol, V. (1992)

Es gilt, daß eine enge Massenverteilung der Polymerketten eine enge Porengrößenverteilung zur Folge hat.⁵⁹

Einfluß der Polymerisationstemperatur

Takeda et al.⁶⁰ stellten fest, daß mit abnehmender Polymerisationsrate, also mit sinkender Temperatur, größere Porendurchmesser, bei engeren Porengrößenverteilungen erhalten werden.

Allerdings konnte Okay⁶¹ mit einem theoretischen Modell zeigen, daß die Auswirkungen sowohl der Polymerisationstemperatur als auch der Starterkonzentration nur einen geringfügigen Einfluß auf die sich herausbildende Porenstruktur haben können.

Im Verhältnis gesehen haben die Variablen Monomermenge und Verdünnerzusammensetzung einen weit aus größeren Einfluß als die Polymerisationstemperatur oder Starterkonzentration.

⁵⁹ Cheng, C.M. (1992)

⁶⁰ Takeda, K. (1988)

⁶¹ Okay, O. (1999)

2.4.7 Funktionalisierung des Trägermaterials

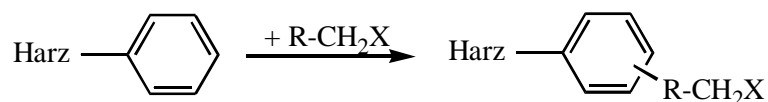
Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, Funktionalitäten in polymere Trägermaterialien einzuführen. Erstens während der Polymersynthese durch Copolymerisation eines Monomers, welches die entsprechende funktionelle Gruppe schon mit sich führt, oder zweitens, durch eine nachträgliche chemische Modifizierung des fertigen Polymers.

Die zuerst genannte Variante scheint auf den ersten Blick die effektivere Art der Funktionalisierung zu sein. Sie ist jedoch nicht für jedes Polymerisationsverfahren geeignet. Vorausgesetzt es existieren Monomere, die die gewünschte Funktionalität mit sich führen, so sind sie meist, auf Grund ihrer Funktionalität wesentlich polarer als Styrol oder Divinylbenzol. Eine Copolymerisation im Rahmen des Ugelstad-Verfahrens ist somit problematisch, denn wie in Kapitel 2.4.5 gezeigt werden konnte, beruht dieses Verfahren auf dem Prinzip von unpolaren, wasserunlöslichen Monomeren. Des weiteren erschweren unterschiedliche Reaktivitäten der Monomere eine einheitliche Copolymerisation mit einer statistischen Verteilung der funktionellen Gruppen (vgl. 2.4.1). Eine Anhäufung von Funktionalitäten im Inneren der Polymerteilchen ist in der Ionenchromatographie jedoch nicht von Nutzen. Nur an der Oberfläche, oder in oberflächennahen Porenkanälen, anhaftende funktionelle Gruppen bewirken effiziente Trennungen.

Bei der nachträglichen chemischen Modifizierung gibt es diese Problem nicht, denn die Reaktanden greifen über die äußere Oberfläche das Polymergerüst an.

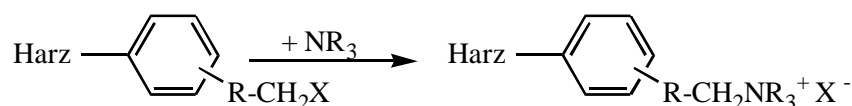
Das bei der Synthese von Anionenaustauschern am häufigsten eingesetzte Verfahren beruht auf zwei Teilschritten:

Zunächst wird eine α -Halogenalkylgruppe über eine elektrophile Substitutionsreaktion an den Aromatenringen des PS/DVB-Harzes eingeführt:



Der Rest R beschreibt die Art der Ankergruppe, mit der die funktionelle Gruppe an das Polymergerüst gebunden ist. Je nach der Selektivitätsanforderung an das Austauschermaterial kann R unterschiedliche Kettenlängen aufweisen, oder auch polare Substituenten tragen.⁶² Bei der zweiten Synthesestufe wird dann das Halogenatom durch die gewünschte Aminogruppe substituiert:

⁶² Nowak, M. (2000)



Die Wahl der Aminogruppe bestimmt letztendlich die Funktionalität. Tabelle 2.4-4 gibt eine Auswahl einiger gängiger Anionenaustauschergruppen.

Tabelle 2.4-4

Auswahl gängiger Amine für die Anionenchromatographie.⁶³

Amin (NR ₃)		R ₁	R ₂	R ₃
Trimethylamin	(TMA)	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Ethyl dimethylamin	(EDMA)	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃
Dimethylethanolamin	(DMEA)	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH
Diethanolmethylamin	(DEMA)	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	CH ₃
Triethanolamin	(TEA)	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH

Die Tabelle verdeutlicht die beiden Variationsmöglichkeiten bei der Wahl der Aminogruppe. Die Alkylsubstituenten können in ihrer Hydrophilie, durch den Austausch der Methyl- mit Ethylsubstituenten und in ihre Polarität durch den Austausch mit Hydroxyethylgruppen variiert werden. Beides nimmt Einfluß auf das Retentionsverhalten der Analyten bei der Trennung.

Fritz et al.⁶⁴ konnten zeigen, daß mit zunehmender Kettenlänge des Alkylsubstituenten, von Methyl- bis Octyl-Resten, die Retentionszeiten der meisten einwertigen Anionen ansteigen. Der Effekt ist um so stärker, je polarisierbarer die Ionen sind. Wohingegen die Retentionszeiten der Anionen schwacher Säuren nahezu unbeeinflusst bleiben. Die Ursache hierfür liegt in der geringeren Solvatisierung der hydrophoben Alkylketten durch die polaren Eluenten. Weiche Anionen, wie Nitrat, Bromid oder Jodid, sind weniger stark hydratisiert, als z.B. Fluorid und bilden somit stärkere Wechselwirkungen mit den Alkylketten des Amins aus.

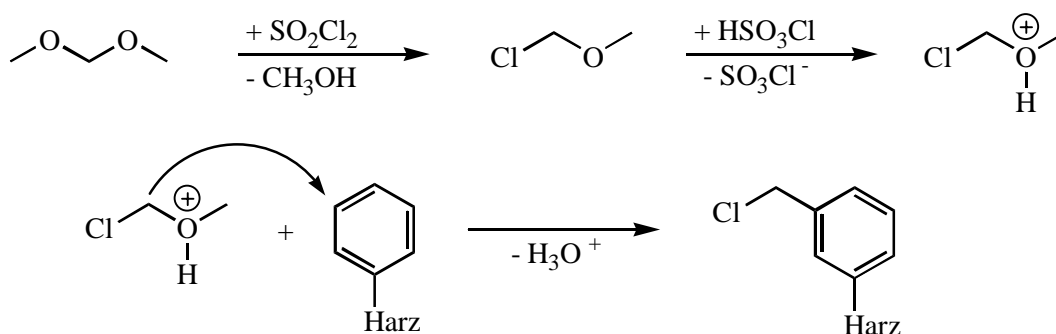
⁶³ Nowak, M. (1999)

⁶⁴ Fritz, J.S. (1984)

Für den Einsatz von stark alkalischen Eluenten ($[\text{OH}^-] > 0,1 \text{ M}$) konnte Nowak⁶⁵ zeigen, daß mit zunehmender Polarität der Aminosubstituenten die Retentionszeiten der sowohl weichen als auch harten und der zweiwertigen Anionen stark verkürzt werden. Dieser Effekt ist als Hydroxidselektivität⁶⁶ bekannt und hat seine Ursache in der generell erhöhten Elutionskraft von OH^- -Ionen bei steigender Polarität der Austauscherguppen.

In der Praxis wird die Einführung der Halogenalkylgruppe über eine Reaktion mit dem entsprechenden Halogenalkyl-Ether durchgeführt. Da diese Substanzgruppe jedoch im Verdacht steht Krebs zu erzeugen, wurde im Hinblick auf eine mögliche kommerzielle Anwendbarkeit ein Verfahren gewählt, bei dem diese Substanz nur als Intermediat im Verlauf der Synthese gebildet wird.⁶⁷

Für die Einführung einer Chlormethylgruppe ergibt sich folgender Reaktionsverlauf:



Hierbei wird das Polymer zunächst in Formaldehyddimethylacetal (Dimethoxymethan) suspendiert. Die Umsetzung des Lösungsmittels zum Chlormethylmethylether wird unter Kühlung durch langsames Zutropfen von Sulfurylchlorid durchgeführt. Die Protonierung des Ethersauerstoffes erfolgt durch Zugabe von Chlorsulfonsäure. Dadurch wird das nachbarständige Kohlenstoffatom positiviert, so daß ein elektrophiler Angriff auf das π -Elektronensystem des Aromaten möglich wird.

Nach Beendigung der Reaktion werden die im Überschuß eingesetzten Reaktanden durch Zugabe von H_2O hydrolysiert, so daß eine Entweichung des carcinogenen Chlormethylmethylether, während der Aufarbeitung vermieden werden kann.

⁶⁵ Nowak, M. (1999)

⁶⁶ Haddad, P.R. (1990)

⁶⁷ Hauptmann, R. (1986)

Die anschließende Aminierung des chloromethylierten Polymers wird unter Rückfluß in einer Mischung aus Acetonitril und dem jeweiligen Amin durchgeführt. Diese Austauschreaktion verläuft nahezu quantitativ. Somit werden die erzielbaren Kapazitätswerte für das Endprodukt durch die Effizienz der vorangegangenen Chloromethylierung bestimmt. Die Reaktionstemperatur und –dauer haben hierbei einen entscheidenden Einfluß.⁶⁸

Der Frage, inwiefern die aggressiven Reaktionsbedingungen der Funktionalisierungsreaktion das Polymergerüst und somit die Porenstruktur nachhaltig verändern, ist bislang kaum nachgegangen worden. Es ist nur eine Arbeit bekannt, bei der die Auswirkungen der Chlorosulfonierung auf die Poreneigenschaften von PS/DVB-Polymerharzen hinterfragt wurde⁶⁹. Durch elektronenmikroskopische Untersuchungen konnten morphologische Veränderungen an den Oberflächen bestimmter Polymerchargen nach der Funktionalisierungsreaktion festgestellt werden. Hierbei handelte es sich um Polymere aus Suspensionspolymerisationen mit 100% v/v Nonsolvens- und bis zu 40% v/v DVB-Anteil.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Fragestellung weiter vertieft. Allerdings wurden nicht nur morphologische Effekte untersucht, sondern es wurden auch die Porenverteilungen unterschiedlicher Polymerchargen vor und nach der Funktionalisierung charakterisiert.

⁶⁸ Fritz, J.S. (1979)

⁶⁹ Rabia, I. (1996)

2.5 Charakterisierung

2.5.1 IR-Spektroskopie von Polymeren

Die IR-Spektroskopie findet in der Kunststoffindustrie breite Anwendung. Fortschritte in der IR-Technik zur Charakterisierung von Polymeren begünstigte die Herstellung optimierter Materialien, wovon wiederum die Industrie profitieren konnte.

Neben der Identifizierung und Quantifizierung von Füll- und Zusatzstoffen wird die IR-Spektroskopie zum Zwecke der Strukturaufklärung genutzt. Informationen über Taktizitäten, Kristallisationseigenschaften und räumliche Anordnungen bzw. Verzweigungen von Ketten können auf diesem Wege erhalten werden. In der Fachliteratur ist eine große Zahl von Anwendungsbeispielen dieser Art beschrieben.⁷⁰

Das Hauptproblem bei der Charakterisierung von Polymeren mittels IR-Spektroskopie liegt weniger in der Interpretation der Meßwerte, als in der Probenvorbereitung und der Wahl der geeigneten Aufnahmetechnik. Feststoffe können entweder in Lösung gebracht, als Film abgeschieden, in Paraffinöl suspendiert, mit KBr gepreßt, pyrolysiert oder je nach Beschaffenheit direkt mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR) oder in diffuser Reflexion (DRIFT) vermessen werden.

Die in dieser Arbeit zu charakterisierenden pulverförmigen Polystyrol-Divinylbenzol-Methacrylat-Copolymere sind auf Grund ihres hohen Quervernetzungsgrades quasi unlöslich. Ihre Größe von ca. 4 μm macht sie anfällig für störende Reflexionen (Christiansen-Effekt),⁷¹ so daß Preßlinge in KBr problematisch sind. Paraffinöl ist ebenso untauglich, denn es zeigt starke Eigenabsorptionen in den Bereichen von 3000 cm^{-1} und 1400-1500 cm^{-1} , wo auch die charakteristischen Banden des Styrols liegen. Da das Pyrolyseverfahren eine zu aufwendige Technik für die routinemäßige Polymeranalytik ist, sollen im Folgenden die diffuse Reflexion und die abgeschwächte Totalreflexion als alternative Methoden vorgestellt werden. Beide Techniken haben den Vorteil, daß die Probe in der Regel direkt, ohne besondere Vorbereitungsschritte vermessen werden kann.

⁷⁰ Smith, A.L. (1979)

⁷¹ Günzler, H. (1996)

Diffuse Reflexions FT-IR (DRIFT)

Diese Methode ist sehr gut geeignet für IR-Aufnahmen von pulverförmigen Proben. Da lediglich das Streulicht detektiert wird, können auch Proben verwendet werden, die nicht in Transmission zu vermessen sind.

Um zu gewährleisten, daß nur diffuses Streulicht den Detektor erreicht muß die Probe innerhalb eines speziell konstruierten Probenhalters plaziert werden. Abbildung 2.5-1 zeigt zur Verdeutlichung den schematischen Strahlengang innerhalb des Probenhalters.

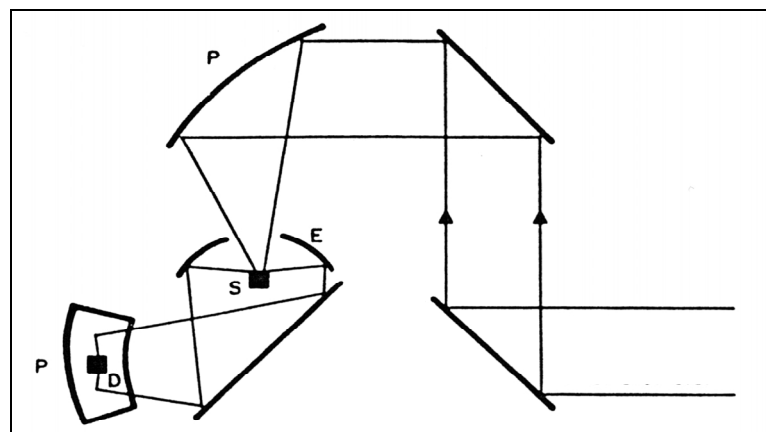


Abbildung 2.5-1
Schematischer Strahlengang bei der DRIFT.⁷²

Die, aus dem Interferometer kommende, IR-Strahlung wird über den Parabolspiegel P auf die Probe S fokussiert. Die diffuse Streustrahlung wird über den Ellipsoid E gesammelt und über einen weiteren Spiegel auf den Detektor D fokussiert. Von der Probenoberfläche direkt reflektierte Strahlung würde die Empfindlichkeit der Messung erheblich herabsetzen. Sie passiert ungehindert die Öffnung bei E, so daß sie nicht den Detektor erreichen kann.

Maßgebliche Theorien zur quantitativen Auswertung von diffusen Reflexionsmessungen stammen von Kubelka und Munk.⁷³ Hierbei werden Streulichtintensität und Probenkonzentration in ähnlicher Art, wie bei Lambert-Beers Transmissions-Gesetz, zueinander ins Verhältnis gesetzt:

⁷² Fuller, M.P. (1978)

⁷³ Kubelka, P. (1931 und 1948)

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (2.5-1)$$

wobei: R_{∞} = Reflexionsgrad an der Probenoberfläche bei unendlicher Schichtdicke

s = Streukoeffizient; abh. von der Partikelgröße und ihrer Verteilung

k = molarer Absorptionskoeffizient

= $2.303 \cdot a \cdot c$ (wobei a = Reinabsorption; c = Probenkonzentration)

R_{∞} ist ein Wert, der in der Praxis nicht zu erhalten ist und kann durch das Verhältnis R_{∞} (Probe) / R_{∞} (Standard) ersetzt werden. Als Standard dient eine nichtabsorbierende Substanz, mit einem hohen Maß an Reflexionsvermögen über den gesamten Meßbereich. Hierfür sind Alkalimetallsalze, insbesondere KCl und KBr sehr gut geeignet.⁷⁴ Idealerweise wird die Probe vermischt mit KBr vermessen. Dies hat den Vorteil, daß das hohe Reflexionsvermögen von KBr zu einer Verstärkung der Quantenausbeute für die diffus gestreute Strahlung der Probe führt. Die Probe sollte in einer Konzentration zwischen 1 und 5%, und die Partikelgrößen von Probe und Salz sollten möglichst einheitlich, unter 10 μm im Durchmesser vorliegen.⁷⁵ Diese Probenmischung wird in einen Tiegel mit ca. 5 mm Innendurchmesser bei gleicher Tiefe gegeben und mit definiertem Druck leicht zusammengepreßt, wobei eine glatte Oberfläche resultiert. Die erreichbare Reproduzierbarkeit liegt bei sorgfältiger Präparation bei einer relativen Standardabweichung von 3% und besser.⁷⁶ Für quantitative Messungen wird ein interner Standard empfohlen.

Abgeschwächte Totalreflexion (ATR)

Zur Untersuchung von Oberflächen gehört die abgeschwächte Totalreflexion (ATR) schon seit längerer Zeit zu den Standardmeßtechniken in der IR-Spektroskopie. Bekannt wurde diese Methode durch Arbeiten von Harrick⁷⁷ und Fahrenfort.⁷⁸

⁷⁴ Garton, A. (1992)

⁷⁵ Krishnan, K. (1980)

⁷⁶ Günzler, H. (1996)

⁷⁷ Harrick, N.J. (1960)

⁷⁸ Fahrenfort, J. (1961)

Das Meßprinzip ist in Abbildung 2.5-2 dargestellt.

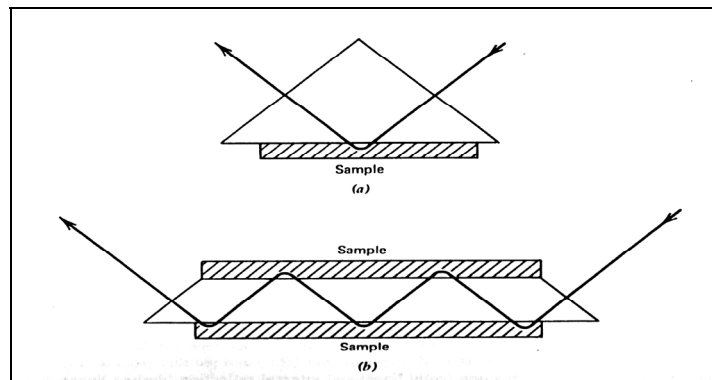


Abbildung 2.5-2

Meßprinzip bei der ATR.⁷⁹

(a) Einfachreflexionsprisma; (b) Mehrfachreflexionselement

Das Reflexionselement muß aus einem optisch dichteren Material gefertigt sein als die zu untersuchende Probe. Meist werden Germanium-, Zinkselenid- oder Diamantkristalle verwendet. Trifft die Strahlung aus dem optisch dichteren Medium auf die Probe, so wird die gesamte Strahlung in den Meßkristall zurückreflektiert, wenn der Einfallswinkel α den Grenzwinkel der Totalreflexion übersteigt. Nur ein geringer Teil der Strahlung dringt in die Probe bis zu einer Tiefe in der Größenordnung der Wellenlänge des eingesetzten Lichtes ein. Absorbiert die Probe diese Licht, so ergeben sich ähnliche spektrale Abhängigkeiten wie bei einer Transmissionsmessung. Allerdings mit veränderten Intensitätsverhältnissen der Banden, denn die Bandenintensität nimmt mit steigender Wellenlänge, auf Grund steigender Eindringtiefe, zu.

Da mit der ATR-Spektroskopie nur die Probenoberfläche erfaßt wird, können auch dicke, IR-undurchlässige Schichten untersucht werden, was diese Methode besonders für die Polymeranalytik interessant macht. Diese Eigenschaft bedingt jedoch, daß für quantitative Messungen ein optimaler Kontakt zwischen Probe und Probenhalter gewährleistet sein muß. In der Regel sind ATR-Probenhalter aus diesem Grund mit einer Drehmomentsschraube versehen, so daß ein reproduzierbarer Anpreßdruck der Probe auf den Kristall möglich ist. Die Messung pulverförmiger Proben ist ebenso möglich. Idealerweise sollte man solche Materialien zunächst in einem leicht verdampfbaren Lösungsmittel suspendieren und dann direkt auf den Kristall abscheiden. Feinkörnige, monodisperse Materialien können aber auch direkt auf den Probenhalter gleichmäßig verteilt aufgebracht werden.⁸⁰

⁷⁹ Smith, A.L. (1979)

⁸⁰ Smith, A.L. (1979)

IR-Spektren von Polystyrol und Methacryl-Copolymeren

Abbildung 2.5-3 zeigt das IR-Spektrum von Polystyrol. Es wurde bereits 1958 von Liang⁸¹ ausführlich diskutiert. Charakteristisch sind die beiden Banden des monosubstituierten Aromaten bei 760 und 700 cm^{-1} , die „5-Fingerbanden“ zwischen 1950 und 1650 cm^{-1} , sowie die Doppelbande zwischen 1490 und 1450 cm^{-1} . Die Intensität der Bande bei 550 cm^{-1} hängt nach Ropte⁸² von der Polystyrolkettenlänge ab und kann zur Identifizierung von Blockpolymeren herangezogen werden.

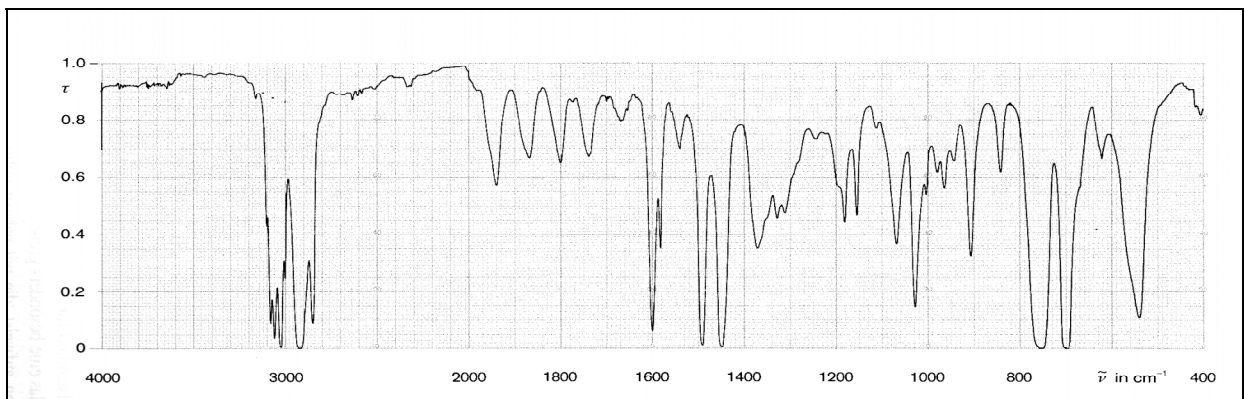


Abbildung 2.5-3

IR-Spektrum von Polystyrol als Film in Transmission gemessen.⁸³

Abbildung 2.5-4 zeigt die gestaffelten IR-Spektren von Polymethylmethacrylat und Polystyrol-Methylmethacrylat-Copolymer.

Mit zunehmenden Styrolanteil im Copolymer kann man folgenden Änderungen der Bandenintensitäten feststellen:

- Intensitätsabnahme der C=O-Valenzschwingungsbande der Methacrylsäure bei ca. 1740 cm^{-1}
- Intensitätszunahme der Polystyrol-Doppelbande zwischen 1490 und 1450 cm^{-1} , sowie der beiden Banden des monosubstituierten Aromaten bei 760 und 700 cm^{-1}

⁸¹ Liang, C.Y. (1958)

⁸² Ropte, E. (1966)

⁸³ Günzler, H. (1996)

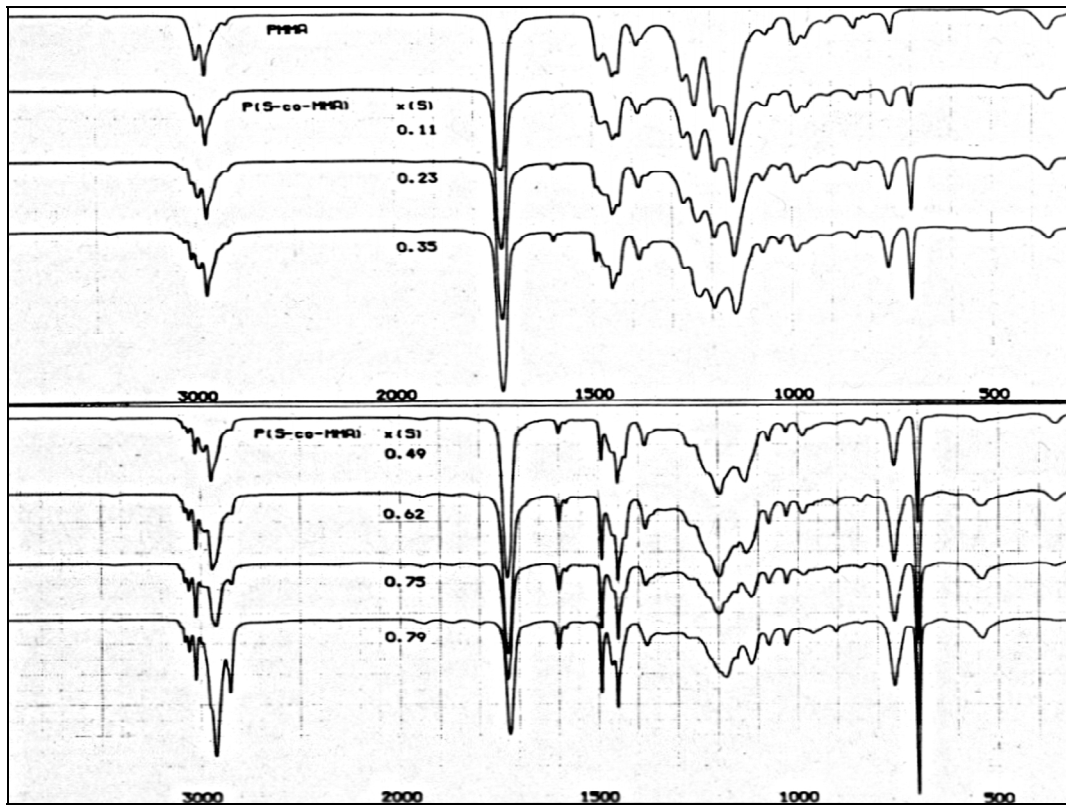


Abbildung 2.5-4

IR-Spektren von Polymethylmethacrylat und Polystyrol-Methylmethacrylat-Copolymer mit steigendem Styrolanteil von oben nach unten. Über die Aufnahmetechnik liegen keine Angaben vor.⁸⁴

Die aufgeführten Abbildungen machen deutlich, daß es mittels IR-Spektroskopie möglich ist quantitative Aussagen über die Zusammensetzung von Polystyrol-Methacrylat-Copolymeren machen zu können. Inwieweit dies auch auf pulverförmige, hochquervernetzte Polystyrol-Divinylbenzol-Methacrylat-Copolymere zutrifft, wurde als Teilaspekt innerhalb dieser Arbeit untersucht.

⁸⁴ Hummel, O.D. (1988)

2.5.2 Klassische Porosimetrie

Mit Porosimetrie ist die Bestimmung der Porengrößenverteilung und des Porenvolumens von Festkörpern gemeint. Bei der Quecksilber-Porosimetrie und BET-Methode handelt es sich, im Gegensatz zu der noch jungen inversen Ausschluß-Chromatographie (s. Kap. 2.5.3), um zwei klassische Methoden dieser Art.

Da sich die Meßbereiche der Quecksilber-Porosimetrie und der BET-Methode nur teilweise überschneiden müssen zur Aufstellung der vollständigen Porendurchmesserverteilung in der Regel beide Methoden angewendet werden.

Die hierfür erforderlichen Apparaturen sind kostspielig, ihre Wartung aufwendig und die Meßzeiten können bis zu 24 Stunden betragen. Zudem existieren Probleme bei der Untersuchung von Partikeln mit Teilchendurchmessern unter 20 μm .⁸⁵

Quecksilber-Porosimetrie

Bei der Quecksilber-Porosimetrie wird das Eindringen von flüssigem Quecksilber in den Festkörper in Abhängigkeit des angelegten Druckes verfolgt. Mit Erreichen eines Gleichgewichtsdruckes ist eine bestimmte Porenklasse mit Quecksilber gefüllt. Ihr Radius kann, unter der Annahme von zylindrischen Poren, über die Washburn-Gleichung berechnet werden :

$$P = -\frac{2\gamma}{r_p} \cos \theta \quad (2.5-2)$$

wobei: r_p = Porenradius in nm

p = Höhe des angelegten Druckes in Pa

γ = Oberflächenspannung von Quecksilber (= 474 mN/m bei RT)

θ = Kontaktwinkel der Oberfläche bei dem die Benetzung mit Quecksilber erfolgt

Der Kontaktwinkel θ ist nur für wenige Materialien bekannt und zudem abhängig von der Umgebungstemperatur. Da das Quecksilber bei den hohen Meßdrücken komprimiert wird, steigt die Temperatur der Probe während der Messung an, was wiederum eine Änderung des Kontaktwinkels zur Folge hat. Dies muß über einen gerätespezifischen Korrekturfaktor bei der Datenauswertung berücksichtigt werden, wodurch die Ergebnisse mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind. Ein weiterer Nachteil liegt in den hohen Arbeitsdrücken von über 1000

⁸⁵ Halasz, I. (1978)

bar⁸⁶ zur Erfassung von Porenradien kleiner 7,5 nm. Das heißt zur Charakterisierung von Mikroporen muß mit Drücken gearbeitet werden, die die Proben beschädigen und somit die Meßergebnisse verfälschen können.

Die BET-Methode

Bei der BET-Methode wird die zu charakterisierende Probe im Hochvakuum bis auf -196 °C , dem Siedepunkt von Stickstoff, heruntergekühlt und der Dampfdruck über der Probe in Abhängigkeit der zugegebenen N_2 -Menge gemessen. Zunächst wird die Probenoberfläche gleichmäßig mit einer einfachen Schicht des Adsorbats bedeckt. Mit steigender N_2 -Menge setzt nun die sogenannte Kapillarkondensation ein. Das heißt zunächst werden auf Grund von Kapillarkräften Mesoporen mit Radien zwischen 2 und 30 nm gefüllt⁸⁷ bis schließlich bei weiter ansteigender N_2 -Menge die gesamte Probe mit mehr als nur einer monomolekularen Schicht des Adsorbats bedeckt ist.

Die auf diesem Wege erhältliche Adsorptionsisotherme wurde erstmals von Brunauer, Emmet und Teller (BET) bestimmt.⁸⁸

Ohne Berücksichtigung der vor dem Beginn der Kapillarkondensation adsorbierten Schicht gilt folgende Gleichung:

$$r_p = \frac{8,28}{\lg(p / p_0)} \quad (2.5-3)$$

wobei: r_p = Porenradius in nm

p = Dampfdruck der zugeführten N_2 -Menge

p_0 = Dampfdruck des adsorbierten N_2

Somit läßt sich durch Messung von p_0 und Kenntnis von p der Porenradius r_p bestimmen. Auch hier gilt, wie bei der Quecksilber- porosimetrie, die vereinfachende Annahme von zylindrischen Poren. Unter drastischen Temperatur- und Druck-Bedingungen können die Radien von Mikroporen aufgrund der Kapillarkondensationseffekte bis maximal 30 nm bestimmt werden.

⁸⁶ De Vries, A.J. (1967)

⁸⁷ Schwedt, G. (1995)

⁸⁸ Brunauer, S. (1938)

2.5.3 Ausschlußchromatographie (AC)

2.5.3.1 Grundlagen der AC

Die Ausschlußchromatographie (AC) ist auch unter dem Namen Gelpermeationschromatographie (GPC), Molekularsiebchromatographie oder Gelfiltration (GFC) bekannt. In der englischen Literatur spricht man von der Size Exclusion Chromatography (SEC).

Es handelt sich hierbei um eine flüssigchromatographische Trennmethode, welche die Analyse von Molekülen im Oligomer- und Polymerbereich erlaubt. Der Hauptunterschied zu allen anderen Methoden der Chromatographie besteht darin, daß es während des Trennvorganges zu keinerlei Wechselwirkungen zwischen den Analyten und der stationären Phase kommt. Die Trennung beruht im wesentlichen darauf, daß unterschiedlich große Probenmoleküle aufgrund sterischer Ausschlüsse nur gewisse Porenbereiche der stationären Phase durchwandern können. Die mobile Phase stellt in diesem System die kleinste Molekülfraktion dar und kann in alle für die Analyten zugänglichen Poren eindringen. Die stationäre Phase ist somit als Einheit aus mobiler Phase und Festkörpermatrix anzusehen. Daher ergibt sich eine differierende Wechselwirkung zwischen gelöster Substanz und der stationären Phase bzw. zwischen gelöster Substanz und dem reinen Lösungsmittel. Die Ausschlußchromatographie kann deshalb als Grenzfall der Flüssig-Flüssig-Verteilungschromatographie betrachtet werden.⁸⁹

Moleküle, die beim chromatographischen Prozeß aufgrund ihrer Größe in Poren hineindiffundieren können, werden nicht in Flußrichtung weitertransportiert, solange sie sich innerhalb dieses Porenvolumens befinden. Kleine Moleküle wandern also langsamer als große Moleküle, die nicht in die Poren gelangen können. Hieraus wird klar, daß bei der Ausschlußchromatographie auch der Prozeß der Diffusion beteiligt ist. Hauptsächlich wird der Trenneffekt aber durch den sterischen Ausschluß bestimmt.⁹⁰

Die mobile Phase hat die Aufgabe eines Lösungsmittels und soll so ausgewählt werden, daß keine Adsorption der Analyten an der stationären Phase erfolgt. So werden beispielsweise wässrige Eluenten zur Analytik von polaren Proben wie Dextranen oder Poyethylenglycolen verwendet. Für unpolare Polymere, wie Polystyrole wird meist Tetrahydrofuran als Lösungsmittel eingesetzt.⁹¹

⁸⁹ Glöckner, G. (1982)

⁹⁰ Schwedt, G. (1986)

⁹¹ Determann, H. (1979)

Zur Charakterisierung unbekannter Probengemische muß zunächst die Trennsäule mit einem Testgemisch, bestehend aus Substanzen mit genau bekanntem Molekulargewichten, kalibriert werden. Die so für die jeweiligen Molekülmassen der Testsubstanzen erhaltenen Elutionsvolumen (V_e) dienen als Referenz zur Bestimmung der Molekülmassenverteilung der Polymerfraktionen der Probe. Abbildung 2.5-5 zeigt als Beispiel ein Kalibrations-Chromatogramm für Styrol-Oligomere mit $n = 1$ bis 14.

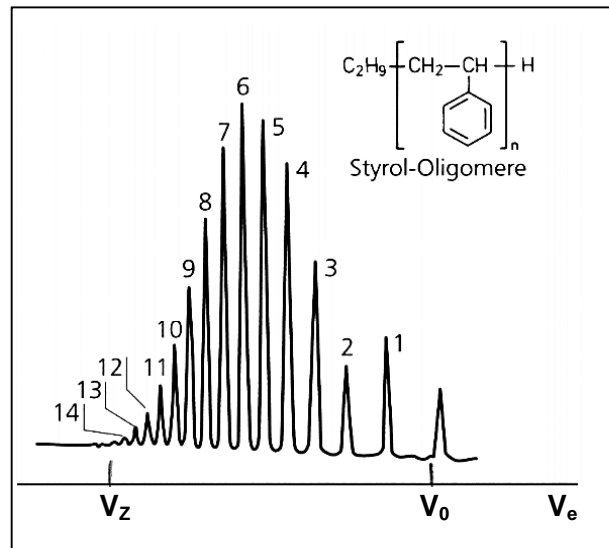


Abbildung 2.5-5

Kalibrations-Chromatogramm für die AC: Styrol-Oligomere mit $n = 1$ bis 14.⁹²

Die Kalibration sollte mit den selben Molekülen durchgeführt werden, wie sie auch in der Probe zu erwarten sind, denn das Elutionsvolumen entspricht der Größe eines Moleküls und nicht seiner Masse. Nur so kann eine korrekte Umrechnung des Elutionsvolumens auf die Molekülmasse gewährleistet werden. Selbstverständlich muß bei der Kalibration und der Probenmessung mit dem selben Lösungsmittel gearbeitet werden, denn ein und dasselbe Molekül kann in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedliche Größen haben und somit unterschiedlich schnell eluiert werden. Ein Polymermolekül kann je nach Lösungsmittel in gequollener oder geschrumpfter Form, solvatisiert oder nicht solvatisiert vorliegen.

Bei der Auswahl der Polymerstandards zur Kalibration der AC-Säule ist darauf zu achten, daß die Molekulargewichtsverteilung der einzelnen Massenfraktionen so gering wie möglich ist. Ein Maß für die Monodispersität des eingesetzten Standards ist der Quotient M_w/M_n . Dieser Quotient liegt bei kommerziellen Kalibrierstandards für die AC in der Regel zwischen 1,05 und 1,20. Nur für ein fiktives, molekulareinheitliches Polymer nimmt dieser Quotient den Wert eins

⁹² Schwedt, G. (1995)

an. Dies ist jedoch in der Praxis aus synthesespezifischen Gründen nicht möglich. M_w steht für das Molekulargewicht eines hypothetisch einheitlichen Polymers, das bezüglich Lichtstreuungs- oder Sedimentationsexperimenten die gleichen Eigenschaften haben würde, wie das vorliegende Gemisch. M_n steht für das Zahlenmittel des Molekulargewichts, das aus kolligativen Methoden wie z.B. osmotischer Messungen oder Endgruppenanalysen erhältlich ist. M_n wird immer kleiner als M_w sein, somit M_w/M_n immer größer als eins, da bei den zum Gewichtsmittel führenden Methoden die kleineren Individuen weniger ins Gewicht fallen, als bei den kolligativen Methoden.⁹³ Das Peakmaximum eines Chromatogramms in der AC entspricht jedoch weder M_w noch M_n des eingesetzten Standards. Deshalb wird, um Zuordnungsprobleme zu vermeiden, das Molekulargewicht kommerzieller Testsubstanzen für die AC als "Peak Molecular Weight" (M_p) angegeben. Es entspricht dem Molekulargewicht im Peak-Maximum des Chromatogramms.

Eine AC-Säule wird kalibriert, indem man den Logarithmus von M_p des jeweiligen Standards in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen aufträgt. Im Idealfall erhält man eine Gerade, welche die Säule charakterisiert. Abbildung 2.5-6 zeigt eine idealisierte Kalibrierkurve.

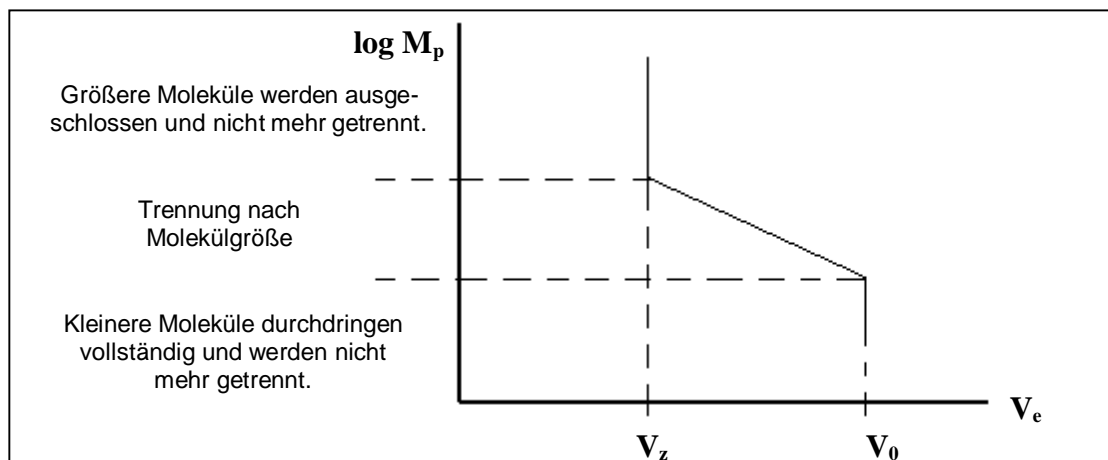


Abbildung 2.5-6
Schematische Kalibrierkurve einer AC-Säule.⁹⁴

V_e steht hierbei für das Elutionsvolumen der jeweiligen Substanz. Die kleinstmögliche Testsubstanzen eluiert nahe V_0 dem Totvolumen der Säule, welches dem Elutionsvolumen des Lösungsmittels entspricht. Das Zwischenkornvolumen V_z ist das Elutionsvolumen jener Testsub-

⁹³ <http://www.macherey-nagel.com> (2000)

⁹⁴ Unger, K.K. (1989)

stanz, die in keine der Poren einzudringen vermag und folglich nur den Raum zwischen den Partikeln des Packungsmaterials durchwandern kann. Somit beschreibt die Differenz zwischen V_0 und V_z das komplette Porenvolumen V_p der stationären Phase.

Der Meßaufbau für die AC ist der gleiche, wie bei der klassischen HPLC. Zur Detektion können UV oder RI-Detektoren verwendet werden. Lediglich an die Pumpe werden besondere Anforderungen gestellt. Sie muß sehr präzise und reproduzierbar arbeiten. Der Volumenstrom muß ständig überprüft werden, da AC-Messungen ausschließlich auf der Bestimmung des Elutionsvolumens beruhen. V_e ist dem Logarithmus von M_p proportional, so daß kleine Fehler bei der V_e -Bestimmung große Auswirkungen haben.

2.5.3.2 Inverse Ausschlußchromatographie

Die inverse Ausschlußchromatographie (inverse AC) beruht auf den gleichen theoretischen Grundlagen und praktischen Voraussetzungen, wie die AC. Invers ist hierbei lediglich die Fragestellung, die mit ihrer Durchführung verbunden ist. Es wird nicht eine zuvor kalibrierte Säule verwendet um unbekannte Oligomer- bzw. Polymergemische zu charakterisieren, sondern die Porenstruktur unbekannter Säulenmaterialien werden über die Chromatogramme definierter Testsubstanzen charakterisiert.⁹⁵ Diese Methode ist nicht nur auf neutrale Phasen wie sie in der AC eingesetzt werden beschränkt, sondern sie kann auch zur Charakterisierung von stationären Phasen für die Reversed Phase-, Ionenaustausch- oder Bioaffinitätschromatographie eingesetzt werden.⁹⁶

Mit der inversen AC können Porenradien zwischen 2 und 500 nm erfaßt werden. Dies liegt über dem Arbeitsbereich klassischer Methoden zur Oberflächencharakterisierung poröser Materialien wie BET-Methode oder der Quecksilber- porosimetrie (vgl. Kap. 2.5.2).

Ein weiterer Vorteil der inversen AC besteht darin, daß sie unter HPLC-Anwendungsbedingungen bei Anwesenheit einer mobilen Phase durchgeführt werden kann. Eventuell auftretende Quell- bzw. Schrumpfungsprozesse des porösen Säulenmaterials werden dadurch mit erfaßt. Die Meßbedingungen der BET-Methode bzw. Quecksilber- porosimetrie sind hingegen alles andere als chromatographie-ähnlich. Dies bedeutet, daß die zu charakteri-

⁹⁵ Barth, H.G. (1998)

⁹⁶ Gorbunov, A.A. (1988)

sierende Porenstruktur möglicherweise in einem anderen Zustand vorliegt, was zu abweichenden Ergebnissen führen würde.⁹⁷

Schließlich ist die inverse AC äußerst schnell, kostengünstig und in jedem HPLC-Labor ohne größeren apparativen Aufwand durchführbar.

In Tabelle 2.5-1 werden zur Verdeutlichung die wichtigsten Vor- und Nachteile der Methoden zur Oberflächencharakterisierung von Packungsmaterialien gegenübergestellt.

Tabelle 2.5-1

Methodenvergleich von BET-Methode mit Quecksilber-Pososimetrie und inverser AC.

	BET-Methode	Hg-Pososimetrie	Inverse AC
Zeitbedarf (ca.)	24 h	2 h	4 h
Probenvorbereitung (Zeit)	intensiv	gering	mittel
Probenschonung	gering	gering	hoch
Anschaffungskosten	hoch	hoch	gering
Betriebs- u. Wartungskosten	hoch	hoch	gering
Meßbereich (Porenradius)	2 – 30 nm	10 – 5000 nm	0,25 – 500 nm

2.5.3.3 Praxis der inversen AC

Zunächst muß die zu charakterisierende Phase in einen HPLC-Säulenkörper gefüllt werden. Dieser sollte aus Edelstahl gefertigt sein, denn an den Innenwänden von Kunststoffsäulen könnten die verwendeten Polymerstandards adsorbieren. Um eine ausreichend homogene Packungsdichte zu erlangen, sollten Materialien mit mittleren Korngrößen unter 20 µm, mittels Slurry-Technik, gepackt werden.⁹⁸ Die notwendige Säulenlänge liegt, je nach Größe der zu untersuchenden Partikel, zwischen 30 und 100 cm, wobei mindestens 200 theoretische Böden erzielt werden sollten.⁹⁹

Die Konzentration der Testsubstanzen sollte so niedrig wie möglich gewählt werden, da es besonders bei hochmolekularen Standards schnell zu einer Überladung der Säule kommen

⁹⁷ Halasz, I. (1978 und 1980)

⁹⁸ Unger, K.K. (1979); s. hierzu auch Kap. 5.3.6

⁹⁹ Halasz, I. (1978)

kann. Bei einem Injektionsvolumen von 20-50 μl wird ein Verhältnis von Probenmasse zu Lösungsmittelvolumen (w/v) von 0,5 bis 0,05% empfohlen.¹⁰⁰

Für Polystyrolstandards sind Dichlormethan, Chloroform, Dimethylformamid oder Tetrahydrofuran geeignete Lösungsmittel. Im Falle von Tetrahydrofuran müssen die Lösungen gut gekühlt in Braunglasflaschen aufbewahrt werden, da sich sonst im Laufe der Zeit Peroxide bilden können.

Neben der ständigen Kontrolle der Eluentenfließgeschwindigkeit, ist während der inversen AC-Messung darauf zu achten, daß keine Adsorption zwischen Testsubstanzen und der stationären Phase stattfindet. Tailing, Doppelpeaks oder gar Elutionsvolumina die über V_0 liegen, sind eindeutige Anzeichen für unerwünschte Wechselwirkungen dieser Art. Schwächer ausgeprägte Effekte lassen sich durch einen Eluentenwechsel, Änderung der Strömungsgeschwindigkeit oder der Probenkonzentration feststellen. Bei Abwesenheit von Adsorption dürfen diese Änderungen keinen Einfluß auf das Elutionsvolumen haben.

2.5.3.4 Auswertung und Interpretation von Daten der inversen AC

Die ersten theoretischen Modelle zur inversen AC wurden von Casassa et al. Ende der sechziger Jahre entworfen. Das Elutionsvolumen V_e ist mit dem Porenvolumen V_p und dem Zwischenkornvolumen V_z über folgende Beziehung verknüpft:

$$V_e = K \cdot V_p + V_z \quad (2.5-4)$$

Hieraus ergibt sich:

$$K = \frac{V_e - V_z}{V_p} \quad (2.5-5)$$

Wobei K Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann und als allgemeiner Verteilungskoeffizient bezeichnet wird. Für große Moleküle, die komplett ausgeschlossen werden, ist $V_e = V_z$ und somit $K = 0$. Für totale Permeation ist $K = 1$, da $V_e = V_0 = V_p + V_z$. Somit kann K auch als Maß für die Wahrscheinlichkeit, des Eindringvermögens der Probenmoleküle in die Poren, betrachtet werden.

Unter Standardbedingungen läßt sich die Änderung der freien Enthalpie für den Übergang eines Probenmoleküls von der mobilen in die stationäre Phase mit der folgenden Gleichung beschreiben:

¹⁰⁰ <http://www.macherey-nagel.com> (2000)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT\Delta \log K \quad (2.5-6)$$

Reine Ausschlußeffekte, ohne adsorptive Wechselwirkungen, beruhen lediglich auf Entropieänderungen, so daß man für K schreiben kann:

$$K = \exp (\Delta S^0 / R) \quad (2.5-7)$$

Für den Fall der Adsorption muß diese Gleichung noch um einen Enthalpie-Term erweitert werden. K kann dann einen Wert größer 1 annehmen, womit das größtmögliche Elutionsvolumen über V_0 liegen würde.¹⁰¹

Um aus den Elutionsvolumen der einzelnen Testsubstanzen Informationen über die Porengrößenverteilung des Packungsmaterials zu erhalten, muß man den einzelnen Standards, gemäß ihrer Größe bzw. Masse, bestimmte Porenradien, in die sie gerade noch eindringen können, zuordnen. Diese Zuordnung ist ein vielfach diskutierter Punkt in der Theorie über die inverse AC. In der Literatur findet man verschieden Ansätze zur Lösung dieses Problems:

Halasz et al.¹⁰² bezeichnen diese Porendurchmesser als Ausschlußwerte ϕ . Sie verwenden in Dichlormethan gelöste Polystyrole als Testsubstanzen zur Charakterisierung von Silicagelen mit einer engen Porengrößenverteilung. Unter der Annahme starrer Polymerknäule in Lösung ordnen sie den M_w -Werten der Polystyrolstandards ϕ -Werte zu, so daß die daraus ermittelte Porenverteilung mit den Ergebnissen aus klassischen Untersuchungen übereinstimmen. Dabei erhalten sie folgende Beziehung:

$$M_w = 0,225\phi^{1,7} \quad \text{bzw.:} \quad \phi / nm \cong 0,062M_w^{0,59} \quad (2.5-8)$$

Allerdings liegen die durch diesen Ansatz erhaltenen Ausschlußwerte etwa um den Faktor 2,5 über den eigentlichen Knäuledurchmessern von in Dichlormethan oder Tetrahydrofuran gelösten Polystyrole. Halasz begründet diese Diskrepanz damit, daß auf Grund sterischer Ausschlußeffekte, die Poren um genau jenen Faktor 2,5 größer als die Polymerknäule sein müssen, so daß diese gerade noch eindringen können.

Von Halasz et al. werden die folgenden drei Möglichkeiten zur graphischen Darstellung der Porengrößenverteilung vorgeschlagen:

¹⁰¹ Revillon, A. (1994)

¹⁰² Halasz, I. (1978)

- Als integrale Verteilungskurve bzw. Rückstandssummenverteilung:

Hierzu wird der prozentuale R-Wert gegen den Porendurchmesser, ϕ_i , aufgetragen, wobei gilt:

$$R / \% = 100 \cdot \frac{V_e - V_z}{V_p} = 100 \cdot K \quad (2.5-9)$$

Der prozentuale R-Wert eines gegebenen Porendurchmessers beschreibt den Anteil am gesamten Porenvolumen, der von allen Poren mit größeren Durchmessern als ϕ_i gebildet wird. ϕ_i bei $R = 50 \%$ entspricht dem mittleren Porendurchmesser ϕ_{50} . Allgemein gilt: Je steiler die integrale Verteilungskurve verläuft, um so enger ist die Porengrößenverteilung für den entsprechenden Porenbereich:

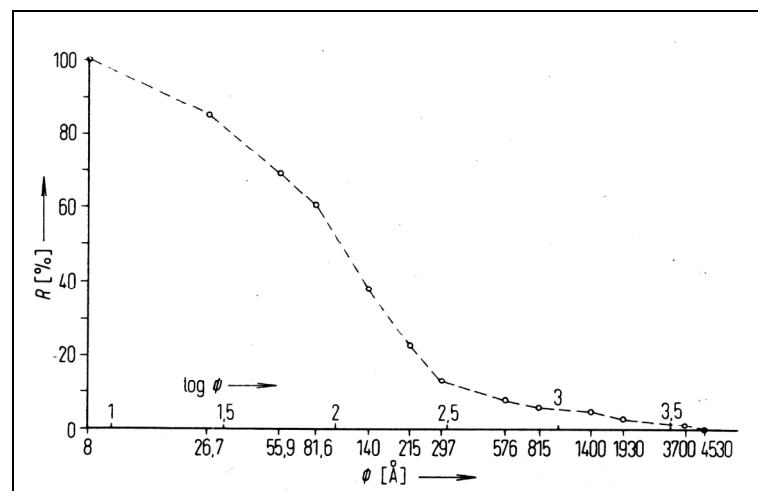


Abbildung 2.5-7
Rückstandssummenverteilung der Porendurchmesser eines Silicageles.¹⁰³

- Als Differenzverteilungs-Kurve bzw. relative Häufigkeit:

Hierzu wird der prozentuale Anteil der Differenz zweier aufeinanderfolgender V_e -Werte des Gesamtporenvolumens gegen den Porendurchmesser ϕ_i aufgetragen:

¹⁰³ Halasz, I. (1978)

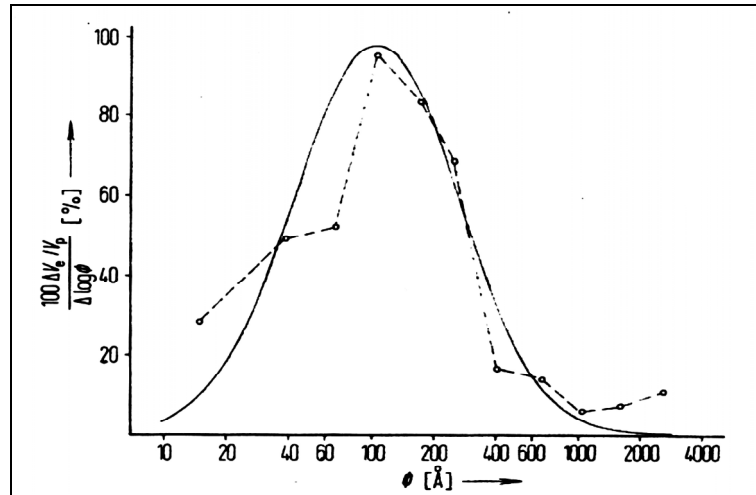


Abbildung 2.5-8

Relative Häufigkeit (---) der Porendurchmesser eines Silicageles und Gauß-Fitting (—), gemäß der Daten aus Punkt c.).¹⁰⁴

- Als Wahrscheinlichkeitsnetz:

Durch Eintragen der Rückstandssumme R als Funktion von $\log \phi$ in ein Wahrscheinlichkeitsnetz erhält man eine Gerade. Der ϕ -Wert bei $R = 50\%$ entspricht dem mittleren Porendurchmesser ϕ_{50} :

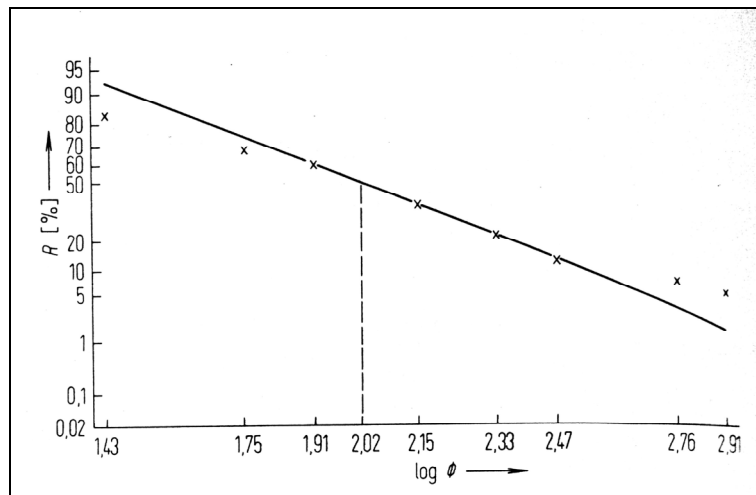


Abbildung 2.5-9

R - und $\log \phi$ -Werte für ein Silicagel im Wahrscheinlichkeitsnetz.¹⁰⁵

¹⁰⁴ Halasz, I. (1978)

¹⁰⁵ Halasz, I. (1978)

Über den ϕ_{50} -Wert läßt sich unter der Annahme von zylindrischen, beidseitig offenen Poren die spezifische Oberfläche des Packungsmaterials gemäß Gleichung 2.5-10 berechnen:

$$S = \frac{4000 \cdot V_{p,s}}{\phi_{50}} \quad (2.5-10)$$

wobei: S in m^2/g

$V_{p,s}$ in ml/g

ϕ_{50} in nm

Gorbunov¹⁰⁶ widerlegt die Annahme von Halasz et al., daß Polymermoleküle in Lösung als starre Kugeln mit definierten Durchmessern vorliegen müssen. Die verknäulten Makromoleküle können in leicht entzerrter Form in Porenkanäle eindringen, deren Durchmesser kleiner ist als der Kugeldurchmesser des Polymers für das entsprechende Lösungsmittel. Der Verteilungskoeffizient K ist in diesen Fällen nicht gleich Null, womit die von Halasz ermittelten Porengrößenverteilungen zwangsläufig zu breit ausfallen müssen. Dies erklärt auch warum, die durch Halasz festgelegten Ausschlußwerte um den Faktor 2,5 über denen der eigentlichen Knäueldurchmesser liegen. Zur exakteren Interpretation von inversen AC-Daten wählt Gorbunov folgenden theoretischen Ansatz:

Eine Funktion $T(R_s, U)$, zur Beschreibung von K , wird so gewählt, daß keine Widersprüche zur makromolekularen Theorie der AC bestehen. R_s steht für den mittleren Porendurchmesser und U für die Standardabweichung der Porengrößenverteilung. Über ein Iterationsverfahren werden R_s und T so angeglichen, daß die theoretische K -Kurve sich maximal mit der experimentellen K -Kurve deckt. Mit dem so erhaltenem R_s - und U -Wert läßt sich nun die Porengrößenverteilung berechnen. Die Rechenoperationen werden mit Hilfe eines speziellen BASIC-Programmes durchgeführt.

Ähnliche Ansätze wie die von Gorbunov existieren von Vilenchik et al.,¹⁰⁷ Knox und Ritchie¹⁰⁸ sowie Hagel et al.¹⁰⁹ Außer bei dem letztgenannten werden für die Berechnung der Kurvenfittings individuell erstellte Computerprogramme verwendet. Die damit verbundenen Rechenoperationen sind für Außenstehende somit nicht nachvollziehbar.

Auch bei Hagel et al. wird zunächst ein theoretischer Verteilungskoeffizient K_D berechnet:

¹⁰⁶ Gorbunov, A.A. (1988)

¹⁰⁷ Vilenchik, L.Z. (1993)

¹⁰⁸ Knox, H.J. (1984 und 1986)

¹⁰⁹ Hagel, L. (1996)

$$\frac{\sum_R^\infty K \cdot f(r) \Delta r}{\sum_0^\infty f(r) \Delta r} \quad (2.5-11)$$

wobei: K = lokaler Verteilungskoeffizient (für die jeweilige Pore = $(V_e - V_z)/V_p$)

$f(r)$ = differentielle Porengrößenverteilung:

$$f(r) = \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r - r_p}{s_p} \right)^2 \right] \quad (2.5-12)$$

wobei: r_p = mittlerer Porenradius

s_p = Standardabweichung

r = effektiver Porenradius

weiterhin gilt:

$$K = (1 - R/r)^a \quad (2.5-13)$$

wobei: R = Viskositätsradius / nm = $0,0123M_w^{0,59}$ für Polystyrol in THF ¹¹⁰

a = Konstante abhängig von der Porenform (= 1 für schlitzförmige Poren

= 2 für zylinderförmige Poren

= 3 für kugelförmige Poren)

Gleichung 2.5-13 kann nach r aufgelöst und in Gleichung 2.5-12 eingesetzt werden. Für zylinderförmige Poren erhält man dann:

$$f(r) = \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\frac{-R}{K^{0,5}} - r_p}{s_p} \right)^2 \right] \quad (2.5-14)$$

Zum Angleichen der theoretischen K_D -Werte an die Meßwerte K werden die Werte für r_p und s_p der Funktion $f(r)$ mittels des "Excel-Solvers" optimiert. Die Startwerte für diesen Iterationsprozeß liegen bei $3R$ für r_p und $0,5R$ für s_p (bei $K_D = 0,5$). Die Rechnung wird mit einer Auflösung von 100 Datenpunkten mit $\Delta r = 6s_p/100$ durchgeführt.

Dieses Verfahren zur Porengrößenbestimmung von Packungsmaterialien bezeichnet Hagel als robust. Es hat den Vorteil, daß es auf keine spezielle Software angewiesen ist. Die damit erzielten Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit bereits publizierten Daten von Packungsmaterialien der gleichen Art.

¹¹⁰ Kreveld, M.N. (1973)

3 Ergebnisse

3.1 Saat-Latex-Synthese

Die Darstellung des Saat-Latex nach der Emulsionspolymerisations-Methode von Goodwin¹¹¹ ist ein sehr empfindliches Verfahren. Mit diesem Kapitel soll veranschaulicht werden, daß für die reproduzierbare Darstellung von 1 µm großen, monodispersen Polystyrolpartikeln zum einen die Synthesevorschrift bezüglich der Stoffmengen exakt eingehalten werden muß und zum anderen die im Reaktionsgefäß vorherrschenden Strömungsverhältnisse von entscheidender Bedeutung sind.

Köhler¹¹² gelang es zunächst nicht, die von Goodwin vorgeschlagene Rezeptur zur Darstellung von ca. 750 nm großen Polystyrolteilchen auf den in Kapitel 5.2.1 vorgestellten Synthesereaktor zu übertragen. Erst durch eine Neuanpassung der Stoffmengenverhältnisse war es möglich, die für einen 1 L Dreihalskolben abgestimmte Synthese auch in einem anderen Gefäß durchzuführen. Tabelle 3.1-1 zeigt beide Synthesevorschriften im Vergleich.

Tabelle 3.1-1

Vergleich der Synthesevorschriften zur Latexdarstellung nach Köhler und Goodwin.

	Rezeptur nach Köhler	Rezeptur nach Goodwin
H ₂ O:	531 ml	720 ml
Styrol:	70 ml	72 ml
NaCl:	0,80 g	0,59 g
K ₂ S ₂ O ₈ :	0,15 g	0,54 g
Behälter:	Synthesereaktor aus Kap. 5.2.1	1 L Dreihalskolben
Rührer:	Glaspropellerrührer	PTFE-Rührer in T-Form (1,5×5,2 cm)
Rührerdrehzahl:	450 U/min	230 U/min

¹¹¹ Goodwin, J.W. (1976)

¹¹² Köhler, K (1998)

Parallel zu dieser Arbeit konnte in Zusammenarbeit mit Schütze¹¹³ gezeigt werden, daß die von Köhler vorgeschlagene Synthesevorschrift nur für einen definierten Abstand h_R des Rührers vom Reaktorboden Gültigkeit hat. Nach Nagata et al.¹¹⁴ (vgl. Kap. 2.4.2) beeinflußt h_R maßgeblich die durch den Rührer erzeugte Aufwärtsströmung in Richtung der Rührachse.

Durch Änderungen der Rührerdrehzahl über den Bereich von 250 – 500 U/min konnte gezeigt werden, daß die Rührerdrehzahl im Vergleich zu h_R nur einen untergeordneten Einfluß auf die Güte des Latex hat.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden weitere Verfahrensparameter, hinsichtlich der Einflußnahme auf die Latexqualität überprüft.

Polymerisationstemperatur

Zunächst wurde überprüft, ob die Polymerisationstemperatur im Reaktorinneren der Temperatureinstellung am Umwälzthermostat entspricht. Hierzu wurde für eine Dauer von 16 Stunden nach Reaktionsbeginn die Temperatur über einen Fühler, der in die Reaktionsmischung eintauchte, aufgezeichnet. Hierbei konnten keine Abweichungen von den vorgegebenen 65 °C beobachtet werden.

Die Durchführung der Synthese unter reproduzierbaren Temperaturbedingungen ist somit möglich.

Gemäß den Untersuchungen von Goodwin sollte eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur eine Verkleinerung der Partikel bewirken. Es konnte gezeigt werden, daß eine Temperaturerhöhung um 5 °C von 65 auf 70 °C keinen meßbaren Einfluß auf die Partikelqualität nimmt.

Radikalstarter

Zunächst wurde überprüft, ob der Gehalt an aktiven Sauerstoff des als Radikalstarter eingesetzten $K_2S_2O_8$ den Herstellerangaben entsprach. Die Bestimmung wurde gemäß einer Vorschrift von Akzo-Nobel zur Erfassung des aktiven Sauerstoffgehaltes bei Diacyl-Peroxiden durchgeführt.¹¹⁵ Hierzu wurde die Menge des zu Jod oxidierten Jodid durch Rücktitration mit einer Thiosulfatlösung bestimmt.

Hierbei konnten keine Abweichungen von den Herstellerangaben festgestellt werden.

¹¹³ Schütze, S. (2000)

¹¹⁴ Nagata, S. (1975)

¹¹⁵ SMA-Code: Jo/87.9-5

Eine Erhöhung der eingesetzten Startermenge von 0,15 auf 0,20 g bewirkte eine Reduzierung der Teilchengröße. Dies entspricht den Beobachtungen von Goodwin. Allerdings führte eine weitere Steigerung der Startermenge auf 0,3 g zu Verklumpungen, die so ohne weiteres nicht zu erklären sind. Möglicherweise war die Startermenge so hoch, daß sie zu Polymerisationsreaktionen außerhalb der Monomertröpfchen führte.

Ionenstärke

Ebenso bewirkte eine Erniedrigung der Ionenstärke durch eine Verringerung der zugegebenen NaCl-Menge von 0,8 auf 0,5 g eine Verringerung der Teilchengröße. Diese Beobachtung entspricht in der Tendenz den in Kapitel 2.4 geschilderten theoretischen Überlegungen.

Monomerreinheit

Da das Monomer Styrol zur Stabilisierung vom Hersteller mit der Radikalfängersubstanz 4-tert.-Butylbrenzcatechin versetzt wird, muß es vor der Synthese von dieser befreit werden. Hierzu wurde das Monomer stets unter Vakuum destilliert.

Dies Maßnahme erwies sich als ausreichend, denn durch zusätzliches Waschen mit einer zehnprozentigen NaOH-Lösung und anschließender Trocknung über Magnesiumsulfat konnten keine Qualitätsverbesserungen für das Styrol erzielt werden.

Wassergüte und pH-Wert

Für die Synthese wurde stets frisch destilliertes Wasser eingesetzt. Um auszuschließen, daß dieses noch Spuren von Verunreinigungen beinhaltet, welche als Radikalfänger die Reaktion beeinträchtigen könnten, wurde es durch H₂O in Millipore-Qualität ersetzt. Diese Maßnahme ergab jedoch Änderung der Teilchengüte.

Als weitere Maßnahme wurde der pH-Wert des Wassers auf exakt 7 eingestellt. Hiermit sollte vermieden werden, daß ein leicht saures Milieu die Aktivität des Radikalstarters herabsetzt. Auch diese Maßnahme blieb ohne Wirkung.

Um die Unwägbarkeiten, die die Übertragung der Goodwin-Rezeptur auf den Synthesereaktor mit sich brachte zu umgehen, wurde der Versuch unternommen, die Synthese gemäß den Angaben aus Tabelle 3.1-1 durchzuführen.

Offenbar ergaben sich auch hierbei Probleme hinsichtlich der Rühreinstellungen, denn das Ergebnis war ein Saat-Latex mit Partikeldurchmessern von ca. 2,5 μm mit starken Monomer-Verklumpungen an Rührer und Gefäßwand. Deshalb wurde die darauffolgende Synthese nur mit der halben Styrolmenge durchgeführt. Dieser Versuch brachte das erwartete Ergebnis. Der auf diese Weise dargestellte Latex S090200 ist hoch monodispers und hat den gewünschten Teilchendurchmesser von 1 μm . Optisch unterscheidet er sich nicht von dem Latex S250397, der von Köhler hergestellt wurde.

Um den neuen Latex S090200 auf seine Praxistauglichkeit zu testen, wurden mit ihm zunächst zwei Ugelstad-Synthesen durchgeführt. Es handelte sich hierbei um Umsetzungen, die bereits im Rahmen der Verdünnerreihe (vgl. Kap. 3.3.1) erfolgreich mit S250397 durchgeführt wurden. Die Umsetzungen mit dem neuen Latex verliefen problemlos, und die so erhaltenen Polymere wurden mittels inverser AC auf ihre Poreneigenschaften hin untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 3.1-1 als Rückstandssummenverteilungen nach Halasz dargestellt.

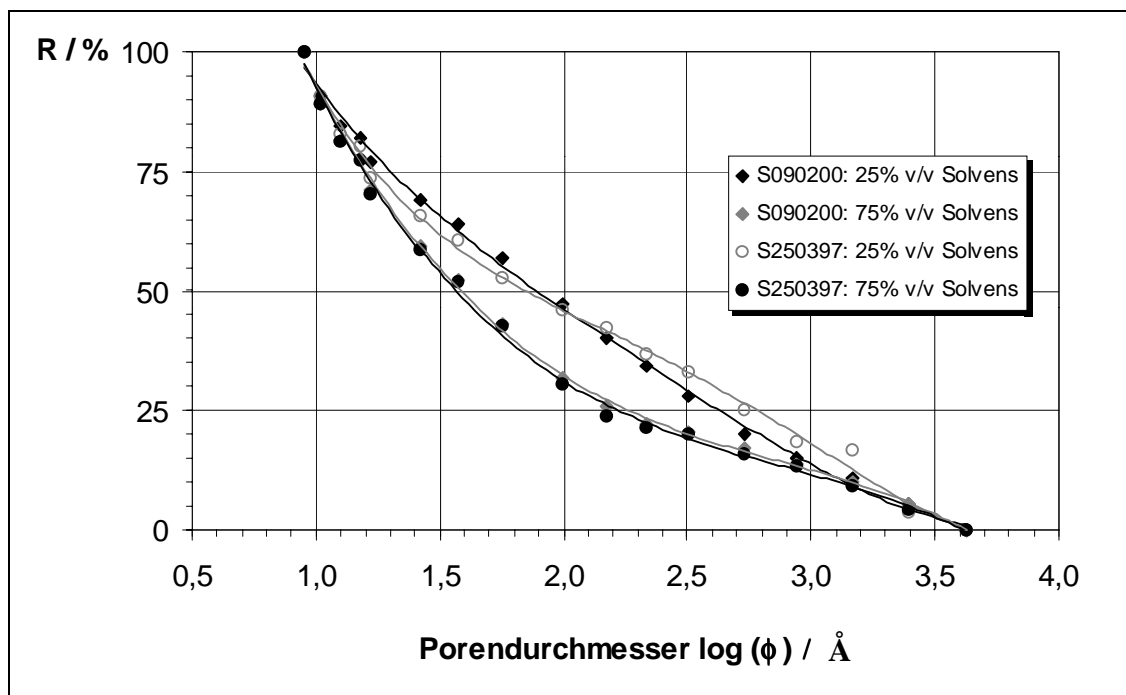


Abbildung 3.1-1

Rückstandssummenverteilung von Rohpolymeren, dargestellt aus zwei unterschiedlichen Saat-Latizes.

Die Kurvenverläufe der Rückstandssummenverteilungen für die Polymere, dargestellt aus 75% v/v Solvensanteil im Verdünner, sind für beide Saat-Latizes nahezu identisch, was gleichbedeutend ist mit identischen Porengrößenverteilungen. Minimale Abweichungen sind für die Synthesen mit 25% v/v Solvensanteil im Verdünner zu beobachten.

Somit ist ein alternativer Weg zur Saat-Latex Darstellung gefunden worden. Mit diesem Latex ist es möglich Ugelstad-Umsetzungen durchzuführen, deren Ergebnisse mit Umsetzungen von S250397 vergleichbar sind.

Insgesamt wurden mehrere Synthesen durchgeführt, die alle eine reproduzierbare Latexqualität zum Ergebnis hatten.

Durch abgeänderte Rühreinstellungen gelang es im Zuge der Verfahrensoptimierung, einen Saat-Latex mit einer Partikelgröße von ca. 4 μm herzustellen. Wie man anhand Abbildung 3.1-2a u. b erkennen kann, weisen diese Latexpartikel eine ausgesprochen enge Größenverteilung auf und unterscheiden sich äußerlich nicht von einem normalen Latex mit 1 μm großen Teilchen.

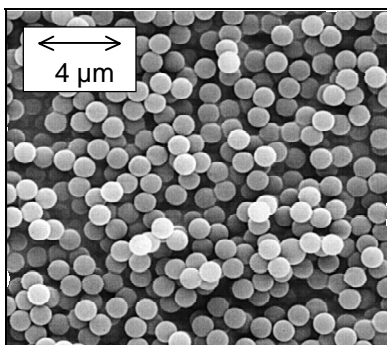


Abbildung 3.1-2a
Saat-Latex mit 1 μm
Partikeldurchmesser.

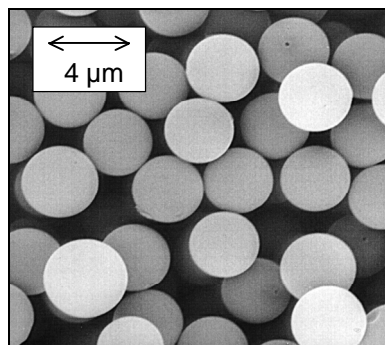


Abbildung 3.1-2b
Saat-Latex mit 4 μm
Partikeldurchmesser.

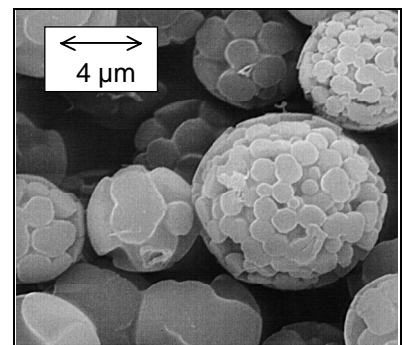


Abbildung 3.1-2c
Ergebnis einer Ugelstad-Poly-
merisation mit einem 4 μm La-
tex.

Dennoch gelang es nicht, mit dem 4 μm Latex stabile PS/DVB-Polymerkörper darzustellen. Vorquellung und Quellung des Ugelstad-Verfahrens verliefen problemlos, doch während der Polymerisationsphase kollabierten der Großteil der Partikel. Durch Variation von Verfahrensparametern, wie Polymerisationsdauer und Monomermenge wurde versucht, dies zu verhindern. Das beste Ergebnis dieser Bemühungen ist in Abbildung 3.1-2c abgebildet. Auch diese Teilchen erwiesen sich jedoch als instabil. Anhand der Abbildung kann man erkennen, daß der Partikelaufbau sehr inhomogen ist. Die Teilchen bestehen aus größeren Agglomeraten, die scheinbar nicht ausreichend miteinander verknüpft sind. Möglicherweise findet während der Polymerisation eine Art Phasentrennung zwischen den linearen Kettenmolekülen des Saat-Latex und den sich bildenden Agglomeraten der DVB-Phase statt. Somit käme es nicht zur Vernetzung beider Phasen und das Ergebnis wären brüchige Teilchen.

Durch Probennahme während des Anfangsstadiums der Polymerisation konnte mittels Lichtmikroskop beobachtet werden, wie sich innerhalb der gequollenen Teilchen Inhomogenitäten ausbildeten. Es entstanden sozusagen Teilchen innerhalb der Teilchen, ähnlich wie es in Abbildung 2.4-7 dargestellt ist.

Es ist wahrscheinlich, daß die Molmassen der 4 μm Latexmoleküle deutlich von denen der 1 μm Teilchen abweichen, denn schließlich kam in beiden Fällen die gleiche Monomermenge zum Einsatz. In Kapitel 2.4.6 konnte dargelegt werden, daß die Polystyrolmoleküle, je nach Kettenlänge, unterschiedlichen Einfluß auf die Teilchenbildung nehmen. Somit könnte ein ungünstiges mittleres Molgewicht der 4 μm großen Latexmoleküle ein möglicher Grund für das abweichende Polymerisationsverhalten sein.

3.2 Synthese und IR-Spektroskopie an PS/DVB/Methacryl-Copolymeren

Stationäre Phasen, aufgebaut aus PS/DVB/Methacryl-Copolymeren, haben gegenüber den reinen PS/DVB-Copolymerphasen den Vorteil, leicht polarisierbare Ionen effizienter zu trennen (vgl. kap. 2.2.3).

Es ist aber auch bekannt, daß die Monomere Styrol bzw. Divinylbenzol einerseits und die Monomerklasse der Methacrylate andererseits zum Teil drastische Unterschiede in ihrem Polymerisationsverhalten aufweisen, so daß die Darstellung von Copolymeren nicht unproblematisch ist (vgl. Kap. 2.4.1).

Im Rahmen dieser Arbeit sollte deshalb ausgelotet werden, bis zu welchem Methacrylatanteil es möglich ist, stabile Mischphasen mit Polystyrol bzw. Divinylbenzol herzustellen. Die Umsetzung zu Anionenaustauschern und die ionenchromatographische Erprobung dieser Trennphasen wurde an anderer Stelle durchgeführt.

Die Darstellung der PS/DVB/Methacryl-Copolymeren erfolgte durch das Ugelstad-Verfahren. Die Synthesevorschrift aus Kapitel 5.3.2 mußte hierzu nur in zwei Punkten modifiziert werden: Erstens wurde für die Herstellung der Vorquellemlulsion die Emulgatormenge halbiert. Dies geschah, da Methacrylate polarere Eigenschaften besitzen als Styrol bzw. Divinylbenzol und deshalb weniger Emulgatormoleküle an sich binden. Somit steht dem Polymerisationsystem effektiv mehr Emulgator zur Stabilisierung der gequollenen Latexpartikel Verfügung, was bei der Dosierung der Emulgatormenge berücksichtigt werden muß.¹¹⁶

Zweitens wurde ein bestimmter Volumenanteil Divinylbenzol aus der Monomer-Verdünnungsmischung durch das Methacrylatmonomer 2-Hydroxyethylmethacrylat (EtOHMA) ersetzt.

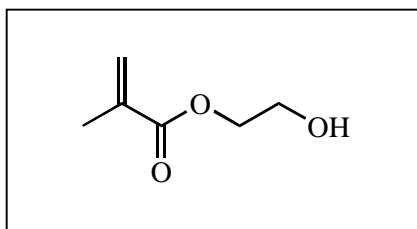


Abbildung 3.2-1
Strukturformel von 2-Hydroxyethylmethacrylat (EtOHMA).

¹¹⁶ Köhler, K. (1998)

Die folgende Abbildung 3.2-2 zeigt die elektronenmikroskopischen Aufnahmen, der auf diese Weise hergestellten Polymere.

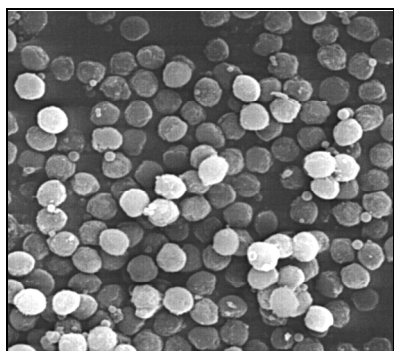


Abbildung 3.2-2a
PS/DVB/Methacrylat-Copolymer
25% v/v EtOHMA-Anteil
mittlere Partikelgröße: 3,5 μm .

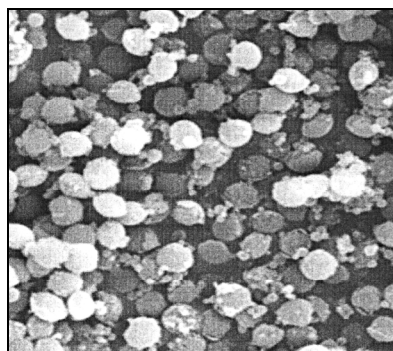


Abbildung 3.2-2b
PS/DVB/Methacrylat-Copolymer
40% v/v EtOHMA-Anteil
mittlere Partikelgröße: 3,5 μm .

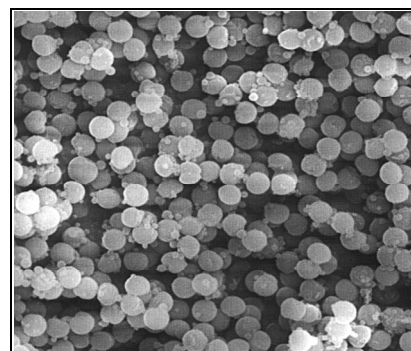


Abbildung 3.2-2c
PS/DVB/Methacrylat-Copolymer
40% v/v EtOHMA-Anteil
mittlere Partikelgröße: 2,5 μm
ohne Verdünner dargestellt.

Anhand der Abbildungen kann man erkennen, daß die Darstellung von PS/DVB/Methacrylat-Copolymeren mit einem EtOHMA Anteil von 25% v/v problemlos möglich ist. Es handelt sich hierbei um stabile Partikel mit einer akzeptablen Größenverteilung. Allerdings ist der Teilchendurchmesser mit 3,5 μm um ca. 0,5 μm kleiner als bei der Darstellung von PS/DVB-Partikeln. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß bei dem Hauptquellschritt nicht die komplette Menge Methacrylat aufgesaugt worden ist. Gemäß den in Kapitel 2.4.5 dargelegten Theorien von Ugelstad kann dies damit erklärt werden, daß die Quellung um so effektiver verläuft, je unpolarer das dafür eingesetzte Monomer ist.

Die Synthese von Polymerpartikeln mit 40% v/v EtOHMA-Anteil gestaltete sich als schwieriger. Während der Polymerisationsphase zerfiel ein Großteil der gequollenen Teilchen und es bildeten sich viele Kleinstpartikel. Dies ist auch anhand von Abbildung 3.2-2b zu erkennen.

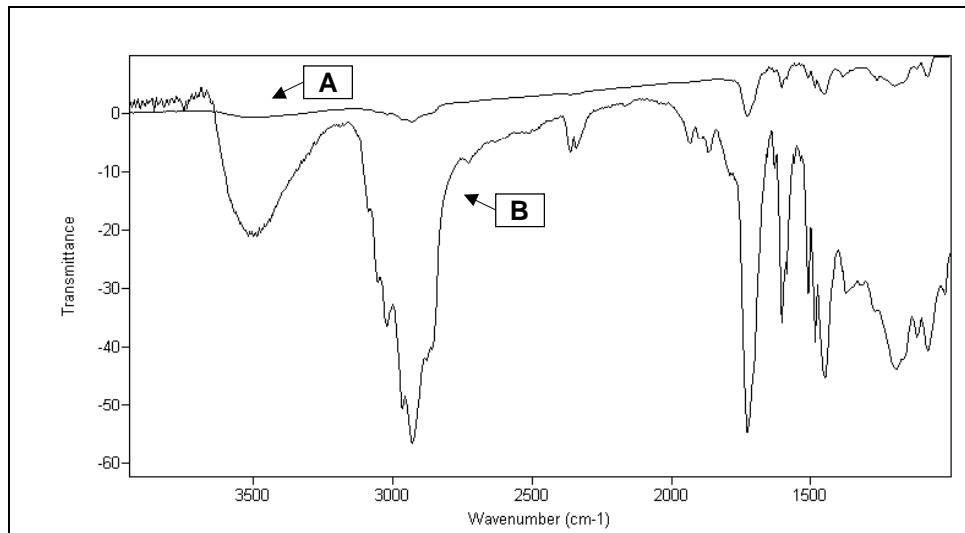
Es gibt Überlegungen von Ugelstad,¹¹⁷ daß das Quellverhalten polarer Monomere gesteigert werden kann, indem man komplett ohne Verdünnungsgemisch arbeitet. Hierzu wurde ebenfalls ein Versuch unternommen. Die Umsetzung mit 40% v/v EtOHMA-Anteil ohne Verdünnerzusatz ergab Polymerpartikel mit einem deutlich kleineren Durchmesser. Hierbei entstanden allerdings auch weniger Kleinpartikel, so daß man davon ausgehen kann, daß die Polymerisation homogener verlief. Da außer dem Saat-Latex keine porogenen Substanzen zu gegen sind, entstehen vermutlich kompaktere Teilchen mit kleineren Durchmessern. Möglicherweise deuten

¹¹⁷ Ugelstad, J. (1982)

geringere Teilchendurchmesser aber auch darauf hin, daß weniger Monomer aufgenommen wurde. In diesem Fall würde das fehlende Verdünnungsgemisch das Quellverhalten eher verschlechtern als verbessern.

Wie nicht anders zu erwarten war, ergab eine weitere Synthese mit einem noch größeren EtOHMA-Anteil ein noch schlechteres Ergebnis. Bei einem Zusatz von 50% v/v 2-Hydroxyethylmethacrylat im Monomergemisch konnte man während der Polymerisation unter dem Lichtmikroskop beobachten, wie eine Phasentrennung innerhalb der Partikel stattfand. Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um eine Methacrylatphase, ähnlich wie in Abbildung 2.4-5 dargestellt, handelte. Offensichtlich kollabierte ein Großteil dieser Teilchen, denn das Endprodukt bestand hauptsächlich aus Kleinstpartikeln mit Durchmessern weit unter 1 μm . Durch Sedimentationsexperimente konnte dennoch ein kleiner Teil von 2-3 μm großen Partikeln erhalten werden. Sie sind sehr brüchig und lassen sich leicht mit einem Spatel zerreiben. Von dieser Charge wurden keine Elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht. Für die im folgenden beschriebenen infrarotspektroskopischen Messungen konnten die Polymere dennoch verwendet werden.

Zunächst wurde überprüft, ob es möglich ist, PS/DVB/Methacrylat-Copolymere als KBr-Pressling infrarotspektroskopisch zu vermessen. Es stellte sich schnell heraus, daß die damit erzielbaren Absorptionen viel zu gering sind um aussagekräftige Spektren zu erhalten. Möglicherweise führt die Partikelgröße im Bereich zwischen 3 und 5 μm zu starken Reflexionseffekten, die die Absorption überlagern. Gute Absorptionen erhält man hingegen, wenn man genau dieses Reflexionsvermögen ausnutzt. Mittels eines speziellen Meßeinsatzes (vgl. Kap. 2.5.1), der in den Strahlengang des Spektrometers plaziert wird, kann die an der Partikeloberfläche reflektierte Strahlung gebündelt und an den Detektor weitergeleitet werden. Abbildung 3.2.3 zeigt zwei überlagerte Spektren des selben PS/DVB/EtOHMA-Copolymers. Hier wird der Unterschied beider Aufnahmemethoden besonders deutlich. Mit der diffusen Reflexionstechnik lassen sich weit über zehnmal so hohe Absorptionen erzielen als mit KBr-Presslingen.

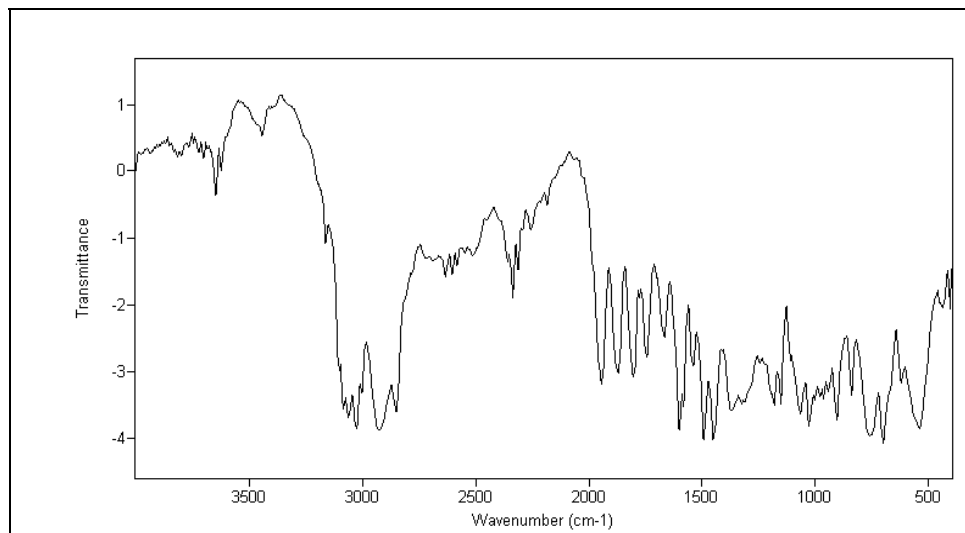
**Abbildung 3.2-3**

Überlagerung zweier IR-Spektren des selben PS/DVB/EtOHMA-Copolymers; auf 0% Transmission normiert.

Spektrum A: KBr-Pressling

Spektrum B: Diffuse Reflexion (DRIFT)

Abbildung 3.2-4 zeigt das DRIFT-Spektrum eines PS/DVB-Copolymers ohne Methacrylatkomponente. Wie zu erwarten war, weist dieses Spektrum deutlich unterschiedliche Absorptionsbanden im Vergleich zu dem Spektrum eines PS/DVB/EtOHMA-Copolymers auf.

**Abbildung 3.2-4**

DRIFT-Spektrum eines PS/DVB-Copolymers; auf 0% Transmission normiert.

Die auffälligsten Unterschiede des PS/DVB/EtOHMA-Spektrums im Vergleich zum PS/DVB-Spektrum ohne Hydroxyethylmethacrylatkomponente sind die stark verbreiterte OH-Bande zwischen 3100 und 3600 cm^{-1} und die Carbonylbande bei ca. 1750 cm^{-1} . Diese zwei Unterscheidungsmerkmale sollten es ermöglichen, quantitative oder zumindest halbquantitative IR-

Messungen bezüglich des Methacrylatanteils bei PS/DVB/Methacrylat-Copolymeren durchführen zu können.

Für die folgenden quantitativen Betrachtungen wurde stets die Carbonylbande zur Auswertung herangezogen.

Quantifizierung mittels DRIFT

Um zu prüfen in wie weit ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration des Methacrylatpolymers und der Extinktion der Carbonylbande existiert, wurde eine Konzentrationsreihe mit einem PS/DVB/EtOHMA-Copolymer in KBr erstellt.

Wie in Kapitel 2.5.1 gezeigt werden konnte, bewirkt das hohe Reflexionsvermögen von KBr eine Steigerung der Quantenausbeute bei der DRIFT, wenn man es mit der Probe vermischt. Insgesamt wurden 7 Verdünnungen im Bereich von 1 und 5% v/v Polymeranteil in KBr hergestellt. Diese Verdünnungen wurden danach unter möglichst definierten Bedingungen in die Tiegel des DRIFT-Probenhalters gefüllt und glattgestrichen. Störende Reflexionen auf Grund von Oberflächeninhomogenitäten sollten hiermit vermieden werden. Die auf diese Weise erhaltene Kalibriergeraden sind als Abbildung 3.2-5a und Abbildung 3.2-6a dargestellt. Die erstgenannte zeigt die Auswertung der Transmissionsbanden gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz. Die ausgefüllten Datenpunkte sind Durchschnittswerte von Dreifachbestimmungen und die hohlen Datenpunkte sind die Werte von Einfachbestimmungen der Polymerverdünnungen.

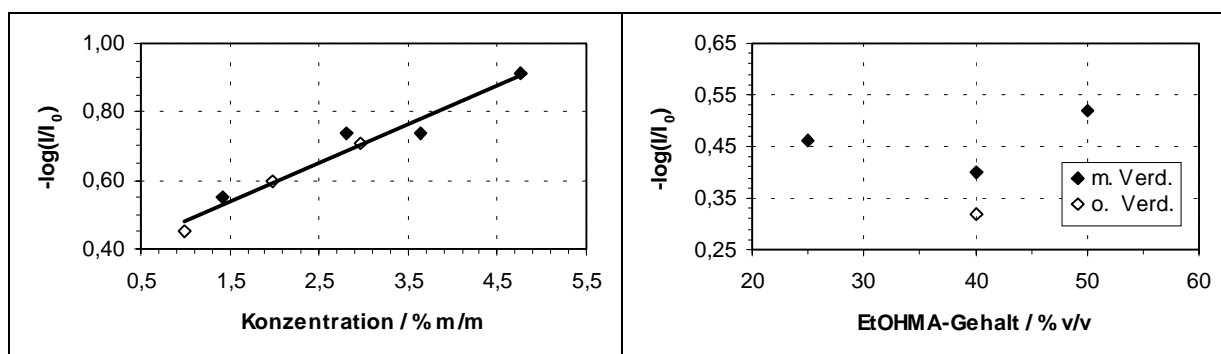
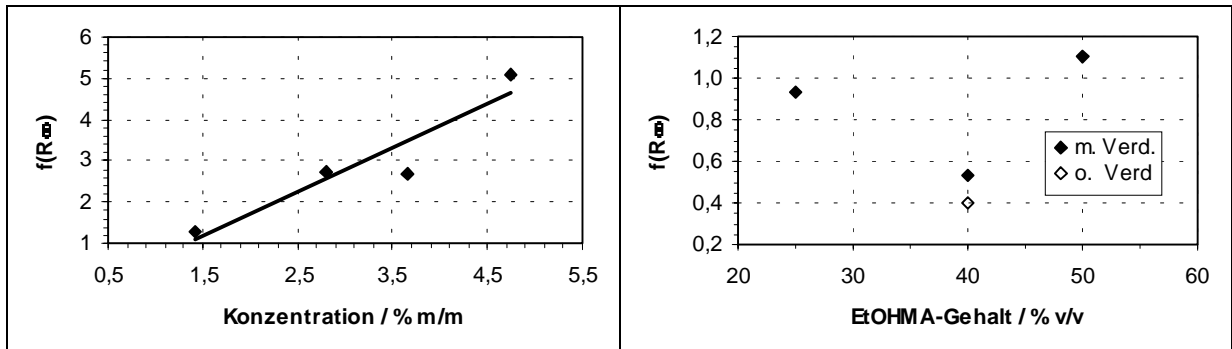


Abbildung 3.2-5a
DRIFT-Kalibriergerade für PS/DVB/EtOHMA-Copolymer verdünnt in KBr.
Auswertung nach Lambert-Beer.

Abbildung 3.2-5b
DRIFT-Extinktionen der PS/DVB/EtOHMA-Copolymere mit versch. Methacrylatgehalten; alles ca. 1%ige m/m Verdünnungen in KBr;
Auswertung nach Lambert-Beer.

**Abbildung 3.2-6a**

DRIFT-Kalibriergerade für PS/DVB/EtOHMA-Copolymer verdünnt in KBr.
Auswertung nach Kubelka-Munk.

Abbildung 3.2-6b

DRIFT-Extinktionen der PS/DVB/EtOHMA-Copolymere mit versch. Methacrylatgehalten alles ca. 1%ige m/m Verdünnungen in KBr
Auswertung nach Kubelka-Munk.

Die Meßwerte, die der Kalibriergeraden in Abbildung 3.2-6a zugrunde liegen, wurden gemäß der Kubelka-Munk-Gleichung ausgewertet. (vgl. Kap. 2.5.1)

Prinzipiell ist, wie man anhand der Abbildungen sehen kann, bei beiden Auswertungsmethoden ein linearer Zusammenhang zwischen der Signalintensität und der Konzentration zu erkennen. Somit sollte es auch mit der gleichen Meßtechnik möglich sein, den Methacrylatgehalt in Copolymeren bestimmen zu können.

Betrachtet man die Meßergebnisse der Methacrylatbestimmung für die PS/DVB/EtOHMA-Copolymere, sie sind als Abbildung 3.2-5b und 3.2.6b dargestellt, so muß man zu dem Schluß kommen, daß das Polymer, hergestellt mit 40% v/v Metacrylatmonomer deutlich weniger Polymethacrylat beinhaltet als das Polymer, mit 25% v/v 2-Hydroxyethylmethacrylatmonomer. Weiterhin ist zu erkennen, daß das Polymer, welches ohne Verdünnermischung hergestellt wurde, noch weniger Methacrylatmonomer aufgenommen zu haben scheint als das Polymer, welches mit Verdünnerrlösung hergestellt wurde. Dies wäre auch eine Erklärung für den geringeren Teilchendurchmesser dieser Polymercharge. In diesem Fall wäre es gelungen, spektroskopisch nachzuweisen, daß das Weglassen der Verdünnermischung die Monomeraufnahmefähigkeit des Saat-Latex beim Quellvorgang herabsetzt.

Festzuhalten ist weiterhin, daß die Auswertungen der DRIFT-Spektren nach Lambert-Beer und Kubelka-Munk sehr gut übereinstimmen. Für die Quantifizierung des Methacrylatanteils bei PS/DVB/Methacrylat-Copolymeren scheinen beide Methoden gleichermaßen gut geeignet zu sein.

Quantifizierung mittels ATR

Der für diese IR-Experimente verwendete ATR-Meßeinsatz besitzt nur eine äußerst geringe Auflagefläche für das Probenmaterial. Das Polymer wurde direkt auf eine kreisförmige Umrandung mit ca. 2 bis 3 mm Durchmesser über einem Diamantkristall aufgebracht. Mittels einer Drehmomentsschraube wurde die pulverförmige Probe auf die Diamantoberfläche mit einem definierten Druck angepreßt. Da auf Grund dieser Meßanordnung nur eine ganz geringe Polymermenge in den Strahlengang des IR-Spektrometers eingebracht werden konnte, war es nicht möglich, die Probe zuvor noch mit KBr zu verdünnen. Andernfalls wäre die effektive Probenmenge auf der Diamantfläche zu gering gewesen, um Messungen in ausreichender Empfindlichkeit durchführen zu können. Eine Kalibriergerade konnte deshalb nicht erstellt werden.

Abbildung 3.2-7 zeigt die überlagerten Spektren dreier PS/DVB/EtOHMA-Copolymere. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden sie auf 0% Transmission normiert.

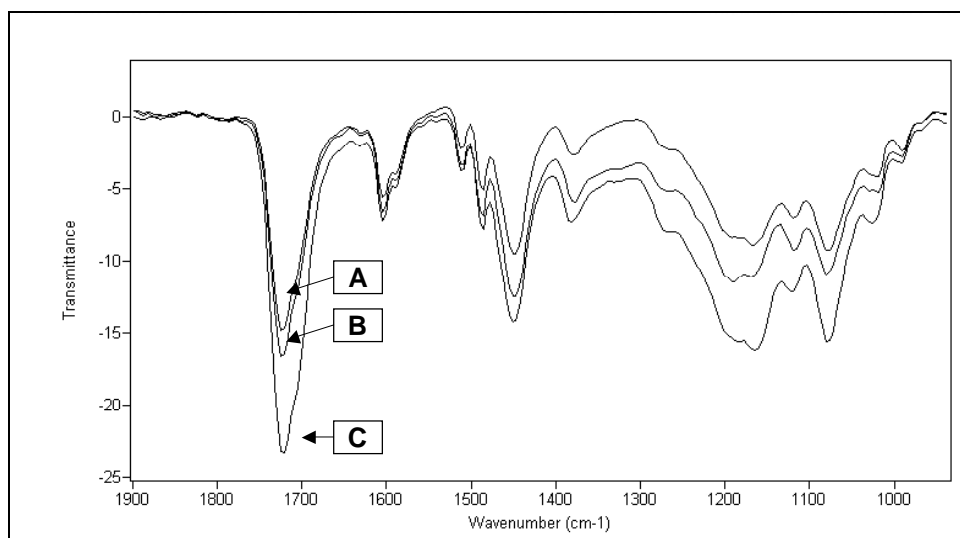


Abbildung 3.2-7

Überlagerung der IR-Spektren von PS/DVB/EtOHMA-Copolymeren mit unterschiedlichen Methacrylatgehalten.

Aufnahmetechnik: Abgeschwächte Totalreflexion; Normierung auf 0% Transmission.

Spektrum A: PS/DVB/EtOHMA-Copolymer mit 25% v/v Methacrylatgehalt.

Spektrum B: PS/DVB/EtOHMA-Copolymer mit 40% v/v Methacrylatgehalt (mit Verdüner).

Spektrum C: PS/DVB/EtOHMA-Copolymer mit 50% v/v Methacrylatgehalt.

Die Extinktionen für die Carbonylbanden der einzelnen Proben sind in Abbildung 3.2-8 dargestellt. Es handelt sich hierbei um Durchschnittswerte aus Dreifachbestimmungen.

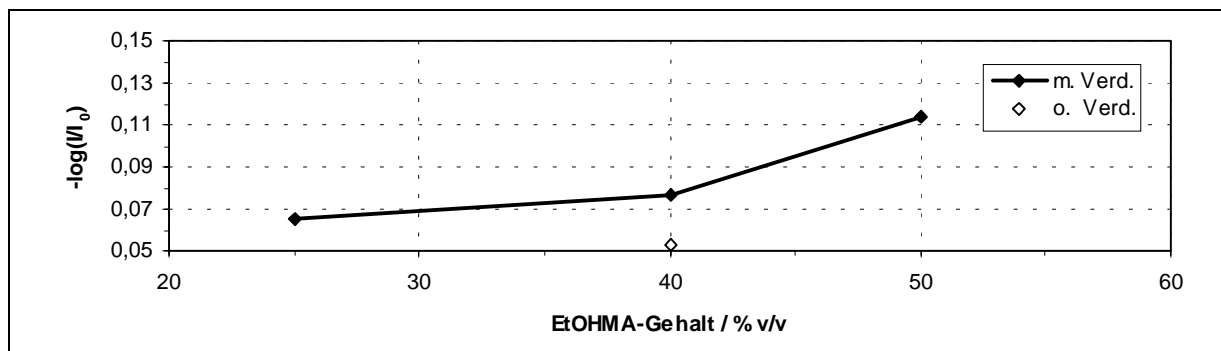


Abbildung 3.2-8

ATR-Extinktionen der PS/DVB/EtOHMA-Copolymere mit versch. Methacrylatgehalten.
Keine Verdünnungen in KBr.

Anhand der Abbildungen 3.2-7 und 3.2-8 kann man erkennen, daß die Extinktionen für die Carbonylbanden mit zunehmenden Methacrylatgehalt der Copolymere zunehmen. Dieses Ergebnis steht nicht im Einklang mit den oben vorgestellten Werten für die DRIFT-Experimente. Übereinstimmung herrscht allerdings dahingehend, daß auch hier das Copolymer, welches ohne Verdünnerzusatz dargestellt wurde, eine geringere Extinktion zeigt, als das Methacrylatpolymer, welches mit Verdünnerlösung hergestellt wurde.

Diskussion der IR-Messungen

Unter den hier gegebenen Bedingungen ist es problematisch die Ergebnisse der beiden Methoden miteinander zu vergleichen. Wären die Ergebnisse unter Zuhilfenahme von PS/DVB/Methacrylat-Polymerstandards mit bekannten Methacrylatgehalten zustande gekommen, so könnte man direkte Vergleiche anstellen. In diesem Fall würde man der ATR-Methode den Vorzug geben, denn mit ihr ist es möglich zumindest halbquantitative Angaben über den Methacrylatgehalt des Copolymers zu machen.

Da für diese Arbeit keinerlei Standardsubstanzen zur Verfügung standen, kann man solch eine Aussage nur treffen, wenn man voraussetzt, daß es bei der Synthese gelang durch die Erhöhung des Methacrylatanteils Polymere zu erzeugen deren Methacrylatanteil auch tatsächlich höher liegt.

Für beide Methoden, bei der DRIFT- und bei der ATR-Methode konnte eine Erhöhung der Extinktion für die Polymere mit 25 und 50% v/v beobachtet werden. Somit kann man davon ausgehen, daß das 50% v/v-Polymer tatsächlich mehr EtOHMA-Monomer im Verlauf der Synthese aufgenommen hat als das 25% v/v-Polymer. Diese Feststellung ist nicht trivial, da bislang keine Untersuchungen vorliegen, bis zu welchem Volumenanteil ein Polystyrolteilchen in der Lage ist Methacrylatmonomer aufzunehmen.

Unter diesen Umständen gibt es keinen plausiblen Einwand gegen die Annahme, daß das Polymer aus 40% v/v EtOHMA-Anteil (mit Verdünnergemisch) mehr Methacrylat enthält als das Polymer aus 25% v/v EtOHMA. Für diesen Fall konnten Hinweise gefunden werden, daß mit der ATR-IR-Spektroskopie zumindest eine halbquantitative Bestimmung des Methacrylatgehaltes möglich sein sollte.

Abschließend kann folgendes festgehalten werden:

Mit der DRIFT-Methode ist es möglich Kalibriergeraden für Polymerverdünnungen in KBr in dem Konzentrationsbereich 1-5% v/v zu erstellen.

Die Auswertungen der Extinktionen für die Carbonylbanden kann sowohl nach Lambert-Beer als auch nach Kubelka-Munk erfolgen.

Es gibt deutliche Hinweise darauf, daß eine Erhöhung des Methacrylatanteils, bei der Ugelsatd-Synthese, Copolymere mit gesteigerten Methacrylatanteil als Endprodukte zur Folge hat. Diese Beobachtung gilt nur für den Bereich bis 50% v/v Methacrylatanteil.

Eine Bestimmung des Absolutgehaltes des einpolymerisierten 2-Hydroxyethylmethacrylat ist im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen. Es konnten jedoch Hinweise dafür gefunden werden, daß es mittels ATR-IR-Spektroskopie möglich sein sollte, zumindest halbquantitative Aussagen zu treffen.

3.3 Systematische Synthese von PS/DVB-Copolymeren

Die in Kapitel 3.3 dargestellten Ergebnisse repräsentieren den Hauptteil dieser Arbeit. Durch die systematische Variation von entscheidenden Syntheseparametern des Ugelstad-Verfahrens wurden PS/DVB-Copolymere mit unterschiedlichen Poreneigenschaften hergestellt. Die Poreneigenschaften der Trägermaterialien wurden vor und nach der Funktionalisierung zu Anionenaustauschern mittels ausschlußchromatographischen Messungen charakterisiert. Diese Materialien konnten danach unter standardisierten Meßbedingungen in der Ionenchromatographie als Anionenaustauscher getestet werden.

Vergleichende Aussagen über den Einfluß der einzelnen Syntheseparameter auf die Porenstruktur einerseits und Aussagen über den Einfluß der Porenstruktur auf das ionenchromatographische Trennverhalten andererseits sollten somit möglich sein.

Die Auswertung der Meßdaten aus der inversen AC erfolgte nach den Theorien von Halasz. Von den in Kapitel 2.5.3.4 vorgestellten Methoden ist dies die am einfachsten anzuwendende. Mit simplen Rechenoperationen können auf schnellem Wege Informationen über die Porengrößenverteilung gewonnen werden. Diese Methode, hat sich bereits in der Vergangenheit bei vergleichenden Untersuchungen von Poreneigenschaften unterschiedlicher stationärer Phasen bewährt.¹¹⁸ Aussagen über Absolutwerte von Porengrößen bzw. –volumen waren hierbei, ähnlich wie bei dieser Arbeit, nur von untergeordnetem Interesse.

Die Charakterisierung wurde komplettiert durch elektronenmikroskopische Aufnahmen der einzelnen Polymerchargen.

¹¹⁸ Guan, H. (1996)

Es ist bekannt, daß bei den gängigsten Synthesen zur Darstellung von PS/DVB-Trägermaterialien für die HPLC die Parameter Verdünnerzusammensetzung und Monomermenge entscheidend die Porosität beeinflussen (vgl. Kap. 2.3). Somit schien es erfolgsversprechend, diese Parameter auch für das Ugelstad-Verfahren genauer zu untersuchen. Hierzu wurden die Einzelkomponenten der organischen Phase systematisch variiert.

Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 3.3-1 nochmals die Zusammensetzung der organischen Phase dargestellt. Die komplette Synthesevorschrift ist in Kapitel 5.3.2 ausführlich beschrieben.

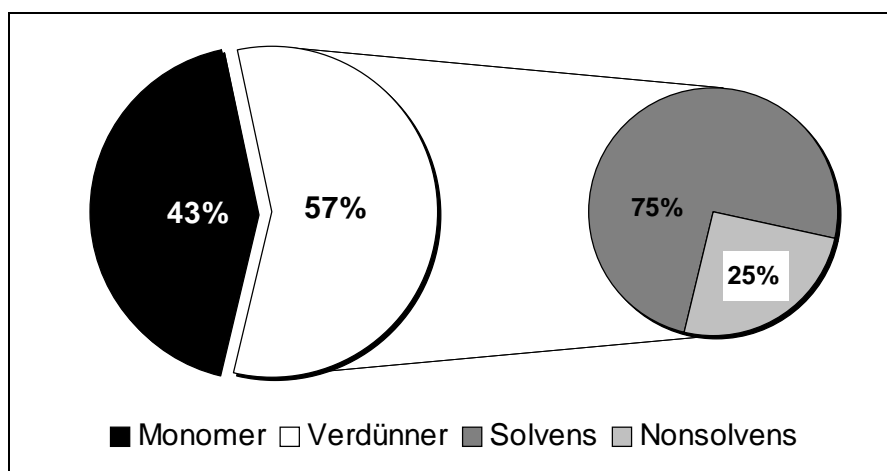


Abbildung 3.3-1

Zusammensetzung der organischen Phase. Angaben in Volumenprozent (% v/v).

In Kapitel 3.3.1 wird die erste Untersuchungsreihe präsentiert. Hierzu wurden verschiedene Polymerchargen bei unterschiedlicher Verdünnerzusammensetzung dargestellt und charakterisiert. In den beiden Folgekapiteln werden die zweite und dritte Reihe beschrieben, bei denen der Monomergehalt bei jeweils konstanter Verdünnerzusammensetzung variiert wurde. In Kapitel 3.3.4 werden schließlich die Ergebnisse von Polymerchargen präsentiert, bei denen das Volumen der organischen Phase erhöht wurde.

Abbildung 3.3-2 soll diese Vorgehensweise nochmals verdeutlichen.

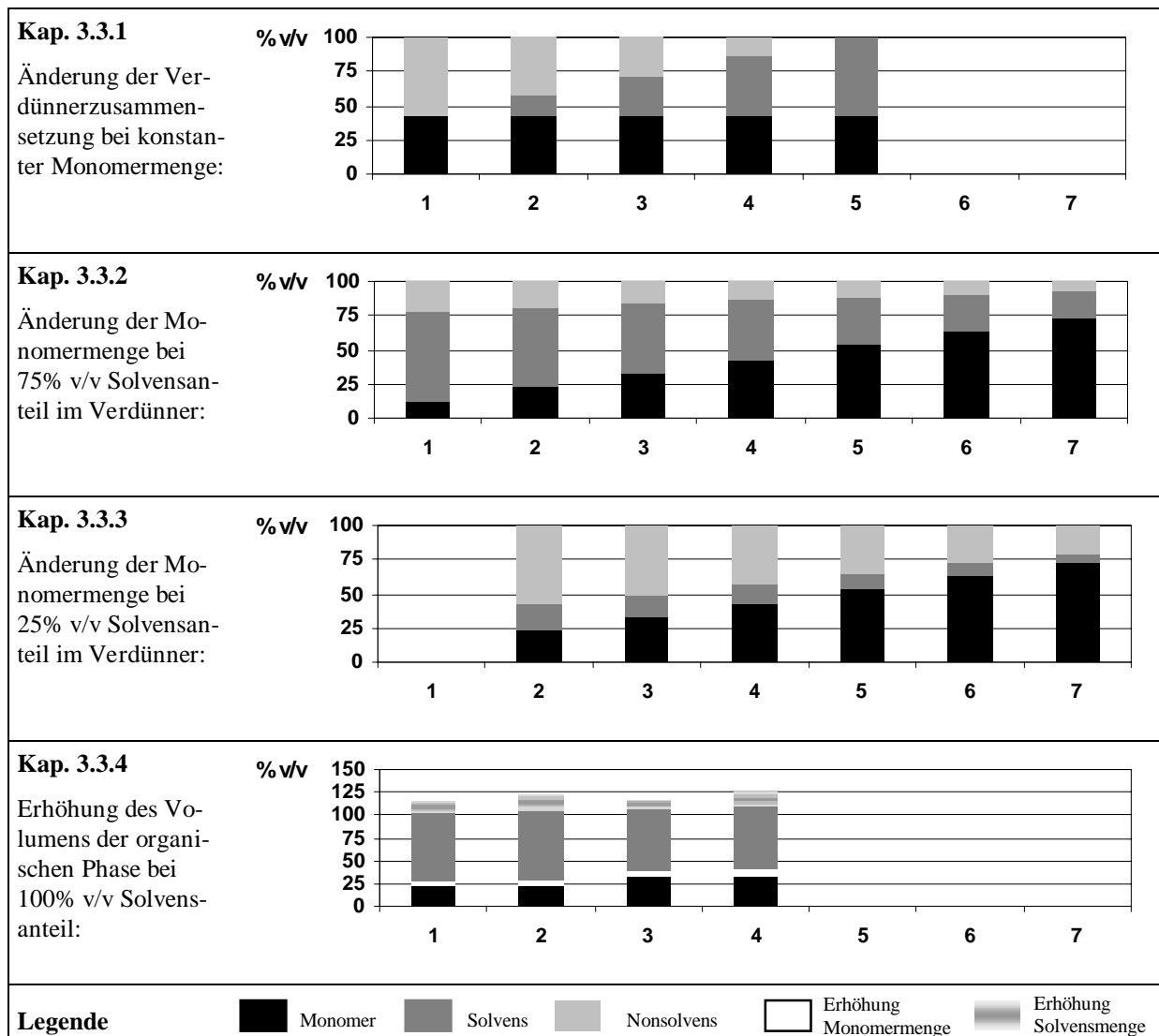


Abbildung 3.3-2
Systematische Variation von Syntheseparametern beim Ugelstad-Verfahren.

Die Rohpolymere wurden nach einem standardisierten Verfahren zu Anionenaustauschern umgesetzt. Die Synthesevorschrift hierzu ist ebenso, wie auch die Vorschriften zum Packen der Trennsäulen für die Ausschluß- und Ionenchromatographie in Kapitel 5 nachzulesen. Außer der Aminierung der chloromethylierten Polymere, wurden sämtliche Umsetzungen in dem in Kapitel 5.2.1 vorgestellten Reaktor durchgeführt.

3.3.1 Änderung der Verdünnerzusammensetzung - Verdünnerreihe

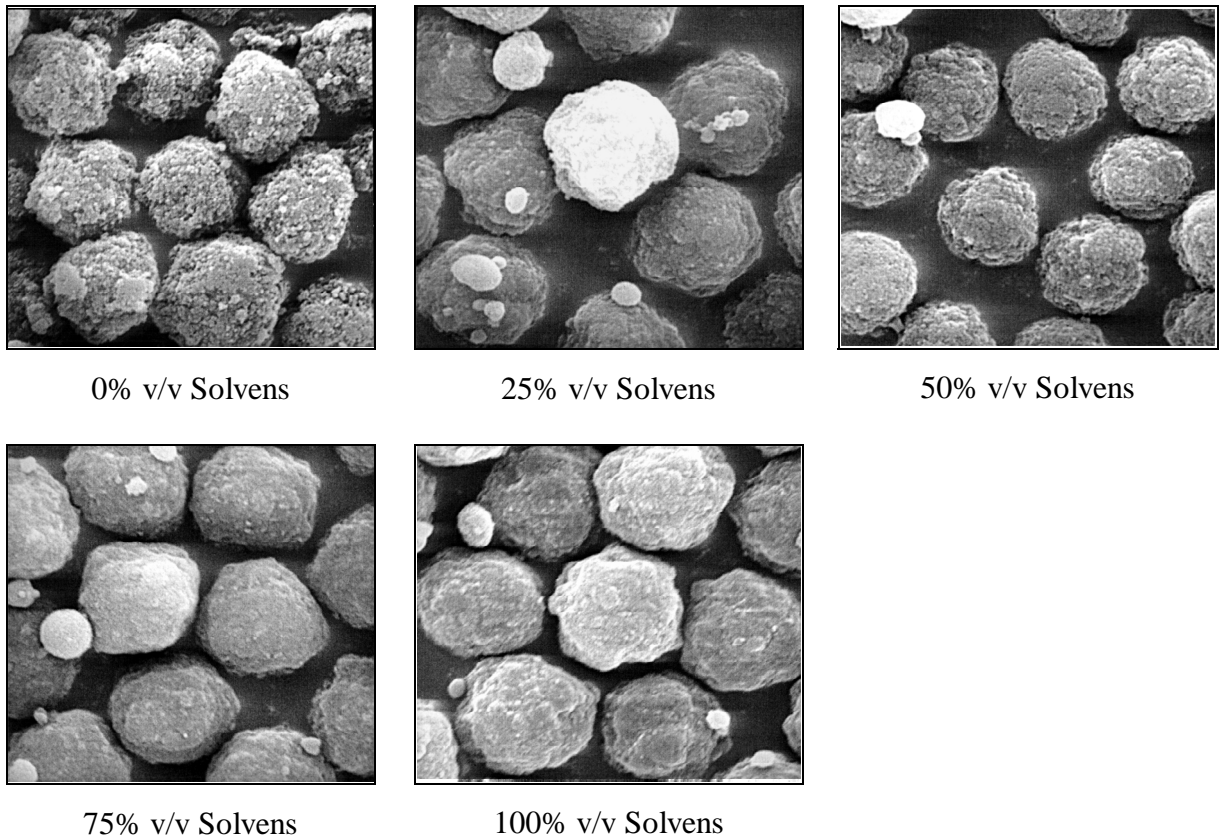
3.3.1.1 Synthese

Es wurden insgesamt fünf Polymerchargen synthetisiert. Sie unterscheiden sich lediglich in der Zusammensetzung des Verdünnergemisches. Der Solvensanteil wurde von Charge zu Charge in 25% v/v-Schritten von 0% v/v auf 100% v/v erhöht, wobei der Nonsolvensanteil entsprechend von 100% v/v auf 0% v/v erniedrigt wurde. Der Monomeranteil der organischen Phase ist somit für alle Chargen mit 43% v/v konstant, was bedeutet, daß die Absolutmenge der eingesetzten organischen Phase ebenso konstant bleibt.

Bei der Synthese des Rohpolymers konnte die Beobachtung gemacht werden, daß mit zunehmendem Nonsolvensanteil die Reaktionsmischung im Reaktor zunehmend zäher wurde. Eine mögliche Erklärung hierfür liegt in den unterschiedlichen Polaritäten des Solvens ($E^{\circ} = 0,29$) und des Nonsolvens ($E^{\circ} = 0,00$). Das absolut unpolare Nonsolvens ist in der Lage, mehr Natriumdodecylsulfat-Emulgatormoleküle zu binden als das polarere Solvens. Dies hat zur Folge, daß weniger Emulgatormoleküle zur Verfügung stehen, die sich an die gequollenen Polymereteilchen anlagern können. In diesem Fall würden verstärkt Agglomerationen resultieren, was eine Zunahme der Zähigkeit der Reaktionsmischung zur Folge hätte.

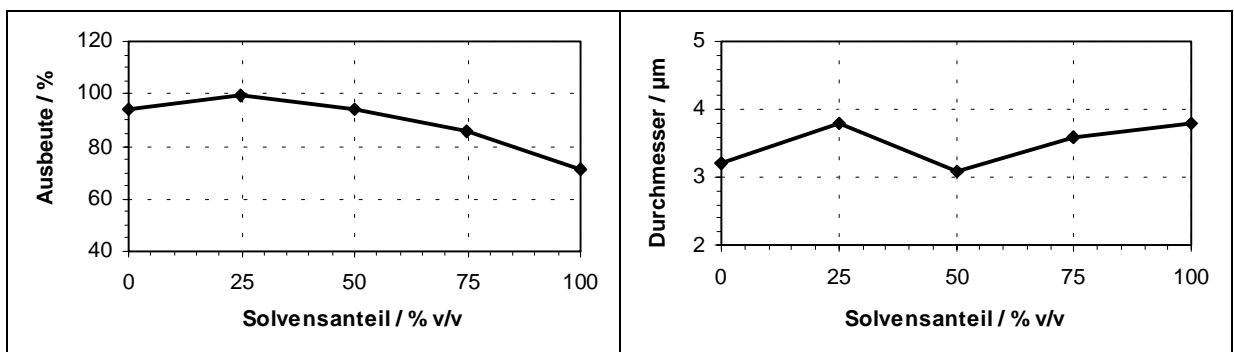
Die aufgereinigten Endprodukte unterscheiden sich makroskopisch in ihrer Konsistenz. Polymere dargestellt mit einem erhöhten Nonsolvensanteil sind staubig bzw. mehlig. Mit zunehmenden Solvensanteil werden die Polymere mehr und mehr rieselfähiger.

Mikroskopisch unterscheiden sich die Rohpolymere aus der Verdünnerreihe kaum, wie anhand Abbildung 3.3-3 zu sehen ist. Die Partikel haben einen mittleren Durchmesser zwischen 3 und 4 μm . Bei der hier dargestellten Vergrößerung sind höchstens noch Porendurchmesser bis ca. 400 nm mit bloßem Auge zu erkennen. Es ist gut denkbar, daß die erfolgte Goldbedampfung einen Teil der Poren verschlossen hat, so daß die sichtbaren Porengröße über 400 nm liegt. Unterschiede in den Porositäten ließen sich in Abbildung 3.3-3, wenn überhaupt, nur im obersten Makroporenbereich feststellen. Dies scheint durch die Änderung der Verdünnerzusammensetzung nicht erfolgt zu sein.

**Abbildung 3.3-3**

REM-Aufnahmen der Rohpolymere der Verdünnerreihe; Probenvorbereitung: Goldbedampfung.

Alle Polymerchargen wurden mit der gleichen Monomermenge hergestellt. Dies könnte der Grund sein, warum sie in ihrer Morphologie sehr ähnlich sind. Die folgende Abbildung 3.3-4 zeigt die graphische Darstellung der Ausbeuten und der mittleren Partikeldurchmesser.

**Abbildung 3.3-4a**

Ausbeuten der Verdünnerreihe.

Abbildung 3.3-4b

Mittlere Partikeldurchmesser der Verdünnerreihe.

Die Ausbeuten wurden als Auswagen des aufgereinigten, bei 60 °C getrockneten Rohpolymers bestimmt und auf die beim Hauptquellschritt eingesetzte Monomermenge bezogen.

Man erkennt, daß eine Zunahme des Solvensanteils eine Abnahme der Ausbeute zur Folge hat. Da in allen Fällen die gleiche Menge an Saat-Latex vorgelegt wurde, ist davon auszugehen, daß die Gesamtteilchenzahlen der Endprodukte größenordnungsmäßig übereinstimmen. Da die Teilchendurchmesser ungefähr bei allen Ansätzen gleich sind, kann eine Abnahme der Ausbeute somit nur eine Abnahme der Dichte der einzelnen Teilchen als Ursache haben. Eine geringere der Dichte innerhalb der Teilchen sollte mit einer Zunahme des Porenvolumens einhergehen. Diese Annahme müßte problemlos mit den nachfolgenden Ergebnissen der inversen AC zu bestätigen sein.

Mit Hilfe der Abbildung 3.3-5 soll demonstriert werden, daß die Darstellung des Anionenaustauschers aus dem Rohpolymer mittels Chlorosulfonierung und anschließender Aminierung keinen Einfluß auf die morphologische Beschaffenheit der Partikel hat. Angesichts den bei der Funktionalisierung vorherrschenden aggressiven Bedingungen ist dies keine Selbstverständlichkeit (vgl. Kap. 2.4.7 u. Kap. 5.3).

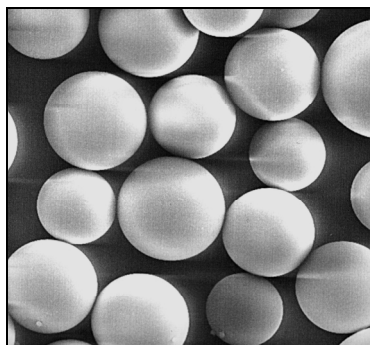


Abbildung 3.3-5a
Kommerzielle Partikel der Marke Bio-Beads vor der Funktionalisierung.

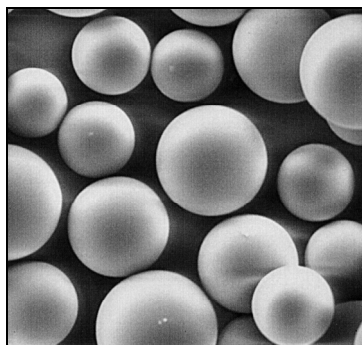


Abbildung 3.3-5a
Kommerzielle Partikel der Marke Bio-Beads nach der Funktionalisierung.

3.3.1.2 Ausschlußchromatographische Untersuchungen

Die folgenden beiden Abbildungen zeigen die graphische Auswertung der Elutionsvolumina V_e für die in den AC-Messungen eingesetzten Polystyrol- und Phenylalkanstandards. Es wurden sowohl die Rohpolymere, als auch die funktionalisierten Polymere untersucht. Als Lauf- und Lösungsmittel für die Standards diente THF.

Die ausschlußchromatographischen Messungen der mit Rohpolymer befüllten Säulen wurden doppelt durchgeführt. Es ergaben sich sehr gute Übereinstimmungen der Meßwerte beider Serien, weshalb im folgenden die Durchschnittswerte besprochen werden.

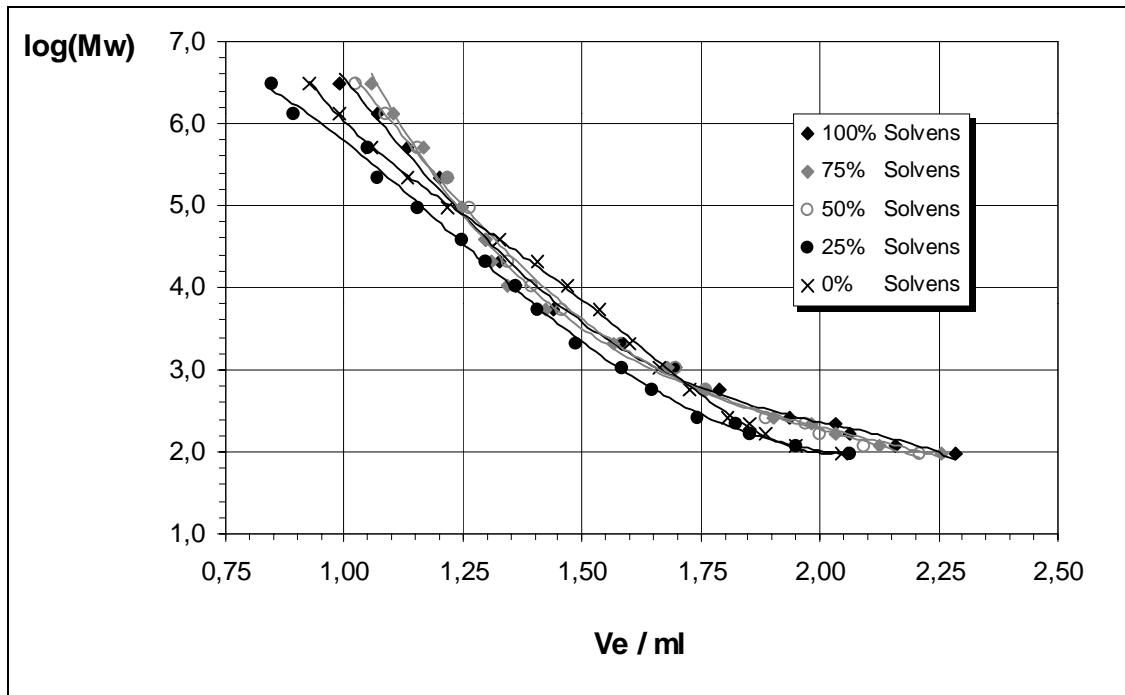


Abbildung 3.3-6
AC-Kalibrierkurven für die Rohpolymere der Verdünnerreihe.

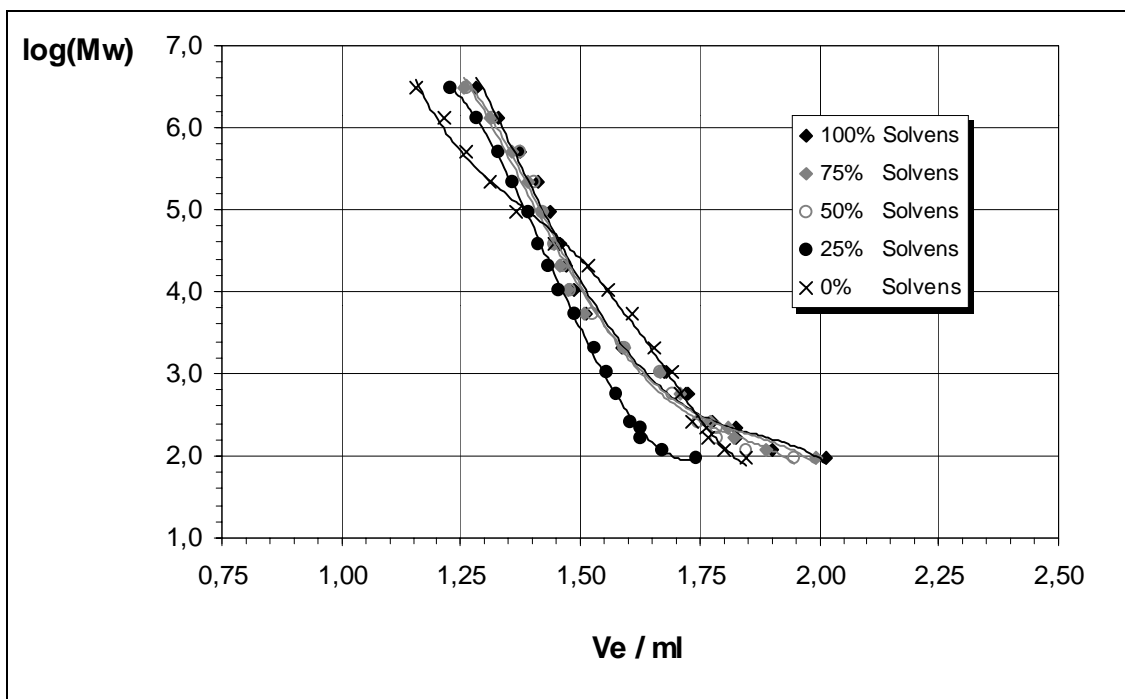


Abbildung 3.3-7
AC-Kalibrierkurven für die aminierten Polymere der Verdünnerreihe.

Die Kalibriergeraden für die Rohpolymere und die funktionalisierten Polymere unterscheiden sich nur wenig in ihren Kurvenverläufen. Vergleicht man die Materialien untereinander, so kann man feststellen, daß die aminierten Polymere einen deutlich kleineren Volumenbereich abdecken als die Rohpolymere. Das heißt, durch die Umsetzung der Rohpolymere zu Anionen-austauschern ist das Gesamtporenvolumen kleiner geworden. Dies ist anhand der folgenden Abbildung 3.3-8 deutlicher zu erkennen.

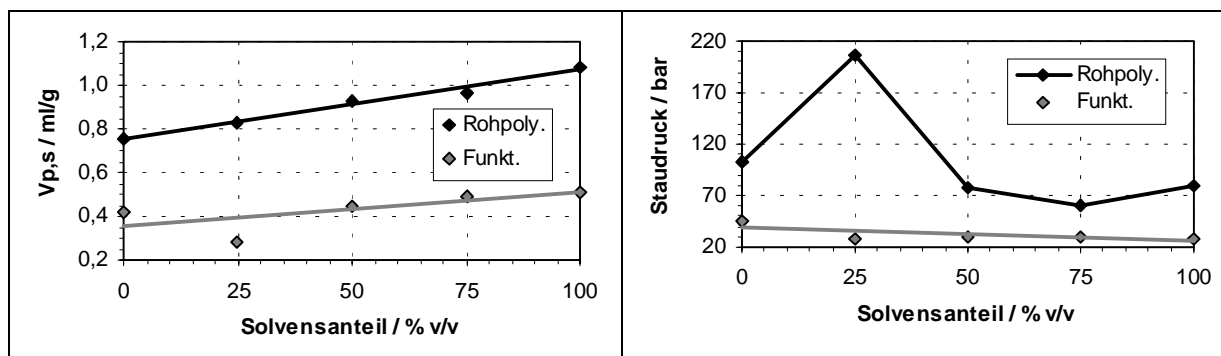


Abbildung 3.3-8a

Spezifisches Gesamtporenvolumen der Polymere der Verdünnerreihe; vor und nach der Funktionalisierung.

Abbildung 3.3-8b

Staudrucke bei 0,3 ml/min THF-Fließgeschwindigkeit. Dargestellt sind die Polymere aus der Verdünnerreihe in der inversen AC; vor und nach der Funktionalisierung.

Anhand Abbildung 3.3-8a kann man weiterhin erkennen, daß mit zunehmendem Solvensanteil im Verdünnergemisch das Gesamtporenvolumen ansteigt. Dieser Trend gilt auch für die aminierten Polymere. Eine Steigerung des Gesamtporenvolumens bei gleichem Partikeldurchmesser bedeutet auch eine Abnahme der Dichte. Dies bestätigt die in Kapitel 3.3.1.1 geschilderte Beobachtung des Ausbeutenrückgangs bei steigendem Solvensgehalt im Verdünnergemisch. Der Rückstaudruck der einzelnen Packungsmaterialien in der inversen AC scheint nicht mit dem Solvensanteil zu korrelieren. Alle Materialien haben einen ähnlichen mittleren Partikeldurchmesser, so daß auch einheitliche Rückstaudrucke zu erwarten sind. Die Tatsache, daß die funktionalisierten Polymere einen auffällig geringeren Staudruck erzeugen, kann mit ihrem deutlich geringeren Porenvolumen erklärt werden. Dem vorbeiströmenden Eluenten wird weniger Widerstand geboten, als bei Materialien mit größerer Porosität. Ein weiterer Grund kann auch die geringere Wechselwirkung des ionischen Materials mit dem Eluenten THF sein. Das unpolare Rohpolymer zeigt sicherlich stärkere Wechselwirkungen mit der unpolaren mobilen Phase. Kommt es dabei trotz des hohen Quervernetzungsgrades zu Quelleffekten, so steigt automatisch der Staudruck an.

Die folgenden Abbildungen 3.3-9 und 10 zeigen die Auswertung der inversen AC-Daten nach Halasz. Dargestellt sind die Porengrößenverteilungen der einzelnen Polymerchargen als prozentuale Rückstandssummen, R.

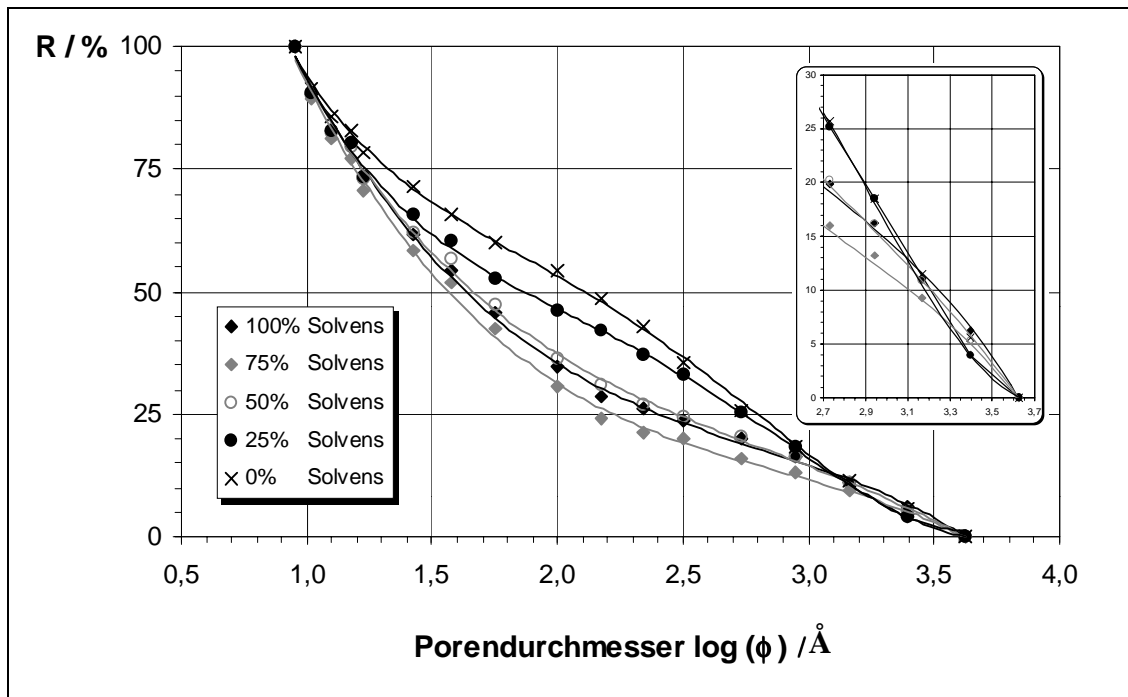


Abbildung 3.3-9

Rückstandssummenverteilung der Rohpolymere aus der Verdünnerreihe.

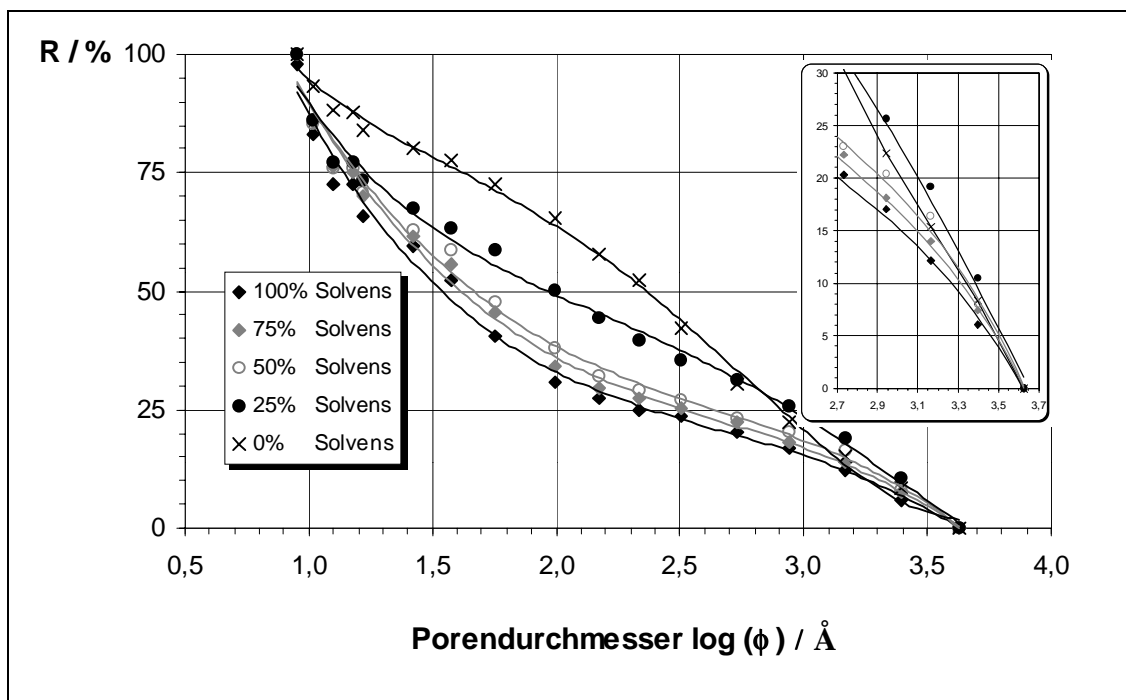


Abbildung 3.3-10

Rückstandssummenverteilung der aminierten Polymere aus der Verdünnerreihe.

Die Rückstandssummen für die unbehandelten und die aminierten Polymere ähneln sich sehr stark. Die Anordnung der Kurven innerhalb einer Reihe bleibt bis auf den Bereich 100 und 75 % v/v Solvens unverändert. Hierbei handelt es sich allerdings nur um eine geringfügige Schwankung. Ansonsten sind die Kurvenverläufe nahezu identisch. Dies läßt den Schluß zu, daß durch die Funktionalisierung die Verteilung der Porendurchmesser weitgehend unverändert geblieben ist. Wie man anhand Abbildung 3.3-8a sehen konnte, hat dennoch das spezifische Gesamtporenvolumen durch die Funktionalisierung abgenommen. Man kann dies erklären, wenn man davon ausgeht, daß durch die durchgeführten Reaktionen bei allen Porenklassen gleiche Anteile von Poren verschlossen wurden, oder zumindest nicht mehr zugänglich sind. Um meßtechnische Fehler als mögliche Ursache für diese Beobachtung ausschließen zu können wurde überprüft, ob die polymeren AC-Meßstandards mit den stationären Phasen in Wechselwirkung treten. Mittels einfachen Experimenten, deren Durchführung in Kapitel 5.1 beschrieben ist konnten jedoch keinerlei Adsorptionseffekte weder mit den unpolaren noch mit den ionischen Phasen festgestellt werden.

Die Rückstandssummenverteilungen der Abbildungen 3.3-9 und 10 zeigen weiterhin, daß die mittleren Porendurchmesser, also ϕ bei $R = 50\%$, mit zunehmendem Solvensanteil kleiner werden. Anhand Abbildung 3.3-11b ist dies deutlich zu erkennen.

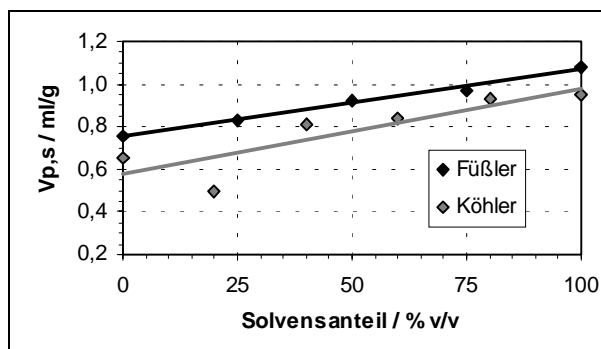


Abbildung 3.3-11a

Spezifische Gesamtporenvolumen zweier unabhängig voneinander hergestellten Verdünnerreihen.

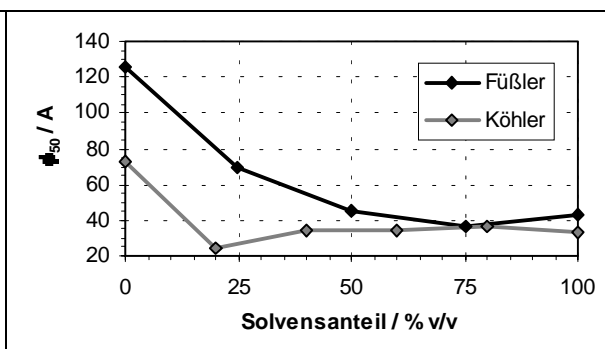


Abbildung 3.3-11b

Mittlere Porendurchmesser zweier unabhängig voneinander hergestellten Verdünnerreihen.

Die in Abbildung 3.3-11 mit Köhler bezeichneten Kurven stellen die ausschlußchromatographischen Meßergebnisse einer weiteren Verdünnerreihe dar. Diese Polymere wurden von Köhler¹¹⁹ nach dem Ugelstad-Verfahren hergestellt und zu Vergleichszwecken im Rahmen dieser Arbeit mit der AC-Methode charakterisiert. Man kann die gleichen Trends für die Abhängig-

¹¹⁹ Köhler, K. (1998)

keiten des Porenvolumens bzw. des mittleren Porendurchmessers vom Solvensanteil im Verdünnungsgemisch erkennen, wie bei den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Polymeren. Die Meßergebnisse für die von Köhler synthetisierten Materialien liefern grundsätzlich kleinere Werte für ϕ_{50} und $V_{p,s}$. Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, daß diese Polymere weniger sorgfältig aufgereinigt wurden, so daß ein gewisser Porenanteil für die AC-Messungen nicht zugänglich ist. Dennoch bleibt festzuhalten, daß sowohl die Synthese- als auch die Charakterisierungsmethode eine bemerkenswerte Robustheit besitzen, denn andernfalls wären solche Übereinstimmungen nicht zu erklären.

Aus den Werten der mittleren Porendurchmesser und den spezifischen Porenvolumina lassen sich mittels Gleichung 2.5-10 die spezifischen Oberflächen der Packungsmaterialien berechnen. Unter der Annahme von beidseitig offenen und zylindrischen Poren erhält man die in Abbildung 3.3-12 dargestellten Werte.

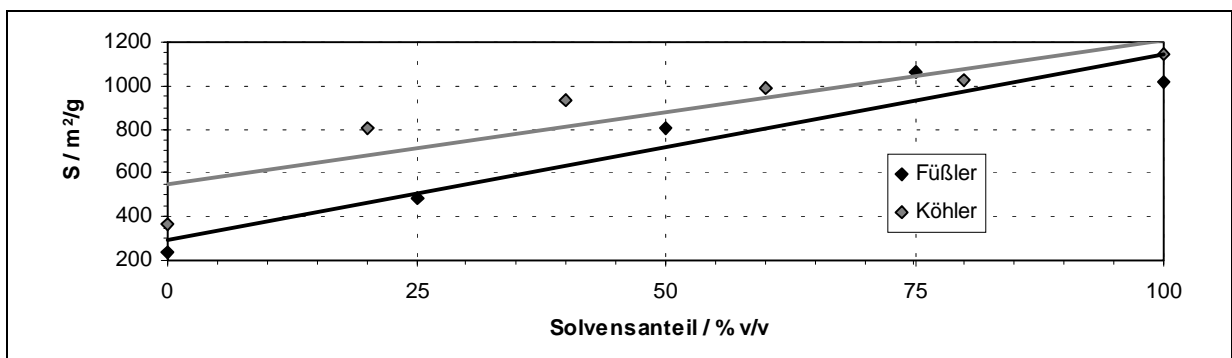


Abbildung 3.3-12

Spezifische Oberflächen zweier unabhängig voneinander hergestellten Verdünnerreihen.

Auch hier lassen sich gute Übereinstimmungen beider Serien erkennen. Aufgrund der durchweg geringeren mittleren Porendurchmesser weist das Material von Köhler größere spezifische Oberflächenwerte auf, als das in dieser Arbeit dargestellte Material.

3.3.1.3 Ionenchromatographische Untersuchungen

Um optimale Säulenpackungen für die IC-Messungen zu erhalten, wurden die Anionenaustauschermaterialien zunächst in einem geeigneten Medium suspendiert und über mehrere Tage sedimentiert. Die genaue Vorgehensweise hierzu ist in Kapitel 5.3.5 aufgeführt. Alle Säulenmaterialien wurden unter den gleichen ionenchromatographischen Meßbedingungen charakterisiert. Als Eluent wurde eine Lösung aus 3 mM Na_2CO_3 und 0,1 mM HClO_4 eingesetzt. Als

Testsubstanzen dienten 10 ppm Einzel-Lösungen und Mischungen ausgewählter Standardanionen.

Abbildung 3.3-13 zeigt die Chromatogramme dieser Substanzen für die aminierten Austauscherharze der Verdünnerreihe.

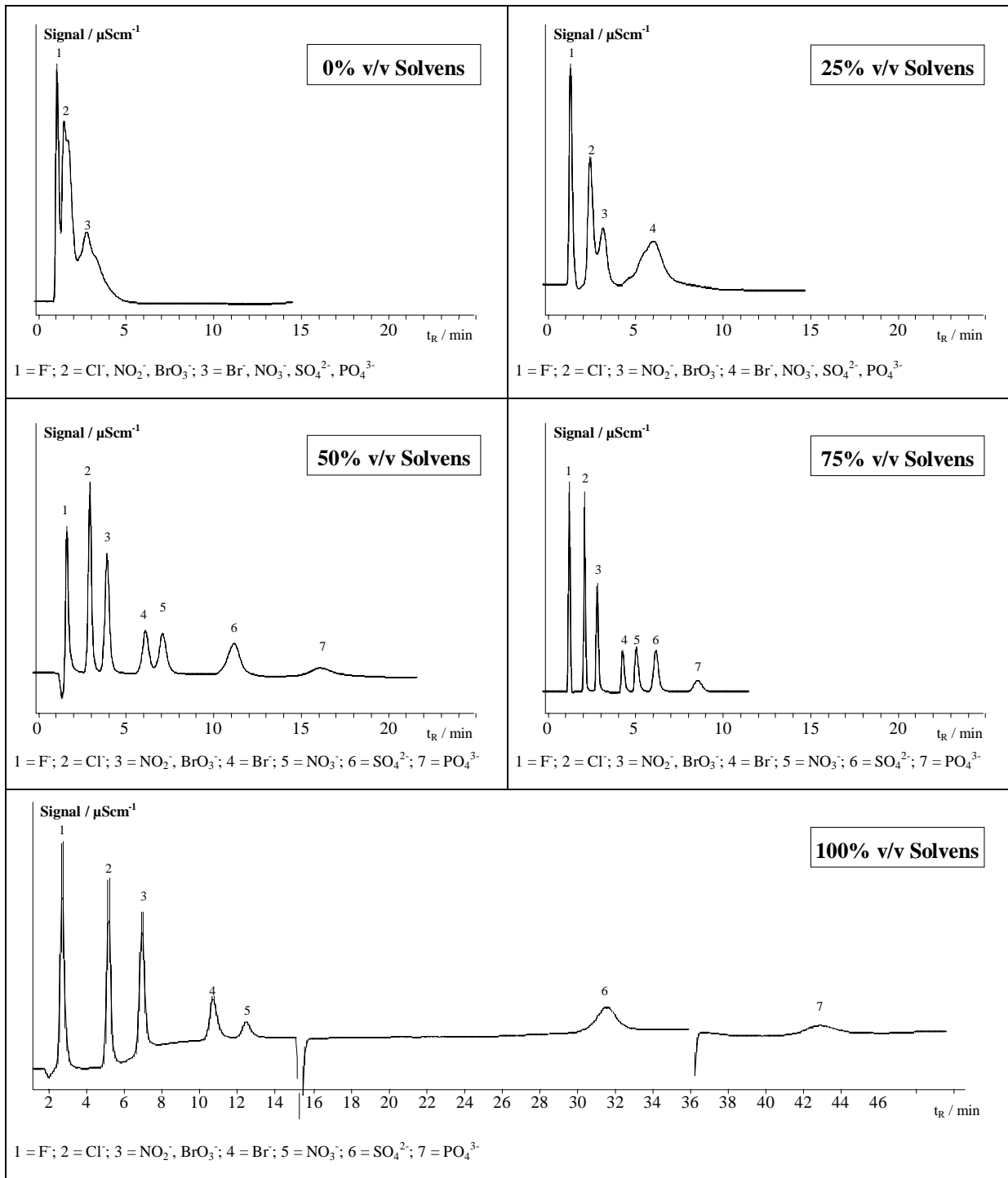


Abbildung 3.3-13

Chromatographische Trennung von Standardanionen mit den aminierten Austauscherharzen der Verdünnerreihe.

Fluß: 1ml/min; Eluent: 3 mM Na₂CO₃ + 0,1 mM HClO₄.

Auch hier sind einheitliche Trends festzustellen. Mit zunehmendem Solvensanteil, also mit zunehmendem Porenvolumen, steigen die chromatographische Effizienz und die Retentionszeiten. Steigende Retentionszeiten bedeuten bei konstanten chromatographischen Bedingungen eine Steigerung der Austauscherkapazität der jeweiligen stationären Phase. In Abbildung 3.3-14 sind die Werte der Austauscherkapazitäten graphisch dargestellt. Erhalten wurden die Kapazitäten durch Titration des an der Phase gebundenen Chlorids. Die genaue Vorschrift hierzu ist in Kapitel 5.3.7 nachzulesen.

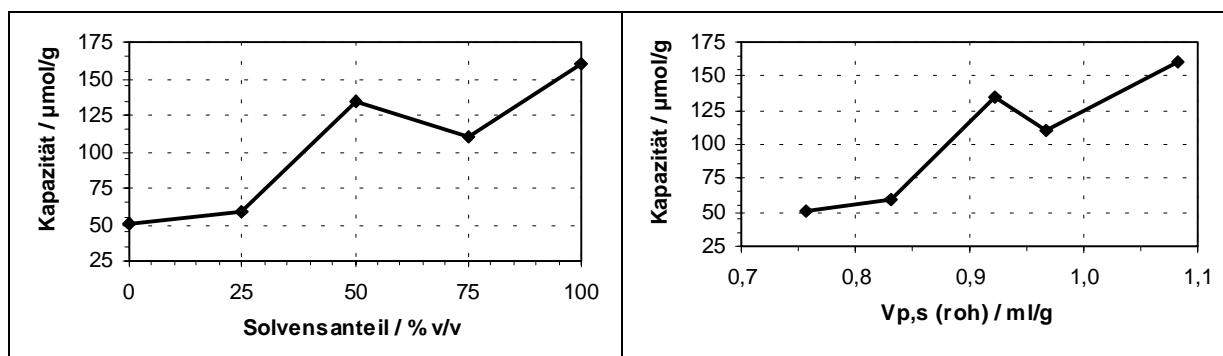


Abbildung 3.3-14a

Austauscherkapazität in Abhängigkeit vom Solvensanteil im Verdünner.

Abbildung 3.3-14b

Austauscherkapazität in Abhängigkeit vom spezifischen Porenvolumen des Rohpolymers.

Da für alle Polymere die gleichen Funktionalisierungsbedingungen vorherrschten, kann man folgendes festhalten: Ein erhöhtes spezifisches Gesamtporenvolumen des Rohpolymers bewirkt eine Steigerung des Funktionalisierungsgrades und somit auch eine Steigerung der Austauscherkapazität des fertigen Harzes.

Dies gilt streng genommen nicht für den kompletten Verdünnerbereich. Bei einem Solvensanteil von 75% v/v sinkt die Kapazität im Vergleich zu 50% v/v Solvens, obwohl das Gesamtporenvolumen auch hier eine Steigerung erfährt (vgl. Abb. 3.3-14).

Die Einzelwerte der Netto-retentionszeiten und der Bodenzahlen sind für die jeweiligen Probeionen in Abhängigkeit der stationären Phase nochmals in den folgenden Abbildungen 3.3-15a und b zusammengefaßt. Genau in dem Maße wie die Kapazitätswerte von 50% v/v Solvens nach 75% v/v Solvens abnehmen, verkürzen sich auch die Retentionszeiten aller Probeionen.

Betrachtet man Abb. 3.3-15b, so kann man erkennen, daß dieser Verlauf nicht direkt auf die Bodenzahlen übertragbar ist. Denn zwischen 50 und 75% v/v Solvens ist hier für alle Analyten eine Zunahme von N zu verzeichnen.

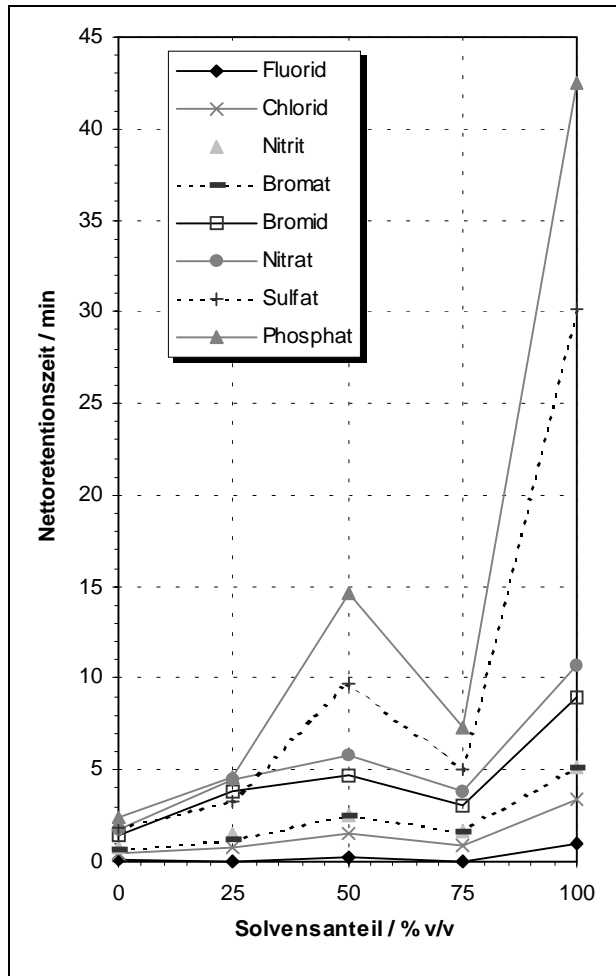


Abbildung 3.3-15a

t'_R der Probeionen in Abhängigkeit des Solvensanteils im Verdüner.

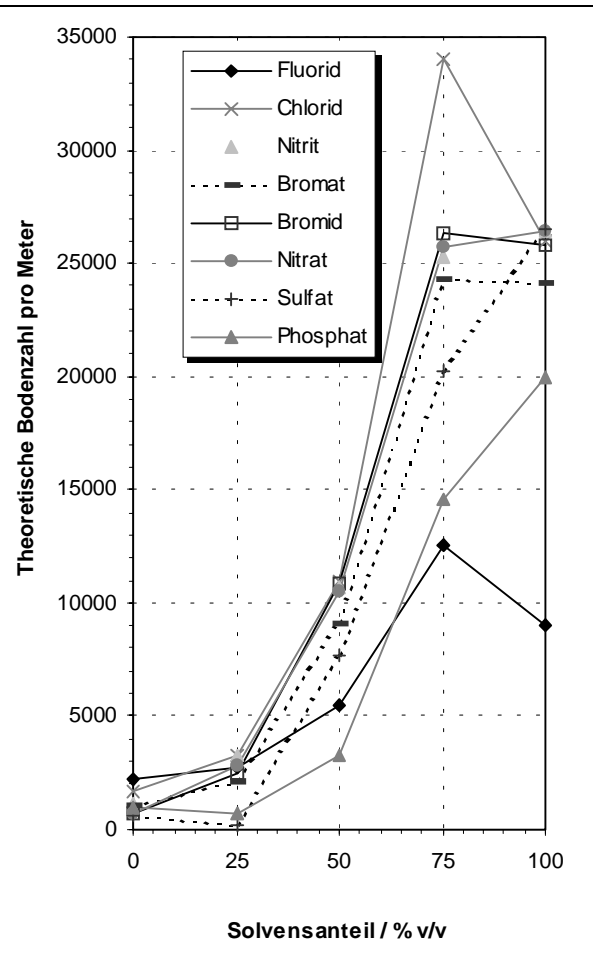


Abbildung 3.3-15b

Theoretische Bodenzahlen der Probeionen in Abhängigkeit des Solvensanteils im Verdüner.

Für den gesamten Bereich ist eine Zunahme der Bodenzahlen mit steigender Solvensmenge feststellbar. Lediglich für Fluorid, Chlorid und Bromid geht N von 75% v/v Solvens nach 100% v/v Solvens, leicht zurück.

Demnach verhält sich die Bodenzahl und damit auch die chromatographische Effizienz der stationären Phase direkt proportional zum spezifischen Gesamtporenvolumen. Ein erhöhtes Porenvolumen steigert die Leistungsfähigkeit des Austauschermaterials. Diese Beobachtung scheint innerhalb eines gewissen Rahmens unabhängig von der Austauscherkapazität zu sein.

Der Asymmetriefaktor T kann ebenso wie die Bodenzahl N als Maß für die Effizienz einer chromatographischen Trennung herangezogen werden. Allerdings muß hierbei berücksichtigt werden, daß die Packungsgüte der Polymerpartikel maßgeblich die Peaksymmetrien beeinflusst. Da die Säulenkörper unter standardisierten Bedingungen mit den jeweiligen Polymeren befüllt worden sind, kann man davon ausgehen, daß alle charakterisierten Trennsäulen eine vergleich-

bar gute Packungsqualität besitzen. Eine Auswertung der Chromatogramme bezüglich der Peaksymmetrien, so wie sie in Abbildung 3.3-16 dargestellt sind, sollten daher zulässig sein. Anhand Abbildung 3.3-16a kann man erkennen, daß für die Trennung einwertiger Anionen akzeptable Asymmetriefaktoren von 1,5 und darunter schon ab einem Solvensanteil von 25% v/v bzw. ab einem spezifischen Porenvolumen des Rohpolymers von 0,83 ml/g möglich sind. Für die höherwertigen Anionen, wie Sulfat und Phosphat erreicht man diesen Bereich erst ab einem Solvensanteil von mindestens 50% v/v im Verdünnergemisch oder einem Porenvolumen von mindestens 0,9 ml/g Rohpolymer (vgl. Abb. 3.3-16b).

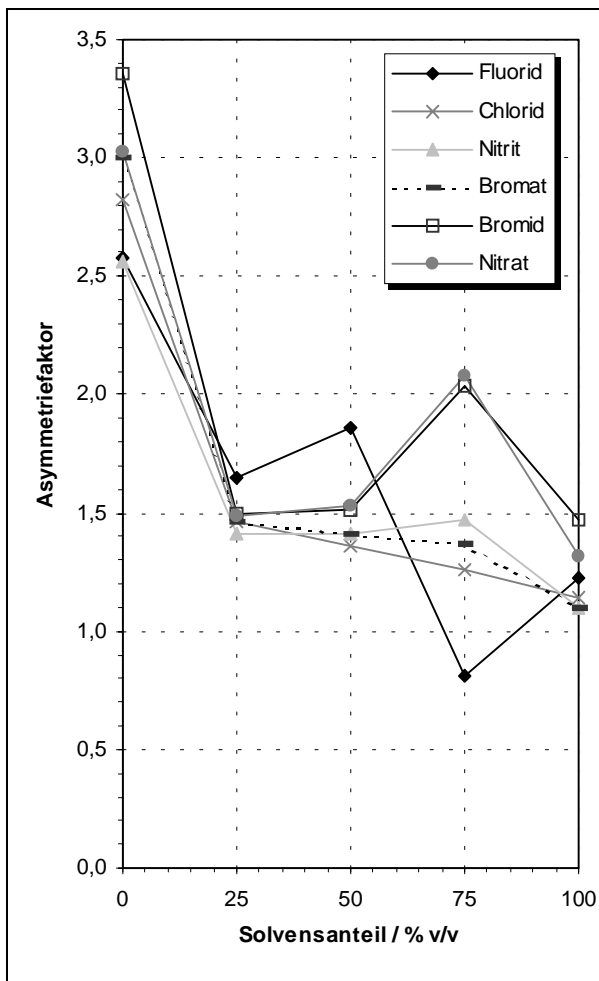


Abbildung 3.3-16a

Peaksymmetrien der einwertigen Anionen in Abhängigkeit des Solvensanteils im Verdünnergemisch.

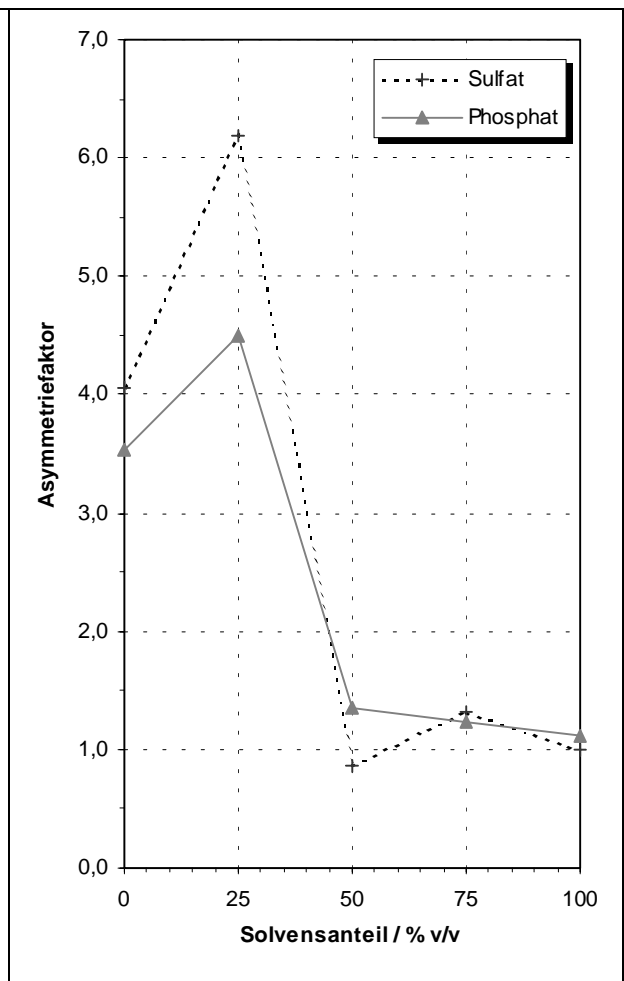


Abbildung 3.3-16b

Peaksymmetrien der zweiwertigen Anionen in Abhängigkeit des Solvensanteils im Verdünnergemisch.

Die Selektivität α beschreibt die Trenneffizienz eines chromatographischen Systems bezüglich zweier benachbarter Peaks. Bei konstanten chromatographischen Bedingungen kann sie auch zur Beurteilung der Trennphase herangezogen werden. In Abbildung 3.3-17 ist die Auftragung

α gegen den Solvensanteil im Verdünnungsgemisch aufgetragen. Ab einem Solvensgehalt von 50% v/v im Verdünnungsmittel, das heißt ab einem spezifischen Porenvolumen von 0,9 ml/g, erhält man für alle Peakpaare eine zufriedenstellende Auflösung von $\alpha > 1,25$. Am auffälligsten verhalten sich die Selektivitätswerte für das Peakpaar Nitrat/Sulfat. Hierbei sind die größten Selektivitätsunterschiede in Abhängigkeit des Solvensanteils feststellbar und es ist das einzige Peakpaar bei dem eine Selektivitätsumkehrung ($\alpha < 1$, bei 25% v/v Solvensanteil) zu beobachten ist.

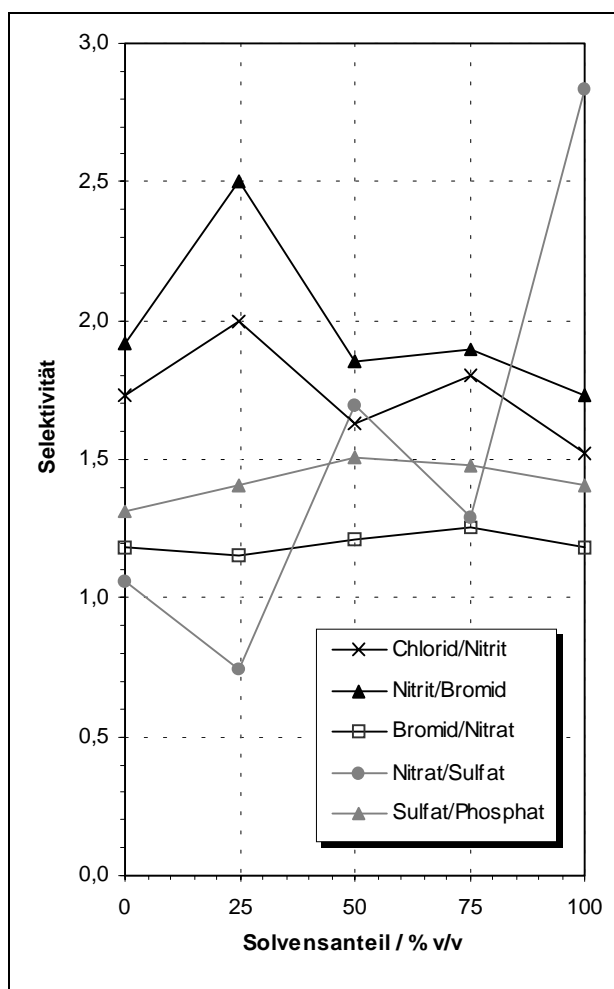


Abbildung 3.3-17
Selektivitäten in Abhängigkeit des Solvensanteils im Verdünnungsgemisch.

Zusammenfassend kann man für dieses Kapitel folgendes festhalten:

Eine Zunahme des Porenvolumen der stationären Phase bewirkt eine Steigerung der ionenchromatographischen Effizienz des Austauschermaterials. Für das Elutionssystem 0,3 mM Na_2CO_3 / 0,1 mM HClO_4 erreicht man ab einem spezifischen Porenvolumen von ca. 0,9 ml/g Rohpolymer zufriedenstellende Werte für die Trennparameter Selektivität und Peaksymmetrie.

Zu beachten ist hierbei, daß die Steigerung des Porenvolumens mit einer Verringerung des mittleren Porendurchmesser von ca. 120 Å auf ca. 40 Å einhergeht. Die Ursache für die Leistungssteigerung der Trennphasen in der Ionenchromatographie darf daher nicht nur in der Zunahme des Porenvolumens gesehen werden, sondern hierbei müssen auch die Porenverteilung oder zumindest die mittleren Porendurchmesser als weitere Ursachen berücksichtigt werden.

3.3.1.4 Diskussion der Ergebnisse

Es kann festgehalten werden, daß beim Ugelstad-Verfahren eine Erhöhung des Solvensanteils im Verdünnungsgemisch eine Steigerung des spezifischen Porenvolumens hervorruft.

Diese Beobachtung widerspricht auf den ersten Blick den Ergebnissen von Rabelo¹²⁰ und Kun.¹²¹ Sie beobachteten eine Zunahme des Porenvolumens mit zunehmendem Nonsolvensanteil. Allerdings verwendeten sie eine Synthese, bei der keine polymeren Kettenmoleküle zugegen waren.

Cheng et al.¹²² konnten zeigen, daß die porogene Wirkung dieser Kettenmoleküle einen erheblichen Einfluß auf die Porosität des Endproduktes hat. Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen stehen in Einklang mit den hier gemachten Beobachtungen. Auch sie konnten eine Steigerung des Gesamtporenvolumens mit zunehmendem Solvensanteil im Verdünnungsgemisch feststellen. Ihre Theorie zur Porenbildung sollte deshalb auch auf das hier eingesetzte Ugelstad-Verfahren übertragbar sein. Demnach bewirkt ein erhöhter Nonsolvensanteil im Verdünnungsgemisch eine frühe Phasentrennung zwischen wachsenden Polymerketten und dem umgebenden Gemisch aus Monomer und Verdünnungsmittel. Dies hat verstärkte Quervernetzungen und die Ausbildung kleinerer Poren zur Folge. Steigt der Anteil der kleineren gegenüber den größeren Poren in der Gesamtporenverteilung, so hat dies eine Verringerung des Gesamtporenvolumens zur Folge (vgl. Kap.2.3).

Für die in diesem Kapitel vorgestellten Polymerchargen konnte aber gezeigt werden, daß mit zunehmendem Solvensanteil der mittlere Porendurchmesser sinkt und folglich die Oberfläche größer wird. Dennoch vergrößert sich hier gleichzeitig das Gesamtporenvolumen. Eine Steige-

¹²⁰ Rabelo, D. (1994)

¹²¹ Kun, K.A. (1965)

¹²² Cheng, C.M. (1992)

nung des Gesamtporenvolumens bei einem abnehmenden mittleren Porendurchmesser ist jedoch nur realisierbar, wenn gleichzeitig der makroporöse Anteil des Gesamtporenvolumens gesteigert wird.

Mit der hier verwendeten Auswertungsmethode nach Halasz kann diese Aussage nicht eindeutig bestätigt werden. Anhand des Ausschnitts in Abbildung 3.3-9 ist jedoch andeutungsweise erkennbar, daß die Kurvenverläufe der Rückstandssummenverteilungen sich in dem Makroporenbereich zwischen 1600 und 4000 Å umkehren. Dies bedeutet, daß der Porenanteil des Gesamtporenvolumens für diesen Bereich um so höher liegt, je höher der Solvensanteil ist.

Des weiteren kann festgehalten werden, daß eine Steigerung des Gesamtporenvolumens der Polymerpartikel eine Erhöhung der Austauscherkapazität zur Folge hat. Offensichtlich ermöglicht ein poröseres Material einen höheren Umsetzungsgrad mittels der hier eingesetzten Funktionalisierungsreaktion.

Die Ergebnisse der IC-Trennungen mittels dieser Austauschermaterialien lassen folgende Schlüsse zu:

Mit der Erhöhung des Porenvolumens und der Kapazität geht eine Steigerung der chromatographischen Effizienz einher. Dies beinhaltet sowohl eine Erhöhung der Bodenzahl als auch eine Steigerung der Selektivität und eine Verbesserung der Peaksymmetrien. Für eine Beurteilung, inwieweit die Porengrößenverteilungen der Materialien hierbei eine Bedeutung haben, sind die bislang vorgestellten Ergebnisse noch nicht ausreichend.

Zusammen mit den Ergebnissen aus den nachfolgenden Kapiteln sollte eine Bewertung hinsichtlich dieser Fragestellung möglich sein.

Hervorzuheben ist schließlich noch die Tatsache, daß die Meßdaten aus der inversen AC für die Rohpolymere Durchschnittswerte aus zwei unabhängig voneinander erstellten Meßserien sind. Die Elutionsvolumen beider Serien weichen um maximal 2 % voneinander ab. Meßwertschwankungen auf Grund der chromatographischen Bedingungen für die AC-Experimente sind somit auszuschließen.

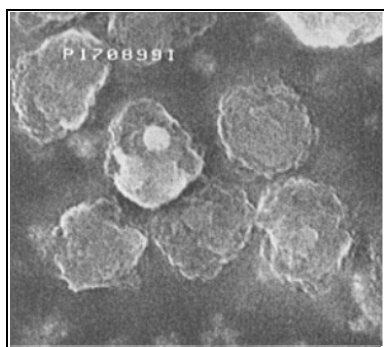
3.3.2 Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil im Verdünner

3.3.2.1 Synthese

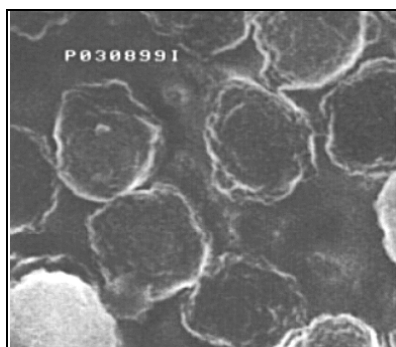
Für diese Versuchsreihe wurden 7 Polymerchargen dargestellt. Sie unterscheiden sich in der für die Synthese eingesetzten Monomermenge. Die Verdünnerzusammensetzung setzte sich zusammen aus 75% v/v Solvens- und 25% v/v Nonsolvensanteil. Diese Mengenverhältnisse wurden für alle Ansätze konstant gehalten. Die Gesamtmenge an organischer Phase ist für alle Ansätze gleich, das heißt in dem Maße, wie der Monomeranteil angehoben wurde, wurde der Verdünneranteil vermindert. Für die 7 Polymerchargen wurde der Monomeranteil in 10% Schritten von 13% v/v auf 73% v/v der organischen Phase erhöht.

Schon während der Synthese und während der Aufarbeitung konnte beobachtet werden, daß die Teilchengröße mit zunehmenden Monomeranteil ansteigt, die Gesamtausbeute zunimmt und die Partikel zur Koaleszenz neigen. Dies äußerte sich z.B. darin, daß die Teilchen nach Beendigung der Reaktion leichter abzufiltrieren sind und das aufgereinigte und getrocknete Polymer um so rieselfähiger ist, je höher die eingesetzte Monomermenge war.

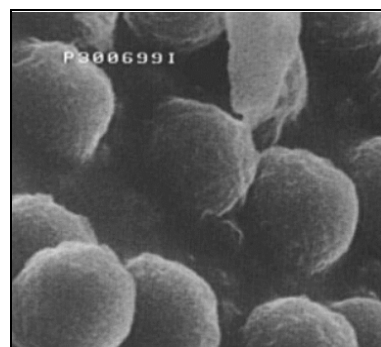
Diese Beobachtungen lassen sich anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen, dargestellt in Abbildung 3.3-18 gut nachvollziehen.



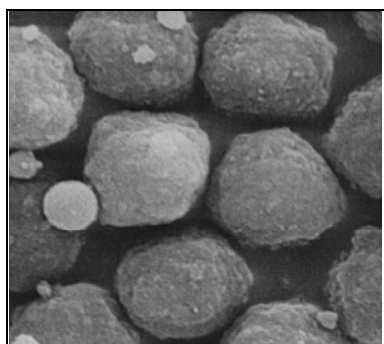
13% v/v DVB



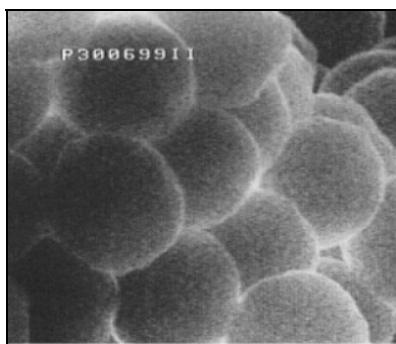
23% v/v DVB



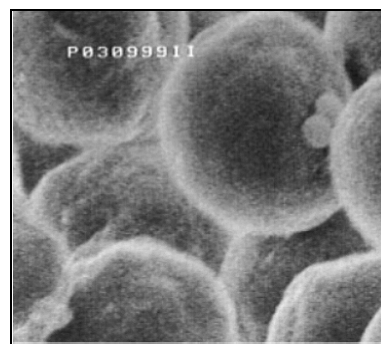
33% v/v DVB



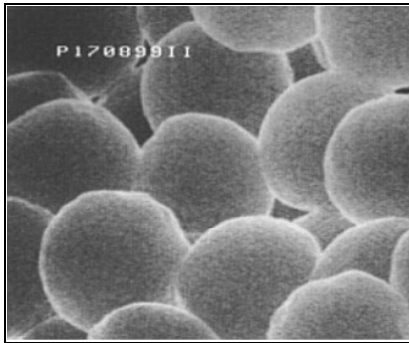
43% v/v DVB



53% v/v DVB



63% v/v DVB

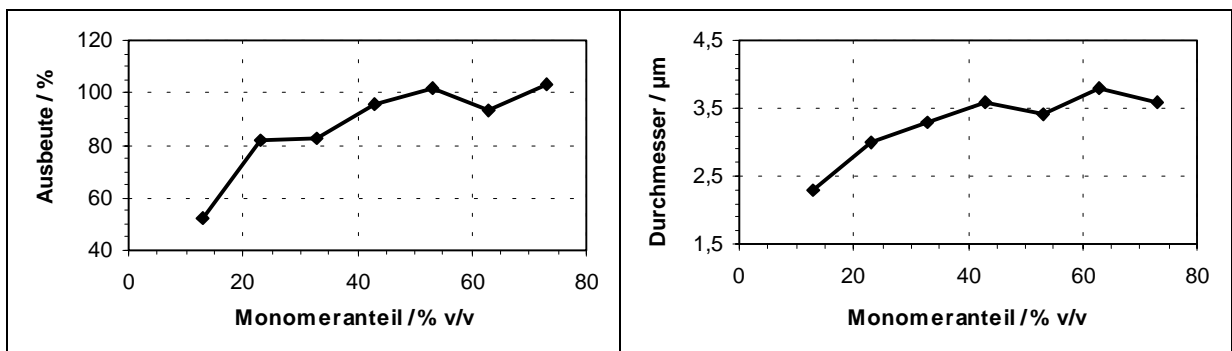
**Abbildung 3.3-18**

REM-Aufnahmen der Rohpolymere der Monomerreihe; keine Goldbedampfung; unterschiedliche Abbildungsmaßstäbe.

73% v/v DVB

Man kann deutlich erkennen, daß mit zunehmendem Monomergehalt die Partikeloberflächen glatter werden. Weiterhin fällt auf, daß ab einem DVB-Anteil von 53% v/v die Teilchen agglomeriert sind und nicht mehr einzeln vorliegen. Die REM-Aufnahmen von Abbildung 3.3-18 wurden nicht mit einer einheitlichen Vergrößerung aufgenommen, so daß Unterschiede in den Teilchengrößen hier nicht zu erkennen sind.

Anhand von Abbildung 3.3-19 kann man deutlich erkennen, daß mit zunehmenden Monomergehalt die Partikeldurchmesser zunehmen und die Gesamtausbeuten, bezogen auf die jeweils eingesetzte Monomermenge erwartungsgemäß ansteigen.

**Abbildung 3.3-19a**

Ausbeuten der Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil.

Abbildung 3.3-19b

Mittlere Partikeldurchmesser der Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil.

3.3.2.2 Ausschlußchromatographische Untersuchungen

Die folgenden beiden Abbildungen zeigen die graphische Auswertung der Elutionsvolumina V_e , für die in den AC-Messungen eingesetzten Polystyrol- und Phenylalkanstandards. Genauso wie bei der Verdünnerreihe wurden auch hier zunächst die Rohpolymere und danach die funk-

tionalisierten Materialien untersucht. Alle aufgeführten Meßwerte sind Durchschnittswerte aus Doppelbestimmungen.

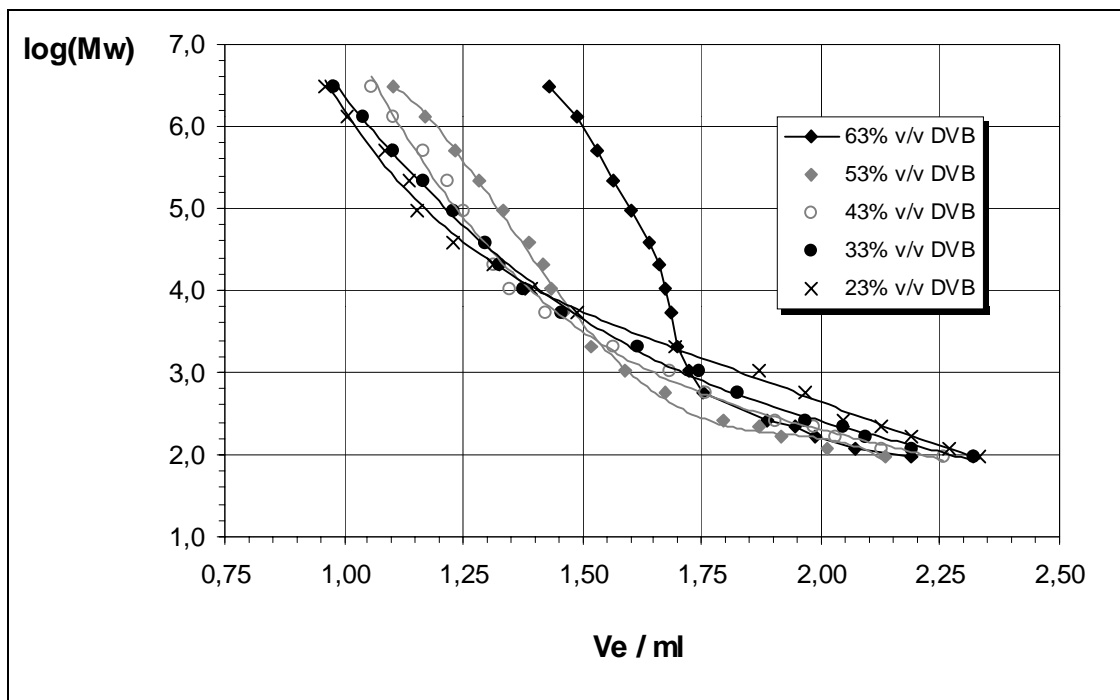


Abbildung 3.3-20

AC-Kalibrierkurven für die Rohpolymere der Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil.

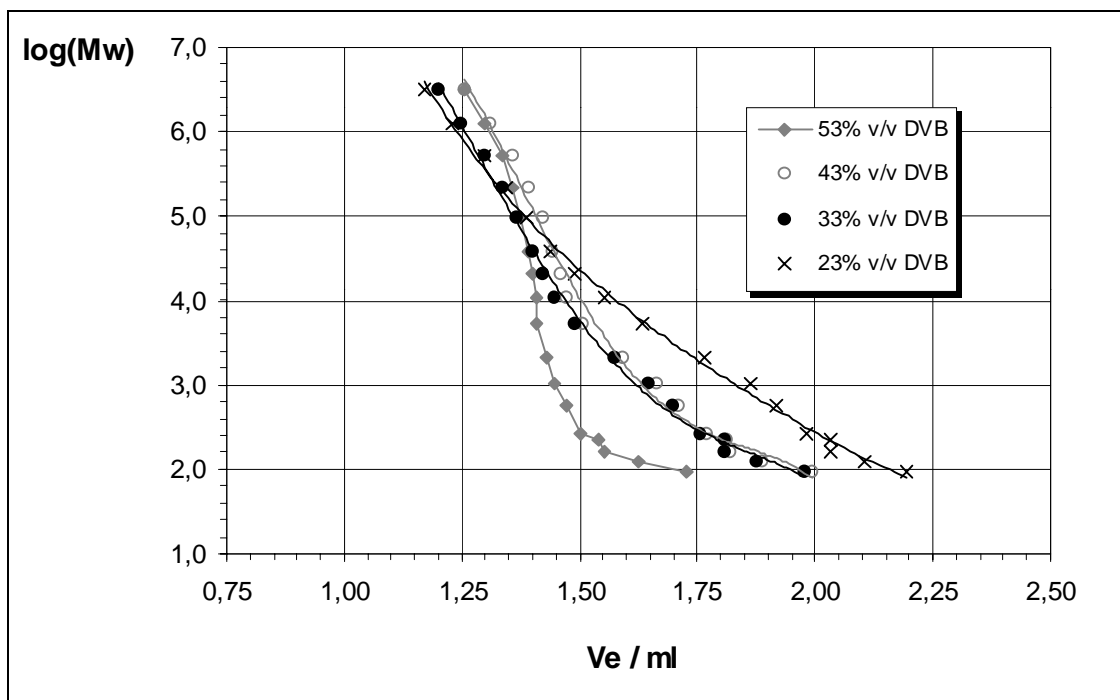


Abbildung 3.3-21

AC-Kalibrierkurven für die aminierten Polymere der Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil.

Für die Kalibrierkurven beider Serien gilt: mit zunehmenden Monomergehalt werden die Unterschiede der Elutionsvolumina der einzelnen Standards immer geringer und der Kurvenverlauf somit um so steiler. Dies bedeutet auch, daß das Gesamtporenvolumen mit zunehmenden DVB-Gehalt abnimmt.

Zur besseren Veranschaulichung sind in der folgenden Abbildung zwei Beispielchromatogramme von Rohpolymeren dieser Serie dargestellt. In beiden Fällen handelt es sich um den identischen Multistandard, bestehend aus fünf Einzelstandards, die den Molmassenbereich zwischen 3.150.000 und 92 abdecken.

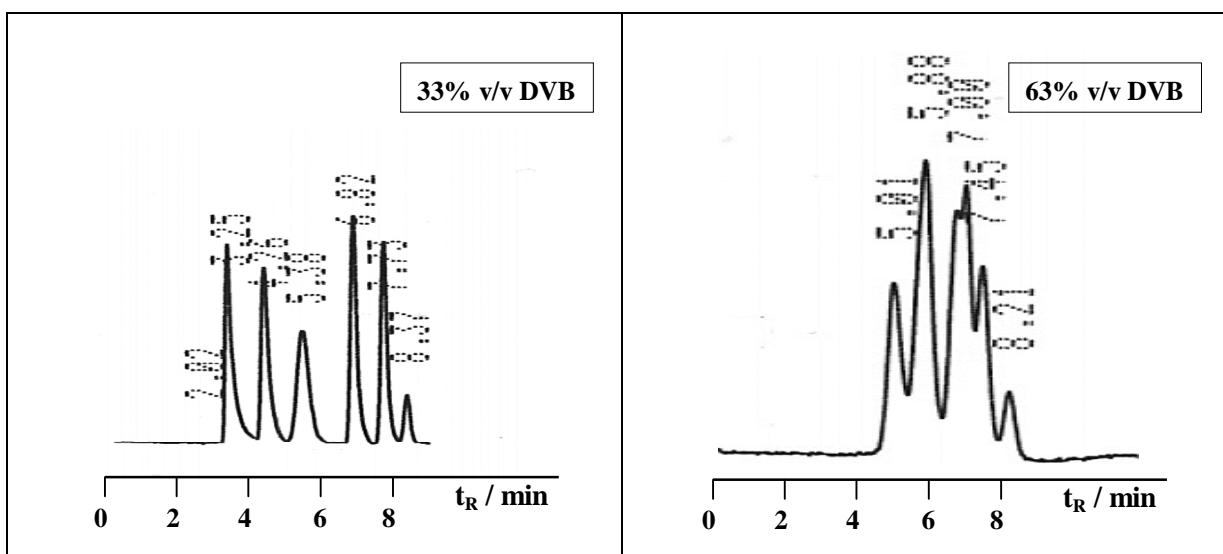


Abbildung 3.3-22

Beispielchromatogramme von inversen AC-Messungen zweier Trägermaterialien der Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil. In beiden Fällen handelt es sich um identische Multistandards zu je 5 Einzelstandards im Molmassenbereich zwischen 3.150.000 und 92. Signal bei 8 min. ist der Lösungsmittelpeak.

Man kann deutlich erkennen, daß das 63% v/v-DVB-Material im Vergleich zum 33% v/v-DVB-Material, auf Grund seines geringeren Porenvolumens, den Multistandard wesentlich schlechter auftrennt. Das linke Material weist eine bemerkenswert hohe ausschlußchromatographische Trenneffizienz auf.

Die Funktionalisierung trägt zur Verstärkung dieses Effektes bei, so daß für das aminierte 63% v/v-DVB-Material keine eindeutige Zuordnung der Elutionsvolumina der Multi- bzw. Einzelstandards mehr möglich war. Deshalb konnte dieses Material nicht mehr in die Abbildung 3.3-21 aufgenommen werden.

Wie bei der Verdünnerreihe kann auch für die Monomerreihe festgehalten werden, daß die Funktionalisierung der Polymere eine Verringerung des Gesamtporenvolumens bewirkt. Gleichzeitig geht damit eine Verringerung des Staudruckes in der AC einher. Abbildung 3.3-23a und b sollen diese Beobachtungen nochmals verdeutlichen.

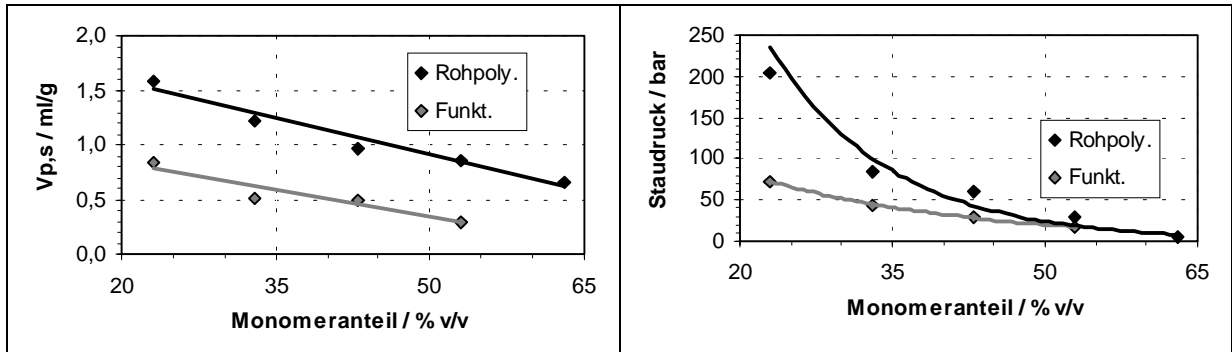


Abbildung 3.3-23a

Spezifische Gesamtporenvolumen der Polymere aus der Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil; vor und nach der Funktionalisierung.

Abbildung 3.3-23b

Staudrucke bei 0,3 ml/min THF-Fließgeschwindigkeit. Dargestellt sind die Polymere aus der Monomerreihe in der inversen AC; vor und nach der Funktionalisierung.

Die Unterschiede der Gesamtporenvolumina zwischen den einzelnen Polymerchargen sind hier größer als dies bei der Verdünnerreihe der Fall war. Die jeweils eingesetzte Monomermenge scheint einen größeren Einfluß auf die Porosität zu haben als die Verdünnermischung. Dies ist nicht weiter verwunderlich, denn eine Verringerung der Monomermenge bedeutet bei diesen Experimenten gleichzeitig eine Erhöhung der Verdünnermenge, und somit des Porogens.

Der starke Anstieg des Rückstaudruckes bei sinkendem Monomeranteil ist nicht alleine auf das gesteigerte Porenvolumen zurückzuführen. Hauptursache hierfür ist sicherlich der Umstand, daß die Teilchengröße stark abnimmt. Anhand der REM-Aufnahmen kann man auch erkennen, daß die Teilchen mit einem Monomergehalt kleiner 33% v/v keine Kugelform besitzen und brüchig bzw. instabil wirken. Dies äußert sich auch durch einen erhöhten Anteil an Kleinstpartikeln, die vermutlich auf Absplitterungen zurückzuführen sind. Der hierdurch erzeugte Anstieg des Rückstaudrucks war für das 13% v/v-DVB-Material so hoch, daß es mit der inversen AC-Methode nicht mehr charakterisiert werden konnte.

Die Auswertung der Meßdaten gemäß der prozentualen Rückstandssummen nach Halasz sind in den folgenden beiden Abbildungen dargestellt.

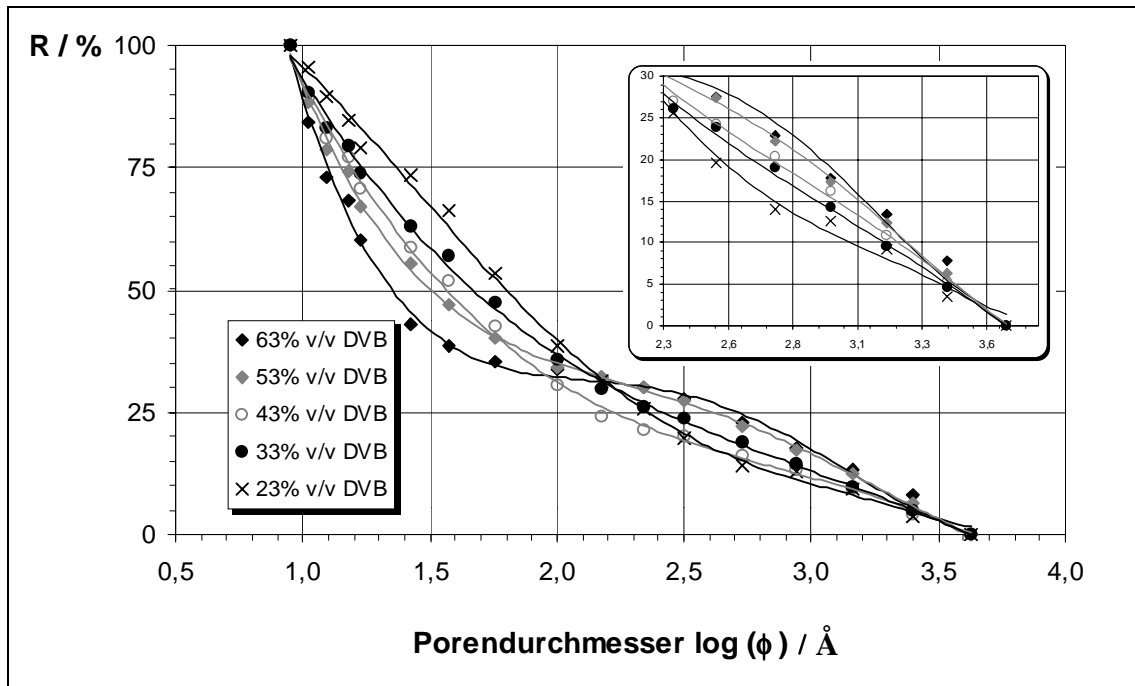


Abbildung 3.3-24

Rückstandssummenverteilung der Rohpolymere aus der Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil.

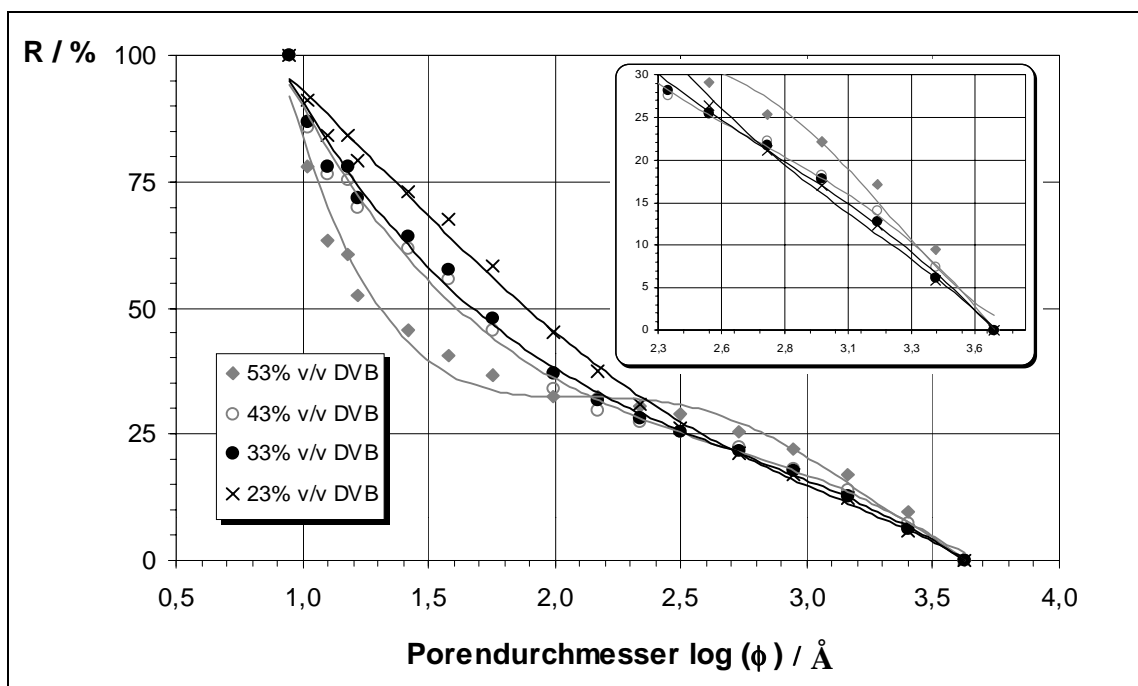


Abbildung 3.3-25

Rückstandssummenverteilung der aminierten Polymere aus der Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil.

In erster Näherung sind auch hier, wie bei der Verdünnerreihe, die Rückstandssummenverteilungen für die Rohpolymere und die aminierte Materialien sehr ähnlich, so daß man davon ausgehen kann, daß durch den Funktionalisierungsvorgang die Porengrößenverteilung weitgehend erhalten geblieben ist.

Betrachtet man den mittleren Porendurchmesser ϕ_{50} , so kann man feststellen, daß dieser mit zunehmendem Monomergehalt kleiner wird. Im Vergleich mit der Verdünnerreihe nimmt hier die spezifische Oberfläche nur in einem geringeren Maße zu, obwohl die mittleren Porendurchmesser über den gesamten Bereich gesehen um annähernd den gleichen Faktor abnehmen.

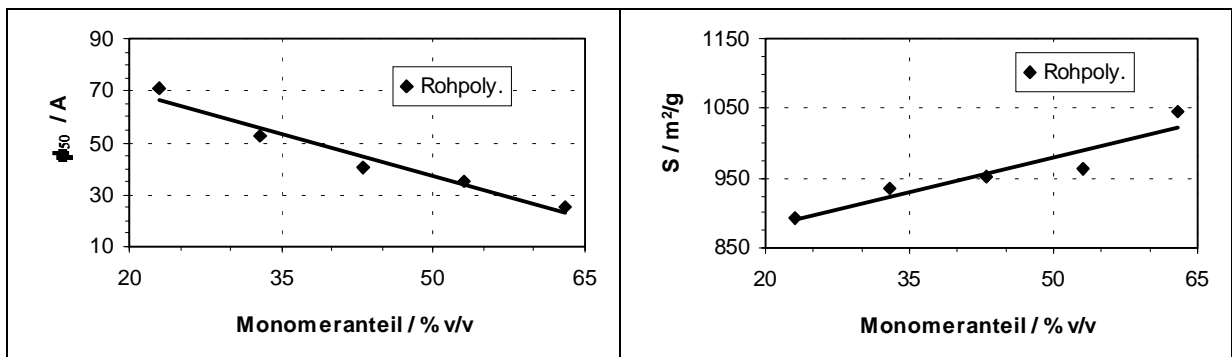


Abbildung 3.3-26a

Mittlere Porendurchmesser der Rohpolymere für die Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil.

Abbildung 3.3-26b

Spezifische Oberfläche der Rohpolymere für die Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil.

Die spezifische Oberfläche ändert sich hier nur geringfügig um den Faktor 1,2 während man für die Verdünnerreihe einen Faktor von 4,2 erhält. Ursache hierfür ist, daß sich bei der Monomerreihe mit sinkendem mittleren Porendurchmesser auch das spezifische Gesamtporenvolumen verkleinert. Da die Formel 2.5-10 zur Berechnung der Oberfläche $V_{p,s}$ im Zähler und ϕ_{50} im Nenner enthält, heben sich beide Effekte ungefähr auf, während bei der Verdünnerreihe das Gegenteil der Fall ist.

3.3.2.3 Ionenchromatographische Untersuchungen

Nach der einheitlichen Funktionalisierung wurde zunächst die Austauscherkapazität durch Titration des an der Phase gebundenen Chlorids bestimmt (vgl. Kapitel 5.3.7). Abbildung 3.3-27 zeigt die graphische Darstellung dieser Bestimmung.

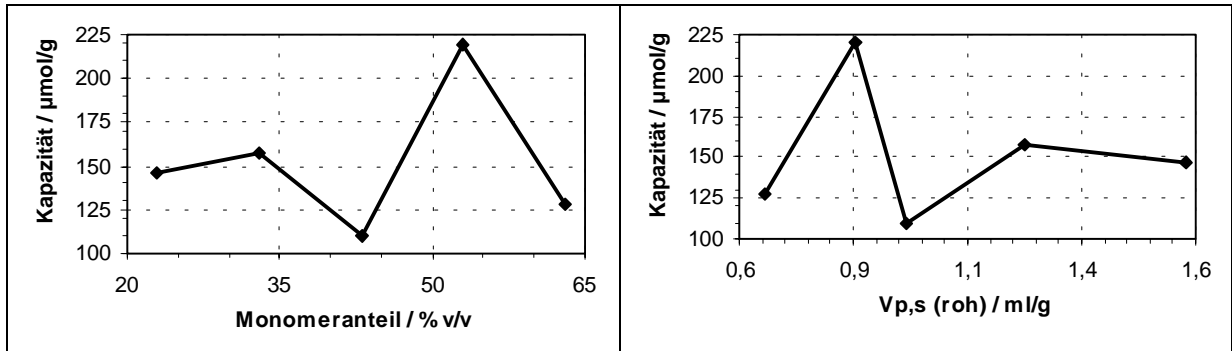


Abbildung 3.3-27a

Austauscherkapazität in Abhängigkeit vom Monomeranteil.

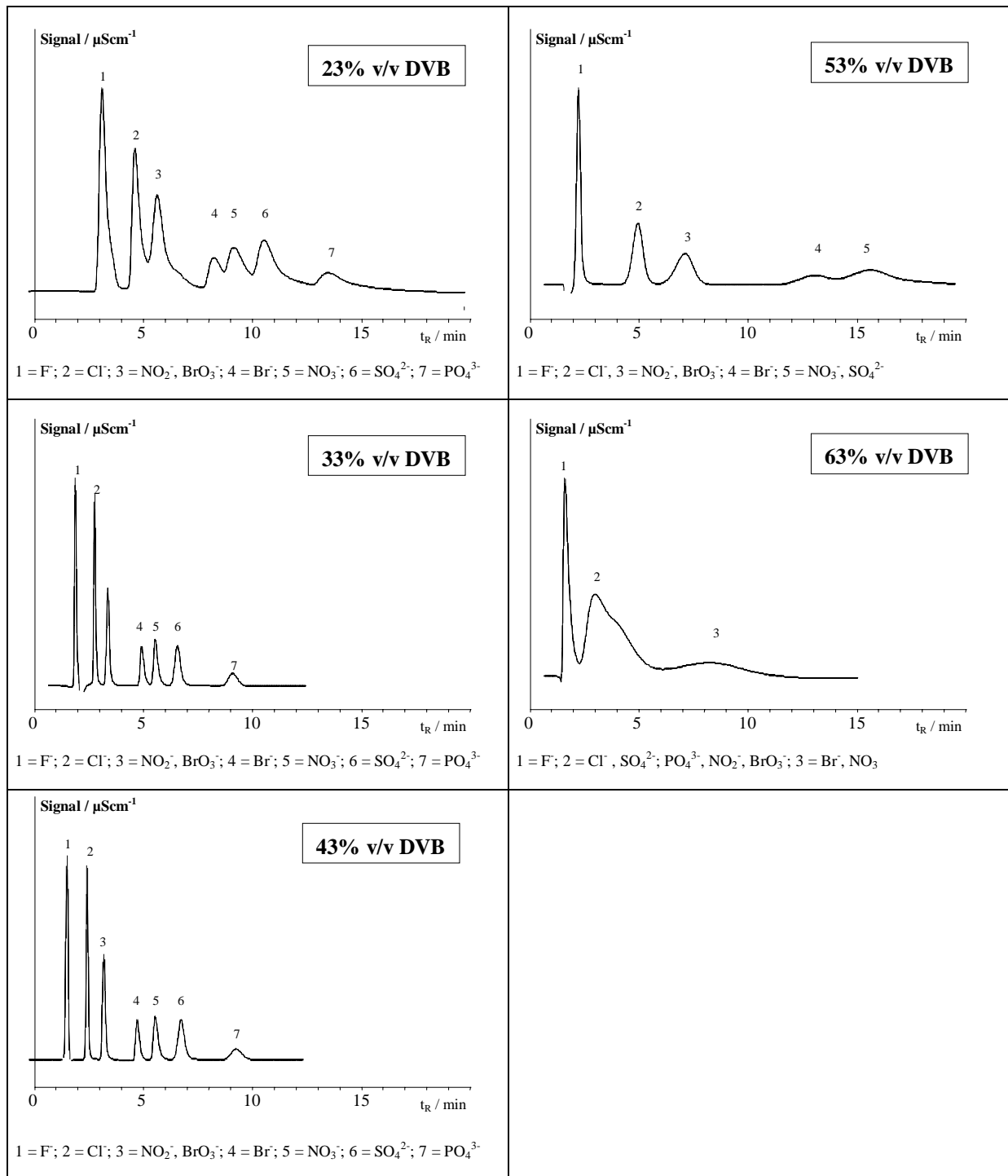
Abbildung 3.3-27b

Austauscherkapazität in Abhängigkeit vom spezifischen Porenvolumen des Rohpolymers.

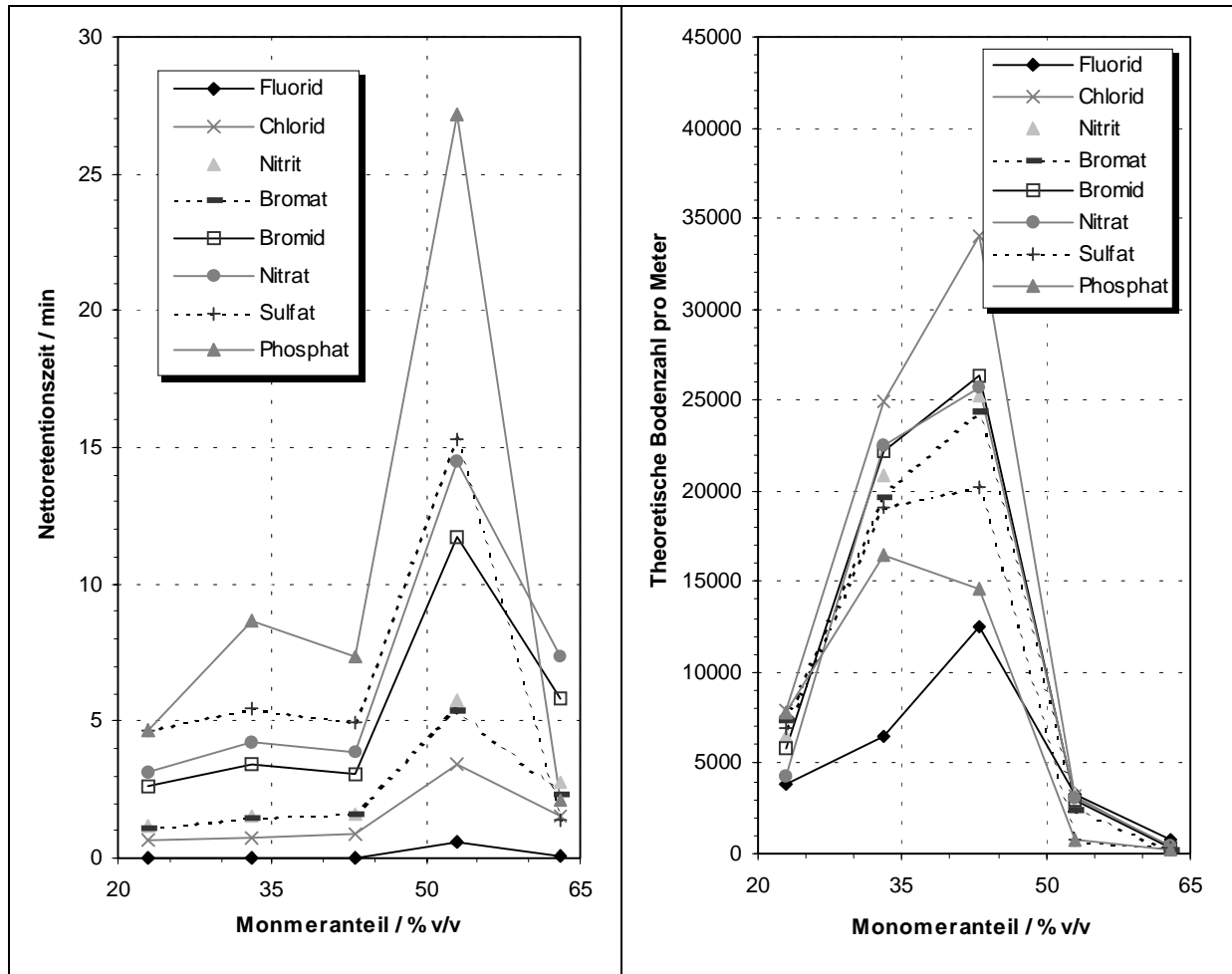
Im Gegensatz zu der Verdünnerreihe kann hier keine lineare Abhängigkeit der Austauscherkapazität von der Monomermenge bzw. dem spezifischen Porenvolumen beobachtet werden. Trotz ansteigendem Porenvolumen konnte hier offensichtlich keine Steigerung des Funktionalisierungsgrades erzielt werden.

Die folgende Abbildung 3.3-28 zeigt die Ergebnisse der ionenchromatographischen Trennung der Standardanionengemische an den aminierten Polymerharzen.

Der Verlauf der Retentionszeiten spiegelt den Gang der Austauscherkapazitäten wieder. Die größte chromatographische Effizienz wird von den Materialien mit 33- und 43% v/v DVB-Anteil erreicht. Abbildung 3.3-29 zeigt nochmals einzeln aufgeschlüsselt die Werte für die Netoretentionszeiten und theoretischen Bodenzahlen der einzelnen Standardanionen für die jeweiligen Trennphasen.

**Abbildung 3.3-28**

Chromatographische Trennung von Standardanionen mit den aminierten Austauschharzen der Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil. Fluß: 1ml/min; Eluent: 3 mM Na₂CO₃ + 0,1 mM HClO₄.

**Abbildung 3.3-29a**

t'_R der Probeionen in Abhängigkeit vom Monomeranteil.

Abbildung 3.3-29b

Theoretische Bodenzahlen der Probeionen in Abhängigkeit vom Monomeranteil.

Das 43% v/v-DVB-Material erzielt für alle Anionen, mit Ausnahme von Phosphat, die besten Bodenzahlen. Bei dieser Polymerreihe scheint die chromatographische Effizienz nicht ausschließlich vom spezifischen Porenvolumen abzuhängen. Obwohl die 23- und 33% v/v-DVB-Materialien größere Porenvolumen aufweisen, sind sie weniger effizient.

Hierfür sind als mögliche Ursachen zum einen die Porengrößenverteilung, sie soll im folgenden Kapitel diskutiert werden, und zum anderen die Partikelmorphologie denkbar. Ab einem Monomeranteil kleiner 33% v/v sind die Polymerteilchen sehr klein, zum Teil kantig und instabil, was sich für einen Einsatz in der HPLC unvorteilhaft ist. Die mit derlei Partikeln erzielbaren Säulenpackungen sind nicht ausreichend homogen, was eine verminderte chromatographische Effizienz zur Folge hat.

Eine inhomogene Säulenpackung kann auch Ursache für hohe Asymmetriefaktoren sein. Die folgende Abbildung 2.3-30a zeigt die Auswertung der Ionenchromatogramme nach den Peak-symmetrien.

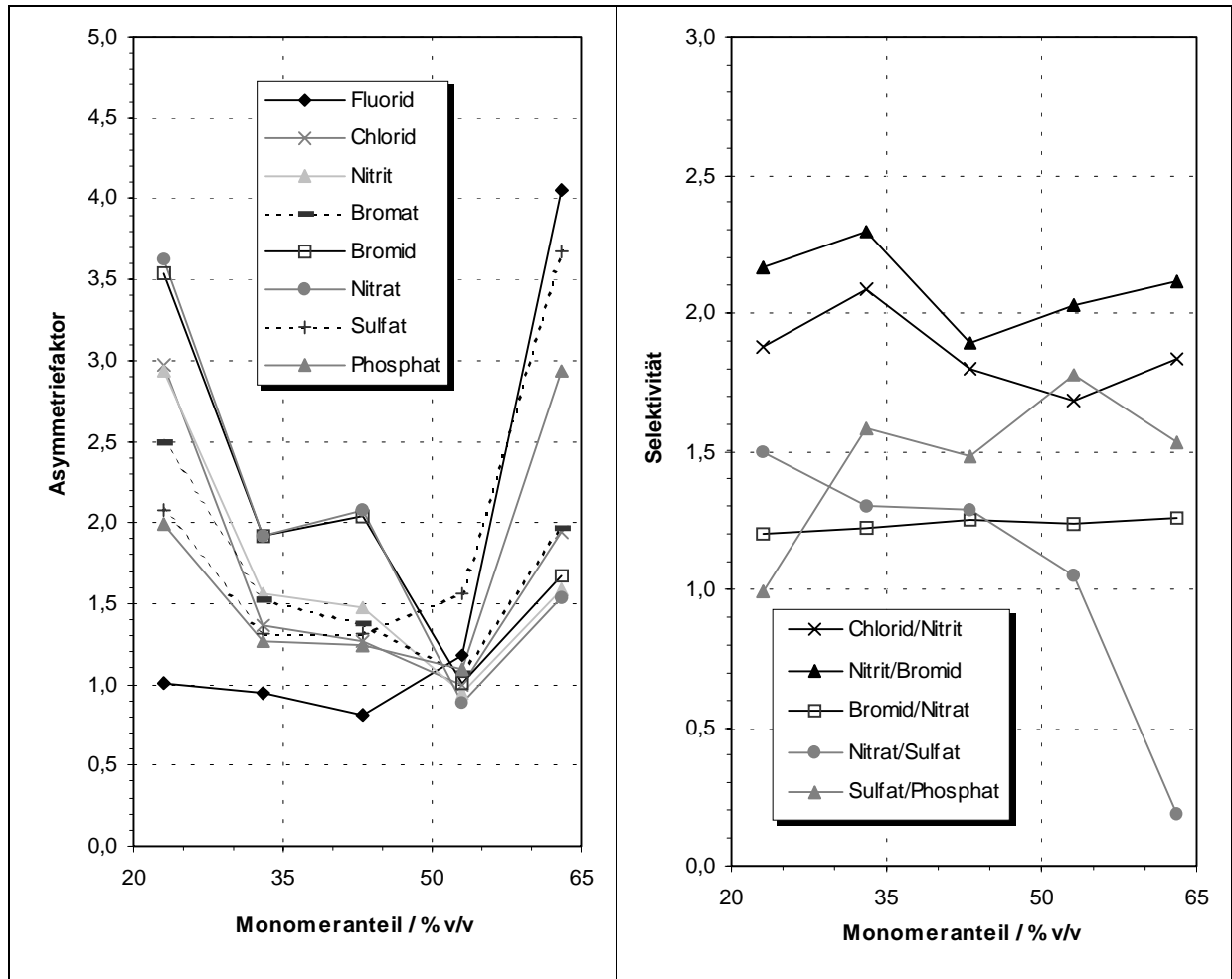


Abbildung 3.3-30a

Peaksymmetrien der Anionen in Abhängigkeit vom Monomeranteil.

Abbildung 3.3-30b

Selektivitäten in Abhängigkeit vom Monomeranteil.

Zufriedenstellende Werte erhält man nur für die Materialien, deren DVB-Anteil über 23% v/v liegt. Der Anstieg der Asymmetriefaktoren für das Polymer mit 63% DVB-Anteil kann zum einen an dem verminderten Porenvolumen und zum anderen an der verstärkten Teilchenagglomeration mit zunehmendem Monomergehalt liegen.

Die Selektivitäten, sie sind in Abbildung 3.3-30b dargestellt, zeigen ebenso wie die Darstellung der theoretischen Bodenzahlen, daß der optimale Monomergehalt im Bereich von 33 und 43% v/v liegt. Für den verwendeten $\text{NaCO}_3/\text{HClO}_4$ -Eluenten erhält man mit diesen Polymeren für alle Peakpaare akzeptable α -Werte. Für das Peakpaar Nitrat/Sulfat kann man für höhere DVB-Gehalte eine Umkehrung der Selektivität beobachten.

3.3.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Es kann festgehalten werden, daß eine Verminderung des Monomergehaltes bei der Ugelstad-Synthese eine Erhöhung des Porenvolumens bei gleichzeitiger Verminderung des mittleren Porendurchmessers bewirkt.

Diese Feststellung steht in Einklang mit den Ergebnissen von Cheng et al.¹²³ Sie konnten beobachten, daß eine Erhöhung des Quervernetzeranteils bei der Polymerquellung eine Verringerung des mittleren Porendurchmessers zur Folge hat.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, daß die Meßdaten der inversen AC für die 53- und 63% v/v-DVB-Materialien zu Vergleichszwecken zusätzlich nach der Methode von Gorbunov¹²⁴ (vgl. Kap. 2.5.3.4) ausgewertet wurden. Die Firma Polymer Standards Service GmbH führte die Auswertungen mit der von ihnen in Zusammenarbeit mit Gorbunov erstellten Software POROCheckTM durch. Die graphische Auftragung des Porenvolumens gegen den Porenradius, in Nanometer, zeigt Abbildung 3.3-31.

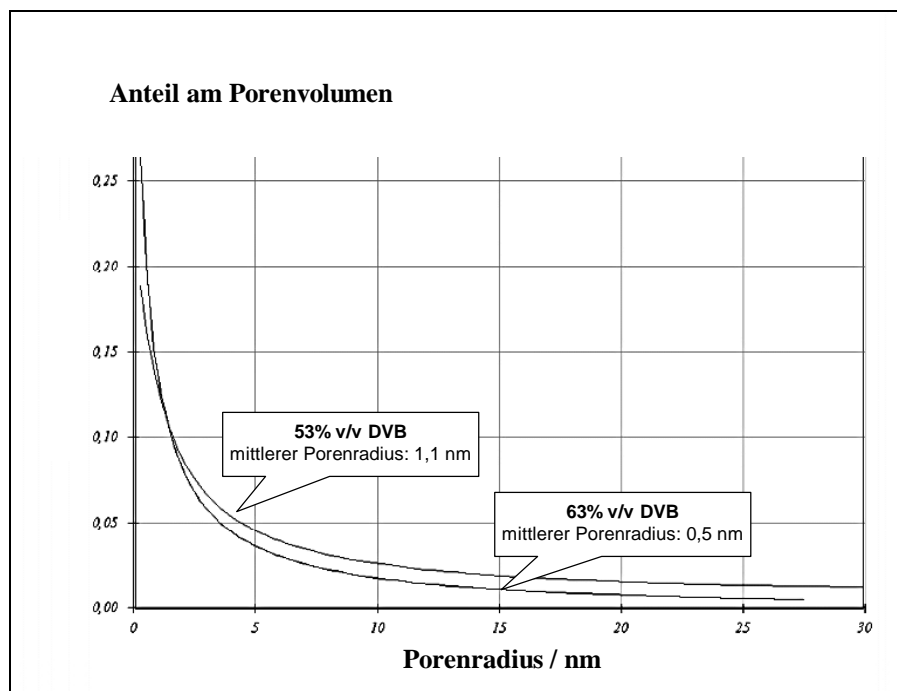


Abbildung 3.3-31

Porenvolumenverteilung nach Gorbunov für Polymere der Monomerreihe mit 53- und 63% v/v-DVB-Anteil.

¹²³ Cheng, C.M. (1992)

Für die mittleren Porendurchmesser wurden 10 Å für das 63- und 22 Å für das 53% v/v-DVB-Material errechnet. Diese Ergebnisse stimmen in der Tendenz mit den nach Halasz errechneten Größen überein. Die Werte nach Gorbunov sind ca. um den Faktor 2 kleiner als die nach der Methode von Halasz erhältlichen Werte. Dies ist eine Bestätigung der von Gorbunov getroffenen Aussagen, daß die durch Halasz festgelegten Ausschlußwerte um den Faktor 2,5 über denen der eigentlichen Knäueldurchmesser der Polymerstandards liegen.

Der Vergleich beider Methoden zeigt, daß die in diese Arbeit zur Anwendung gekommene Auswertungsmethode zur Beantwortung der Fragestellungen ausreichend ist. Sie ist wesentlich einfacher zu handhaben als die in Kapitel 2.5.3.4 vorgestellten Alternativmethoden und liefert dennoch Meßwerte, die in ihrer Tendenz mit den Werten nach Gorbunov vergleichbar sind.

Unterschiede gibt es in der Breite der Porengrößenverteilungen und in der Gewichtung der Mikro- und Makroporenanteile. Vergleicht man die Abbildung 3.3-31 mit den in dem vorigen Kapitel abgebildeten Rückstandssummenverteilungen, so kann man feststellen, daß die Porenverteilungen nach Gorbunov viel enger sind, als die nach Halasz. Nach seiner Methode wird der Makroporenanteil viel stärker gewichtet. Bei den 53- und 63% v/v-DVB-Materialien werden über 20% des Gesamtporenvolumens noch von Poren mit Durchmessern über 600 Å gestellt (vgl. folgende Tabelle 3.3-1). Nach der Gorbunov-Auswertung liegen die Anteile für diesen Porenbereich um Größenordnungen darunter. Dies scheint jedoch unrealistisch, wenn man die Elutionsvolumen der einzelnen Standards berücksichtigt. Für den Molmassenbereich zwischen 100.000 und 3.500.000, er dient zur Charakterisierung des diskutierten Porenbereichs, sind deutliche Retentionsunterschiede zu beobachten, so daß davon auszugehen ist, daß diese Porenklasse wesentlich deutlicher ausgeprägt ist, als dies die Theorie nach Gorbunov eingestht.

Dieser Vergleich der beiden Methoden ist nicht umfassend, so daß die hier getroffenen Aussagen lediglich als eine Tendenz zu bewerten sind. Um die Aussagen untermauern zu können müßten mehr als nur zwei Datensätze nach der Gorbunov-Methode ausgewertet werden, was aber im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

¹²⁴ Gorbunov, A.A. (1988)

Durch die ionenchromatographische Charakterisierung der aminierten Polymere dieser Monomerreihe konnte gezeigt werden, daß eine Zunahme des spezifischen Porenvolumens nicht, wie es bei der Verdünnerreihe beobachtet werden konnte, gleichzeitig eine Steigerung der chromatographischen Effizienz bewirkt.

Es gibt Hinweise darauf, daß die Ursache hierfür in der Porengrößenverteilung dieser Polymerreihe liegt. Betrachtet man die Kurvenverläufe in Abbildung 3.3-24 etwas genauer, so kann man feststellen, daß für den Mikroporenbereich zwischen 10 und 100 Å die Kurven der Polymere mit geringerem DVB-Anteil über den Kurven der Polymeren mit einem höheren DVB-Anteil liegen. Die einzelnen Werte sind beispielsweise bei $10^{1.5}$ Å (= ca. 30 Å) gemäß der folgenden Tabelle 3.3-3 zu interpretieren.

Tabelle 3.3-1

Datenauswertung zu Abbildung 3.3-24.

DVB-Anteil	Prozentualer Anteil der Poren am Gesamtporen - volumen, die kleiner als $10^{1.5}$ Å (= ca. 30 Å) sind:
23% v/v	ca. 33 %
33% v/v	ca. 42 %
43% v/v	ca. 47 %
53% v/v	ca. 50 %
63% v/v	ca. 58 %

Auf der Grundlage dieser Daten kann man den Schluß ziehen, daß mit zunehmenden DVB-Anteil der Mikroporenanteil an der Gesamtporenverteilung zunimmt.

Im Makroporenbereich zwischen ca. 600 und 3000 Å kehren sich die Kurvenverläufe um. Betrachtet man z.B. die Kurven bei $10^{2.8}$ Å (= ca. 600 Å), so ist die Graphik gemäß der Tabelle 3.3-2 zu interpretieren.

Tabelle 3.3-2

Datenauswertung zu Abbildung 3.3-24

DVB-Anteil	Prozentualer Anteil der Poren am Gesamtporen - volumen, die größer als $10^{2,8} \text{Å}$ (= ca. 600 Å) sind:
23% v/v	ca. 14 %
33% v/v	ca. 16 %
43% v/v	ca. 19 %
53% v/v	ca. 22 %
63% v/v	ca. 23 %

Anhand von Tabelle 3.3-2 kann man ersehen, daß eine Erhöhung des DVB-Anteils eine Steigerung des Makroporenanteils bewirkt.

Es kann festgehalten werden, daß eine Steigerung des Monomeranteils, sowohl die Bildung von Mikro- als auch von Makroporen begünstigt. Da innerhalb einer Gesamtverteilung nicht alle Bereiche gleichermaßen gesteigert werden können, bedeutet dies, daß der mittlere Porenbereich zwischen 100 und 600 Å weniger stark ausgeprägt sein muß. Dies läßt sich ebenfalls anhand Abbildung 3.3-23 erkennen. Mit zunehmenden Monomeranteil werden die Kurvenverläufe in diesem Bereich der Graphik flacher, was bedeutet, daß in diesem Porenbereich die Verteilung sehr breit ist (vgl. Kap. 2.5.3.4), und somit der Anteil am Gesamtporenvolumen nicht sehr groß sein kann.

Im Umkehrschluß bedeutet dies, daß mit abnehmendem Monomeranteil der Mesoporenanteil zwischen 100 und 600 Å innerhalb der Gesamtverteilung immer größer wird.

Zur Beantwortung der Frage, inwieweit die Poreneigenschaften des Trägermaterials das Trennverhalten des Anionenaustauschers in der IC beeinflussen sollte man sowohl das Porenvolumen als auch die Porengrößenverteilung der jeweiligen Trennphase bewerten.

Da das Gesamtporenvolumen der Polymerchargen dieser Monomerreihe, mit abnehmenden DVB-Gehalt zunimmt, sollte man davon ausgehen, daß die chromatographische Effizienz ebenfalls steigt, da die funktionellen Gruppen für die Analyten dadurch besser zugänglich sind. Das Polymer mit dem größten Porenvolumen ist das Material mit einem DVB-Anteil von 23% v/v. Es weist jedoch nicht die größte chromatographische Effizienz auf. Am effektivsten sind die Polymere mit einem DVB-Anteil von 33 bzw. 43% v/v.

Für diese Beobachtung existieren zwei denkbare Erklärungsansätze:

- 1.) Zum einen kann man davon ausgehen, daß die mit zunehmendem Monomergehalt verstärkt gebildeten Mikro- und Makroporen sich positiv auf das Trennverhalten in der IC auswirken. Somit würden sich das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung mit zunehmendem DVB-Anteil gegenläufig in der IC auswirken. Die Materialien mit einem DVB-Anteil von 33 bzw. 43% v/v wären dann als bestmöglicher Kompromiß zwischen möglichst großem Porenvolumen und erhöhtem Mikro- und Makroporenanteil zu sehen, denn sie weisen die beste chromatographische Effizienz auf.
- 2.) Andererseits spricht nichts dagegen, daß die beschriebenen Effekte sich mit abnehmendem Monomergehalt positiv überlagern. Ein gesteigertes Porenvolumen und ein verstärkter Mesoporenanteil würden sich demnach optimal ergänzen. Theoretisch müßte dann aber das Polymer mit 23% v/v Monomeranteil die beste chromatographische Effizienz aufweisen. Da aber bereits gezeigt werden konnte, daß dieses Material auf Grund des geringen Monomergehaltes zu instabil und unförmig sind, als daß man es in der IC effizient einsetzen könnte, bewegt sich der optimale Monomeranteil im Bereich zwischen 33 und 43% v/v.

Die Frage, welche der beiden Erklärungsansätze die Wirklichkeit besser beschreibt, sollte mit den Ergebnissen der Monomerreihe aus dem folgenden Kapitel zu beantworten sein.

Prinzipiell lassen sich beide Theorien mit den Ergebnissen der Verdünnerreihe in Einklang bringen. Denn bei diesen Polymerchargen sind sich die Kurvenverläufe der Rückstandssummenverteilungen in Abbildung 3.3-9 im Mikro- und Makroporenbereich wesentlich ähnlicher, so daß hier die Effekte unterschiedlicher Porengrößenverteilungen nicht zum tragen kommen. Dies hat wiederum zur Folge, daß die chromatographische Effizienz dieser Polymere im wesentlichen durch das Porenvolumen und der sich daraus ergebenden Austauscherkapazität bestimmt wird.

Die Ergebnisse aus diesem Kapitel haben gezeigt, daß sich der Monomergehalt nicht beliebig herabsetzen läßt. Der Mindestmonomeranteil bei der Synthese scheint bei 23% v/v zu liegen. Die Partikel des 13% v/v-DVB-Materials sind bereits so klein und brüchig, daß sie in der Chromatographie nicht mehr anzuwenden sind.

Bei einem Monomergehalt von 13% v/v DVB liegt der effektive Quervernetzeranteil noch darunter, denn der Anteil an aktiven DVB-Isomeren des bei dieser Arbeit eingesetzten Divinylbenzols liegt bei 60% v/v. Rechnet man dies auf den Quervernetzeranteil des fertigen Endproduktes um, kommt man auf 8%.

Die folgende Tabelle 3.3-3 soll dies verdeutlichen.

Tabelle 3.3-3
Tatsächlicher Quervernetzeranteil.

Polymercharge	13% v/v DVB-Anteil		23% v/v DVB-Anteil	
Quervernetzeranteil (DVB)	6,6 ml	≅ 8%	11,4 ml	≅ 10%
Ethylvinylbenzol (DVB)	4,4 ml	} 78,5 ml ≅ 92%	7,6 ml	} 73,7 ml ≅ 90%
Verdünner	73,0 ml		65,0 ml	
Polystyrol (Saat-Latex)	1,1 ml		1,1 ml	

Im Rahmen dieser Arbeit kann somit die Aussage getroffen werden, daß ein effektiver Quervernetzeranteil von 10% bereits den unteren Rand des Stabilitätsbereiches bei der Polymersynthese markiert. Dieses Ergebnis bestätigt die in Kapitel 2.4.6 beschriebenen Beobachtungen von Häupke.¹²⁵

¹²⁵ Häupke, K. (1974)

3.3.3 Monomerreihe bei 75% v/v Nonsolvensanteil im Verdünner

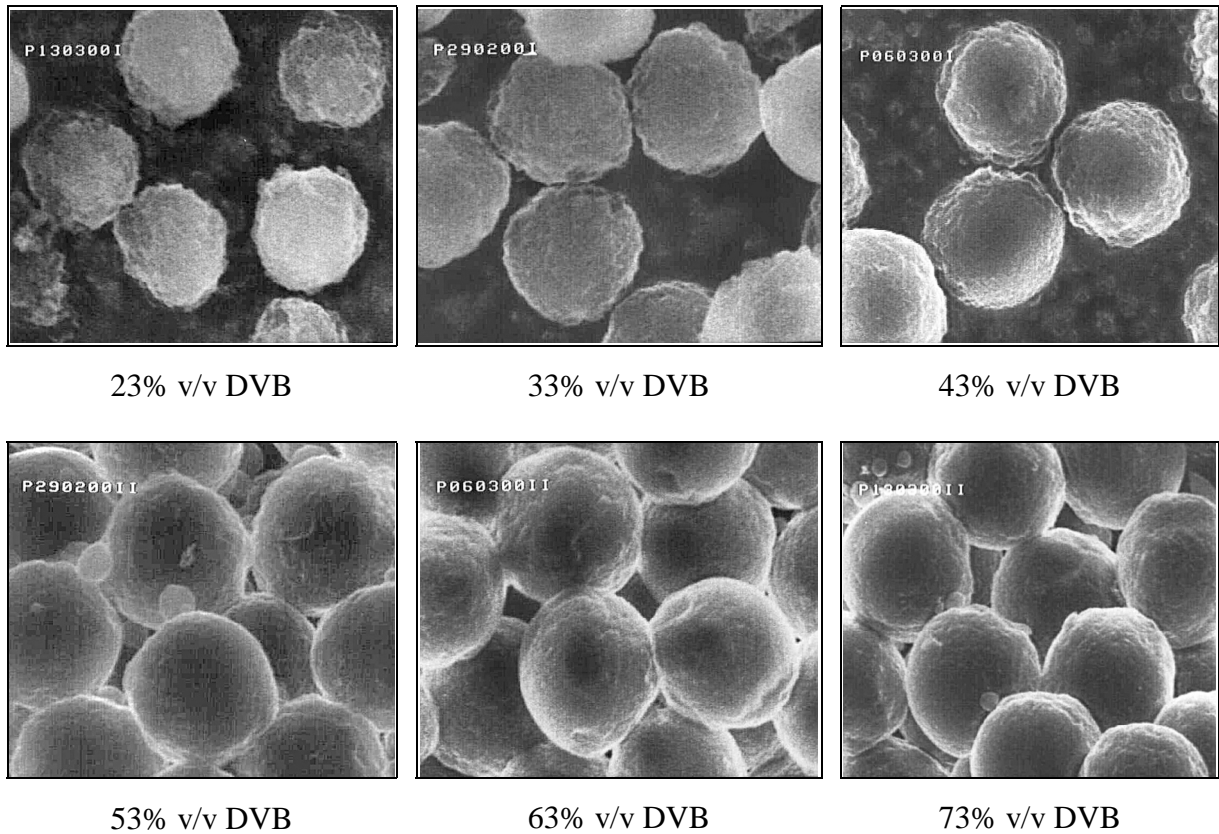
3.3.3.1 Synthese

Für diese Versuchsreihe wurden 6 Polymerchargen dargestellt. Sie unterscheiden sich in der für die Synthese eingesetzten Monomermenge. Die Verdünnerzusammensetzung, sie wurde für alle Ansätze konstant gehalten, setzte sich zusammen aus 75% v/v Nonsolvens- und 25% v/v Solvensanteil. Wie bei der Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil war auch hier die Gesamtmenge an organischer Phase für alle Ansätze gleich, das heißt in dem Maße, wie der Monomeranteil angehoben wurde, wurde der Verdünneranteil vermindert. Für die 6 Polymerchargen wurde der Monomeranteil in 10%-Schritten von 23% v/v auf 73% v/v der organischen Phase erhöht. Auf die Darstellung einer Polymercharge mit 13% v/v Monomeranteil wurde verzichtet, da die Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil gezeigt hat, daß Polymerpartikel mit einem DVB-Gehalt kleiner 23% in der Chromatographie nicht mehr vernünftig zu handhaben sind.

Auch bei dieser Monomerreihe konnte während der Synthese und während der Aufarbeitung beobachtet werden, daß die Teilchengröße mit zunehmendem Monomeranteil ansteigt, die Gesamtausbeute zunimmt und die Partikel zur Koaleszenz neigen. Dieser Effekt war verglichen mit der Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil noch deutlicher zu beobachten. Möglicherweise bewirkte die Absenkung der Polarität der Verdünnermischung durch die Anhebung des Nonsolvensanteils, daß mehr Emulgatormoleküle gebunden wurde. Die Polymerpartikel konnten somit weniger gut stabilisiert werden, was letztendlich verstärkt zu Verklumpungen führte.

Für die Annahme einer verstärkten Koaleszenz spricht auch die Beobachtung, daß im Verlauf der Polymerisationsphase eine stärkere Phasentrennung zwischen Polymerpartikel und äußerer wässriger Phase stattfand. Weiterhin, konnte man auch hier beobachten, daß die Teilchen nach Beendigung der Reaktion leichter abzufiltrieren waren und das aufgereinigte und getrocknete Polymer um so rieselfähiger war, je höher die eingesetzte Monomermenge war.

Abbildung 3.3-32 zeigt die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der aufgereinigten Polymere dieser Reihe.

**Abbildung 3.3-32**

REM-Aufnahmen der Rohpolymere der Monomerreihe bei 75% v/v Nonsolvensanteil; keine Goldbedampfung; unterschiedliche Abbildungsmaßstäbe.

Man kann deutlich erkennen, daß mit zunehmendem Monomergehalt die Partikeloberflächen glatter werden. Weiterhin fällt auf, daß ab einem DVB-Anteil von 53% v/v die Teilchen agglomeriert sind und nicht mehr einzeln vorliegen.

Abbildung 3.3-33 zeigt die mittleren Partikeldurchmesser und die Gesamtausbeuten, in Abhängigkeit der jeweils eingesetzten Monomermengen. Zum Vergleich sind hier nochmals die Ergebnisse der Monomerreihe bei 75 v/v Solvensanteil mitaufgeführt.

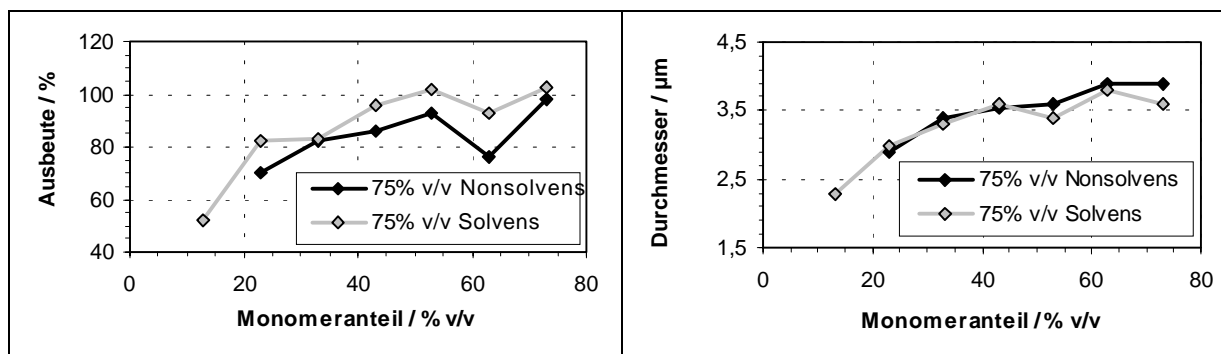


Abbildung 3.3-33a
Ausbeuten beider Monomerreihen im Vergleich.

Abbildung 3.3-33b
Mittlere Partikeldurchmesser beider Monomerreihe im Vergleich.

Anhand von Abbildung 3.3-33b kann man deutlich erkennen, daß die Partikeldurchmesser bei beiden Monomerreihen mit zunehmendem DVB-Gehalt größer werden und die Gesamtausbeuten bezogen auf die jeweils eingesetzte Monomermenge erwartungsgemäß ansteigen.

Die Monomerreihen verhalten sich in beiden Fällen fast gleich.

3.3.3.2 Ausschlußchromatographische Untersuchungen

Die folgenden beiden Abbildungen zeigen die graphische Auswertung der Elutionsvolumina V_e für die in den AC-Messungen eingesetzten Polystyrol- und Phenylalkanstandards. Genauso, wie bei den zuvor beschriebenen Polymerreihen, wurden auch hier zunächst die Rohpolymere und danach die funktionalisierten Materialien untersucht. Alle in Abbildung 3.3-34 u. 3.3-35 aufgeführten Meßwerte sind Durchschnittswerte aus Doppelbestimmungen.

Für die Kalibrierkurven beider Serien gilt: mit zunehmendem Monomergehalt werden die Unterschiede der Elutionsvolumina der einzelnen Standards immer geringer und der Kurvenverlauf somit um so steiler. Dies bedeutet auch, daß das Gesamtporenvolumen mit zunehmenden DVB-Gehalt abnimmt.

Die Funktionalisierung trägt zur Verstärkung dieses Effektes bei, so daß für das aminierte 63% v/v-DVB-Material eine eindeutige Zuordnung der Elutionsvolumina für die Einzelstandards nicht mehr möglich ist. Deshalb kann dieses Material nicht mehr in der Abbildung 3.3-35 mit aufgeführt werden. Andererseits bewirkt die Funktionalisierung auch eine Verringerung des Rückstaudruckes. Deshalb war es möglich, das aminierte 23% v/v-DVB-Material mittels der inversen AC zu charakterisieren, während der Rückstaudruck des entsprechenden Rohpolymers zu hoch war, und somit nicht in Abbildung 3.3-34 aufgeführt werden konnte.

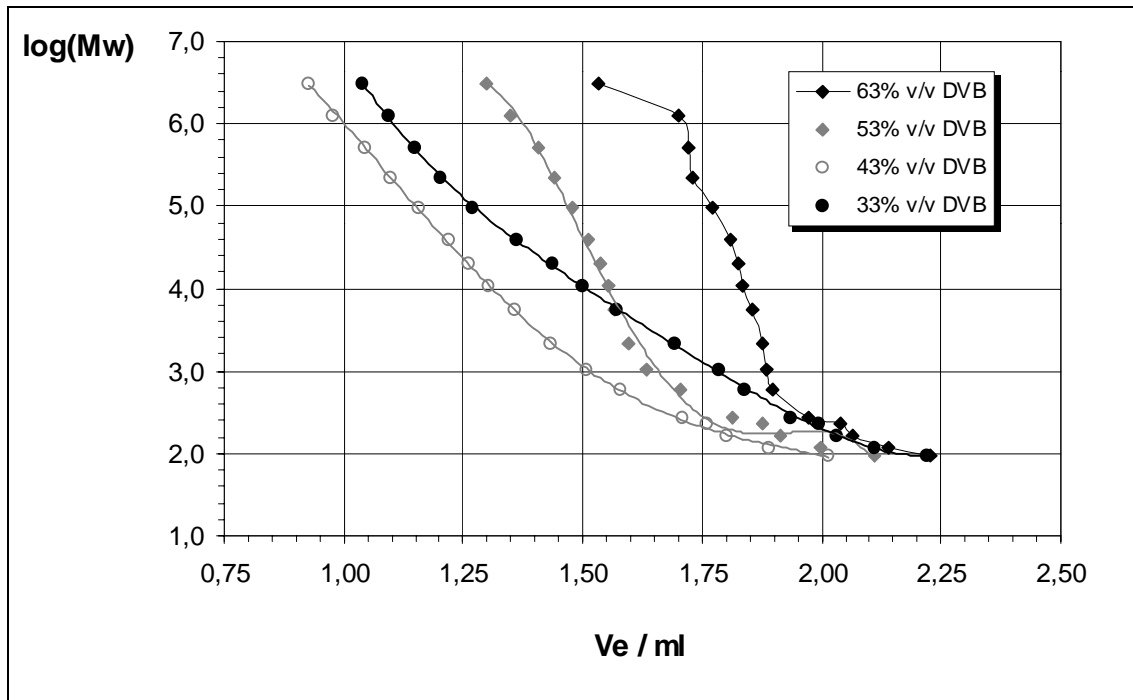


Abbildung 3.3-34

AC-Kalibrierkurven für die Rohpolymere der Monomerreihe bei 75% v/v Nonsolvensanteil.

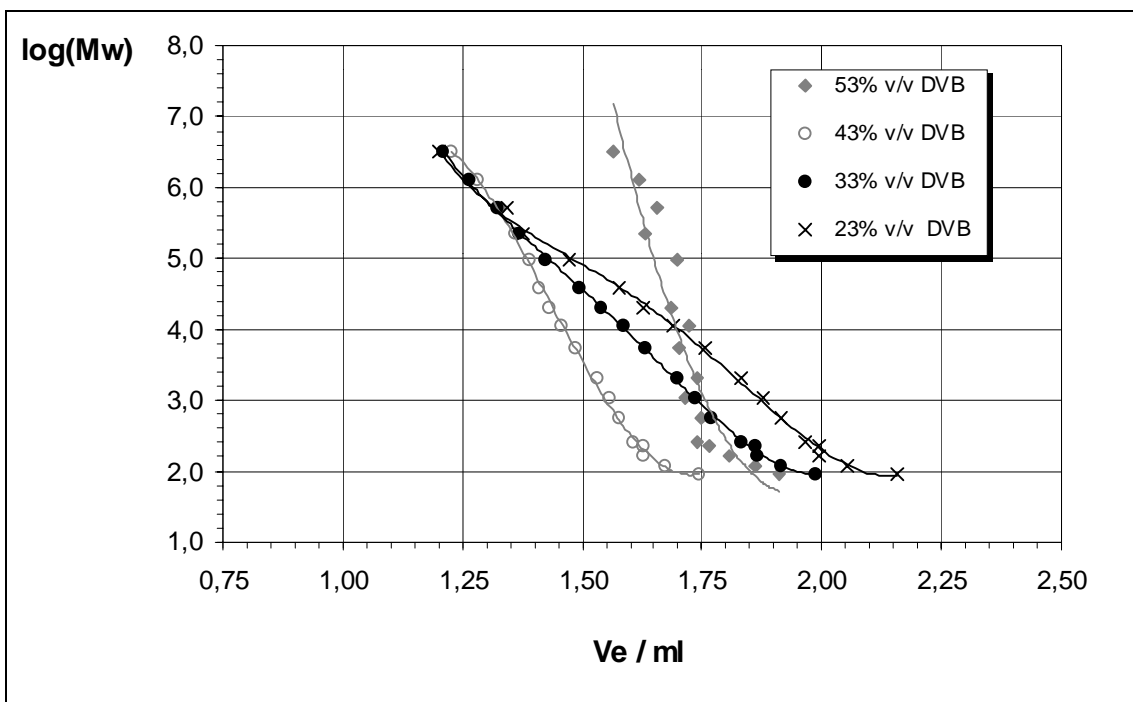


Abbildung 3.3-35

AC-Kalibrierkurven für die aminierten Polymere der Monomerreihe bei 75% v/v Nonsolvensanteil.

In der folgenden Abbildung 3.3-36 sind das spezifische Gesamtporenvolumen und die Rückstaudrücke in der inversen AC in Abhängigkeit des Monomeranteiles dargestellt.

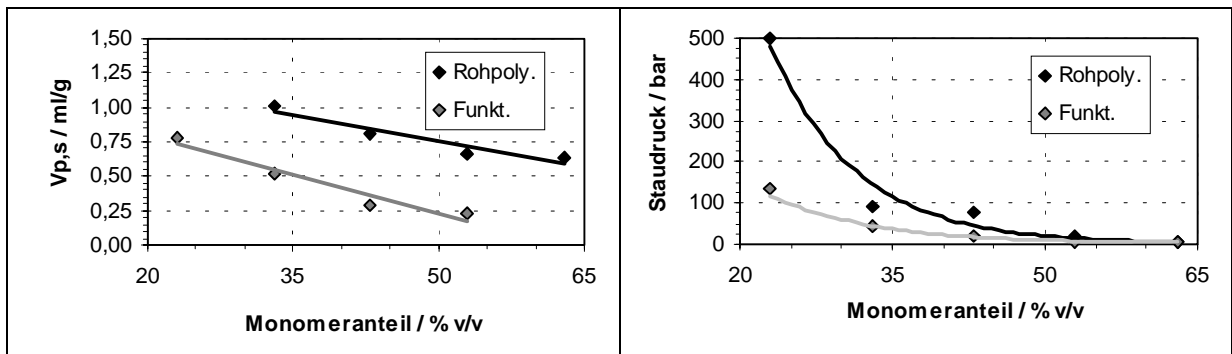


Abbildung 3.3-36a

Spezifische Gesamtporenvolumen der Polymere aus der Monomerreihe bei 75% v/v Nonsolvensanteil; vor und nach der Funktionalisierung.

Abbildung 3.3-36b

Staudrücke bei 0,3 ml/min THF-Fließgeschwindigkeit. Dargestellt sind die Polymere aus der Monomerreihe in der inversen AC; vor und nach der Funktionalisierung.

Man kann hier ähnliche Effekte feststellen, wie schon bei der Monomerreihe mit 75% v/v Solvensanteil. Wie bereits erwähnt wurde, bewirkt der Funktionalisierungsvorgang sowohl eine Abnahme des spezifischen Porenvolumens als auch des Rückstaudruckes in der inversen AC. Die Auswertung der Meßdaten gemäß der prozentualen Rückstandssummen nach Halasz sind in den folgenden beiden Abbildungen dargestellt.

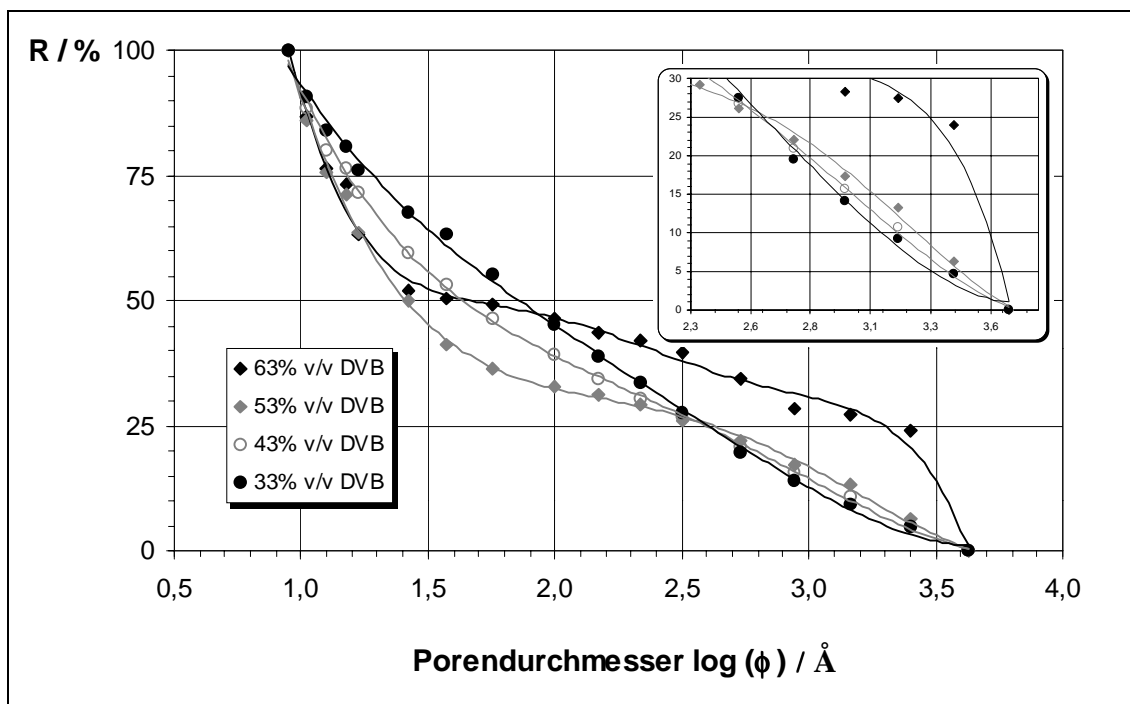
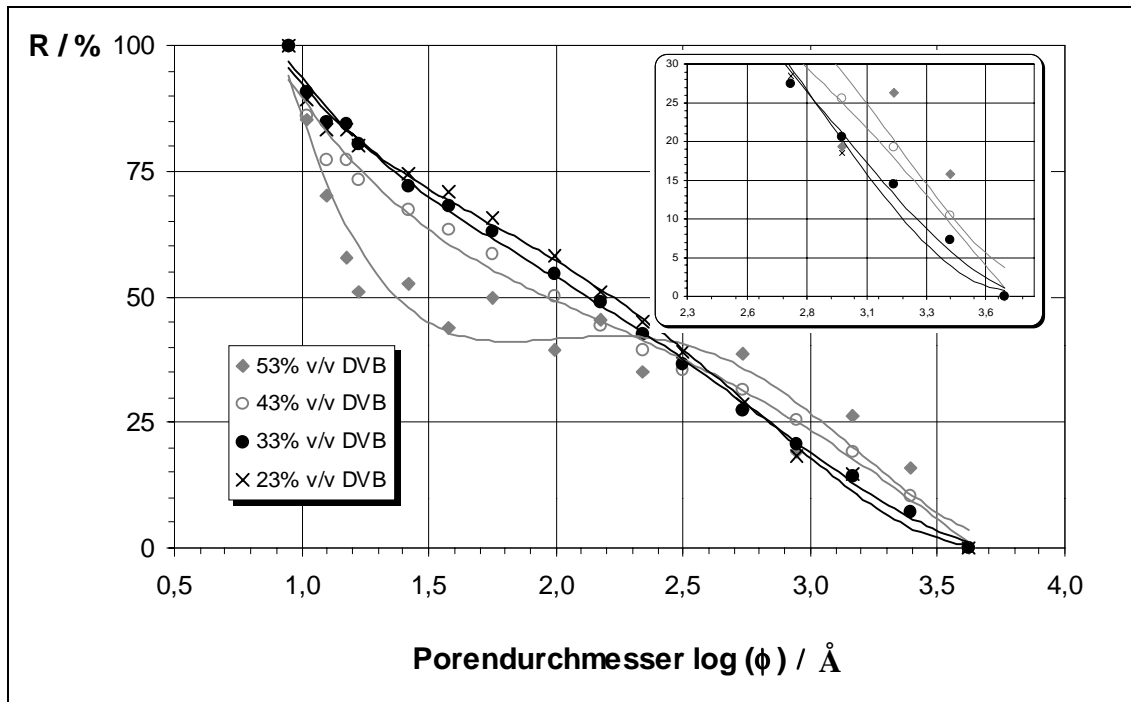


Abbildung 3.3-37

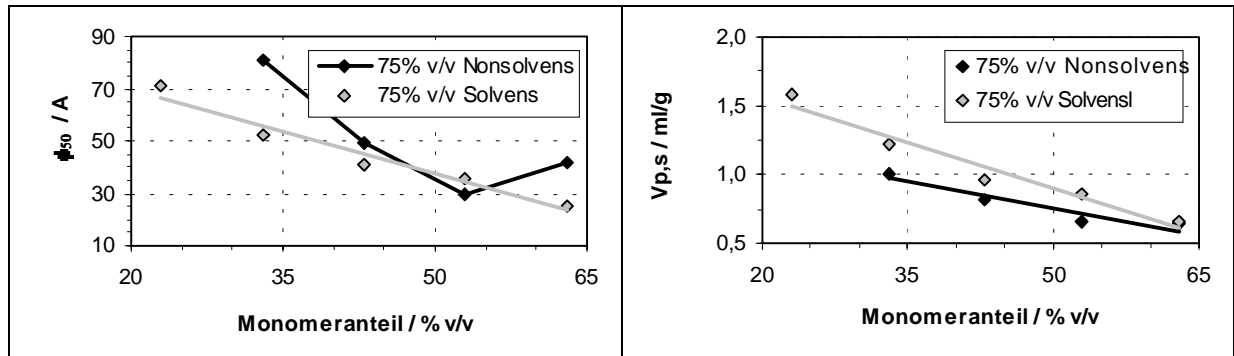
Rückstandssummenverteilung der Rohpolymere aus der Monomerreihe bei 75% v/v Nonsolvensanteil.

**Abbildung 3.3-38**

Rückstandssummenverteilung der aminierten Polymere aus der Monomerreihe bei 75% v/v Nonsolvensanteil.

In erster Näherung sind auch hier wie bei den Polymerreihen zuvor die Rückstandssummenverteilungen für die Rohpolymere und die aminierten Materialien sehr ähnlich, so daß man davon ausgehen kann, daß durch den Funktionalisierungsvorgang die Porengrößenverteilung weitgehend erhalten geblieben ist.

Betrachtet man den mittleren Porendurchmesser ϕ_{50} , so kann man feststellen, daß dieser mit zunehmendem Monomergehalt kleiner wird. Dieser Trend scheint sich jedoch ab einem DVB-Gehalt von 63% v/v umzukehren. Man erkennt dies anhand von Abbildung 3.3-37. Im Vergleich zu der Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil ist hier der Wendepunkt der Rückstandssummenverteilung zu größeren Porendurchmessern verschoben. Der Makroporenbereich scheint hier einen höheren Anteil zu haben als bei der vorherigen Monomerreihe, so daß auch der mittlere Porendurchmesser des 63% v/v-DVB-Polymeren zu höheren Werten verschoben ist. Die folgende Abbildung 3.3-39a zeigt die mittleren Porendurchmesser für beide Monomerreihen.

**Abbildung 3.3-39a**

Mittlere Porendurchmesser der Rohpolymere für beide Monomerreihen.

Abbildung 3.3-39b

Spezifische Gesamtporenvolumen der Rohpolymere für beide Monomerreihen.

Die ϕ_{50} -Werte der Polymere aus der Monomerreihe mit 75% v/v Nonsolvensanteil sind, mit Ausnahme des 63% v/v-DVB-Polymers, zu höheren Werten verschoben. Diese Beobachtung deckt sich mit denen aus der Verdünnerreihe. Die Rückstandssummenverteilungen dieser Polymerreihe zeigten ebenso, daß eine Erhöhung des Nonsolvensanteils im Verdünnerngemisch eine Steigerung des mittleren Porendurchmessern zur Folge hat (vgl. Abb. 3.3-11). Dieser bei einem DVB-Anteil von 43% v/v beobachtete Trend bestätigt sich nun für den gesamten Monomerbereich.

Das spezifische Gesamtporenvolumen dieser Polymerreihe ist hingegen kleiner als bei der Monomerreihe mit 75% v/v Solvensanteil. Dies zeigt Abbildung 3.3-39b. Auch diese Beobachtung steht im Einklang mit den Betrachtungen aus der Verdünnerreihe. Dort konnte festgestellt werden, daß ein erhöhter Nonsolvensanteil im Verdünnerngemisch eine Absenkung des spezifischen Gesamtporenvolumens zur Folge hat. Dieser bei einem DVB-Anteil von 43% v/v beobachtete Trend bestätigt sich nun ebenfalls für den gesamten Monomerbereich.

Ein geringeres Porenvolumen bei gleichzeitig größerem mittleren Porendurchmesser bedeutet eine kleinere spezifische Oberfläche. Abbildung 3.3-40 zeigt die entsprechenden Werte für beide Monomerreihen.

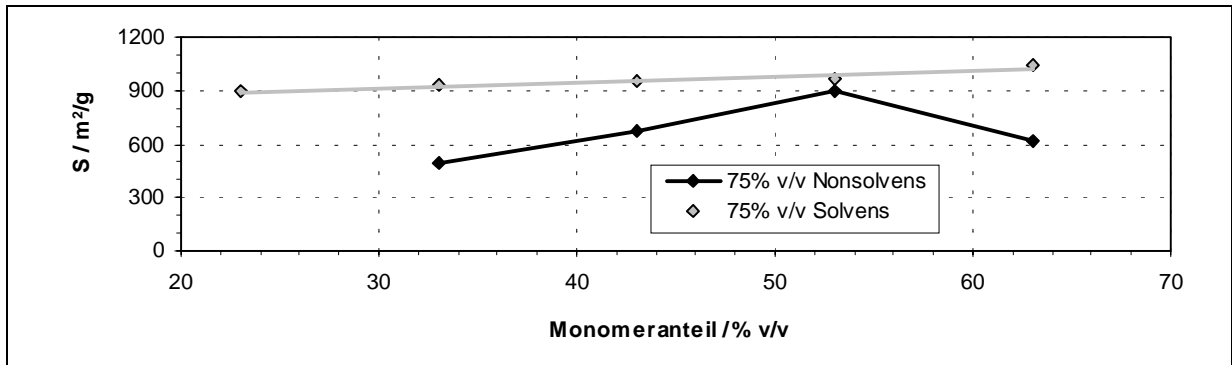


Abbildung 3.3-40

Spezifische Oberfläche der Rohpolymere für beide Monomerreihen.

3.3.3.3 Ionenchromatographische Untersuchungen

Nach der einheitlichen Funktionalisierung wurde zunächst die Austauscherkapazität durch Titration des an der Phase gebundenen Chlorids bestimmt (vgl. Kapitel 5.3.7). Abbildung 3.3-41 zeigt die graphische Darstellung dieser Bestimmung.

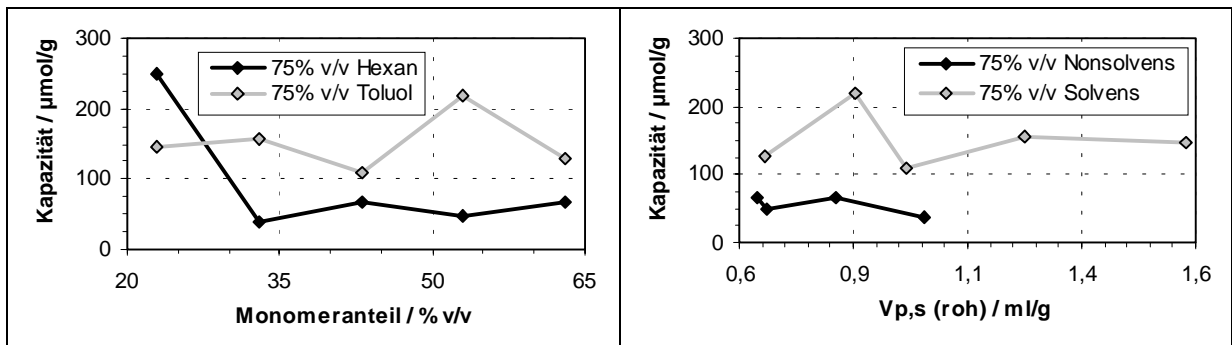


Abbildung 3.3-41a

Austauscherkapazität in Abhängigkeit vom Monomergehalt.

Abbildung 3.3-41b

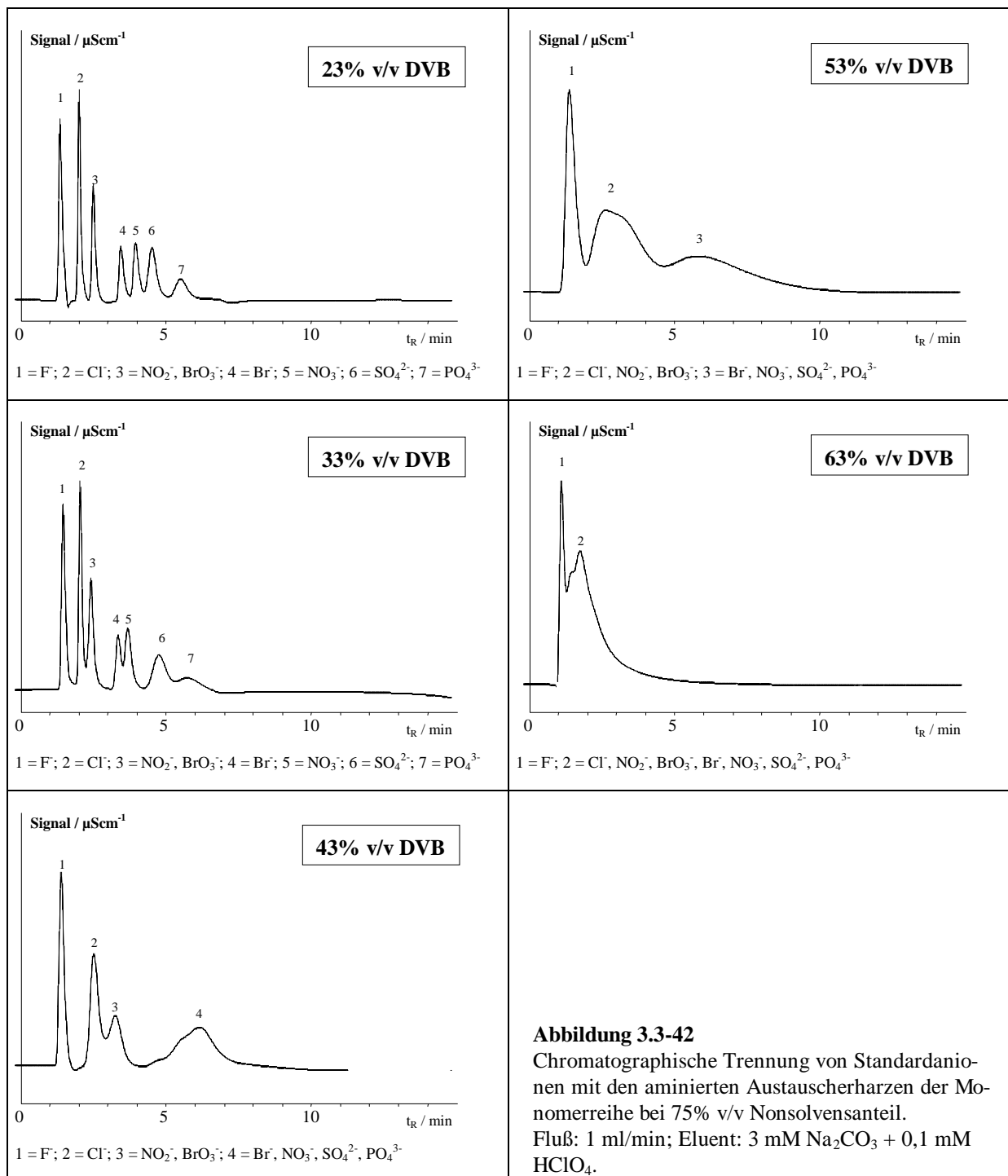
Austauscherkapazität in Abhängigkeit vom spezifischen Porenvolumen der Rohpolymere.

Ähnlich wie bei der Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil kann auch hier keine lineare Abhängigkeit der Austauscherkapazität von der Monomermenge bzw. dem spezifischen Porenvolumen beobachtet werden. Trotz ansteigendem Porenvolumen konnte offensichtlich keine Steigerung des Funktionalisierungsgrades erzielt werden.

Der Porenvolumenbereich zwischen 0,6 und 1,0 ml wird von beiden Monomerreihen abgedeckt. Trotzdem sind für die aminierten Polymere der Monomerreihe mit 75% v/v Nonsolvensanteil niedrigere Kapazitätswerte zu verzeichnen. Dies ist ein weitere Hinweis dafür, daß die erzielbaren Austauscherkapazitäten eher durch die Porengrößenverteilung als durch das spezifische Gesamtporenvolumen vorgegeben wird.

Die auffallend hohe Austauscherkapazität für das Material mit 23% v/v Monomer- und 75% v/v Nonsolvensanteil ist in diesem Zusammenhang nicht zu erklären. Vermutlich handelt es sich hierbei um eine fehlerhafte Bestimmung, zumal dieses Material in der Ionenchromatographie die Standardanionen ähnlich retardiert, wie die anderen Materialien, von denen jedes kleinere Austauscherkapazitäten aufweist.

Die folgende Abbildung 3.3-42 zeigt die Ergebnisse der ionenchromatographischen Trennung der Standardanionengemische an den aminierten Polymerharzen.



Anhand der Abbildung 3.3-42 kann man unschwer erkennen, daß die größte chromatographische Effizienz von dem Material mit 23% v/v DVB-Anteil erreicht wird.

Die folgende Abbildung 3.3-43 zeigt nochmals einzeln aufgeschlüsselt die Werte für die Netto-retentionszeiten und theoretischen Bodenzahlen der einzelnen Standardanionen für die jeweiligen Trennphasen.

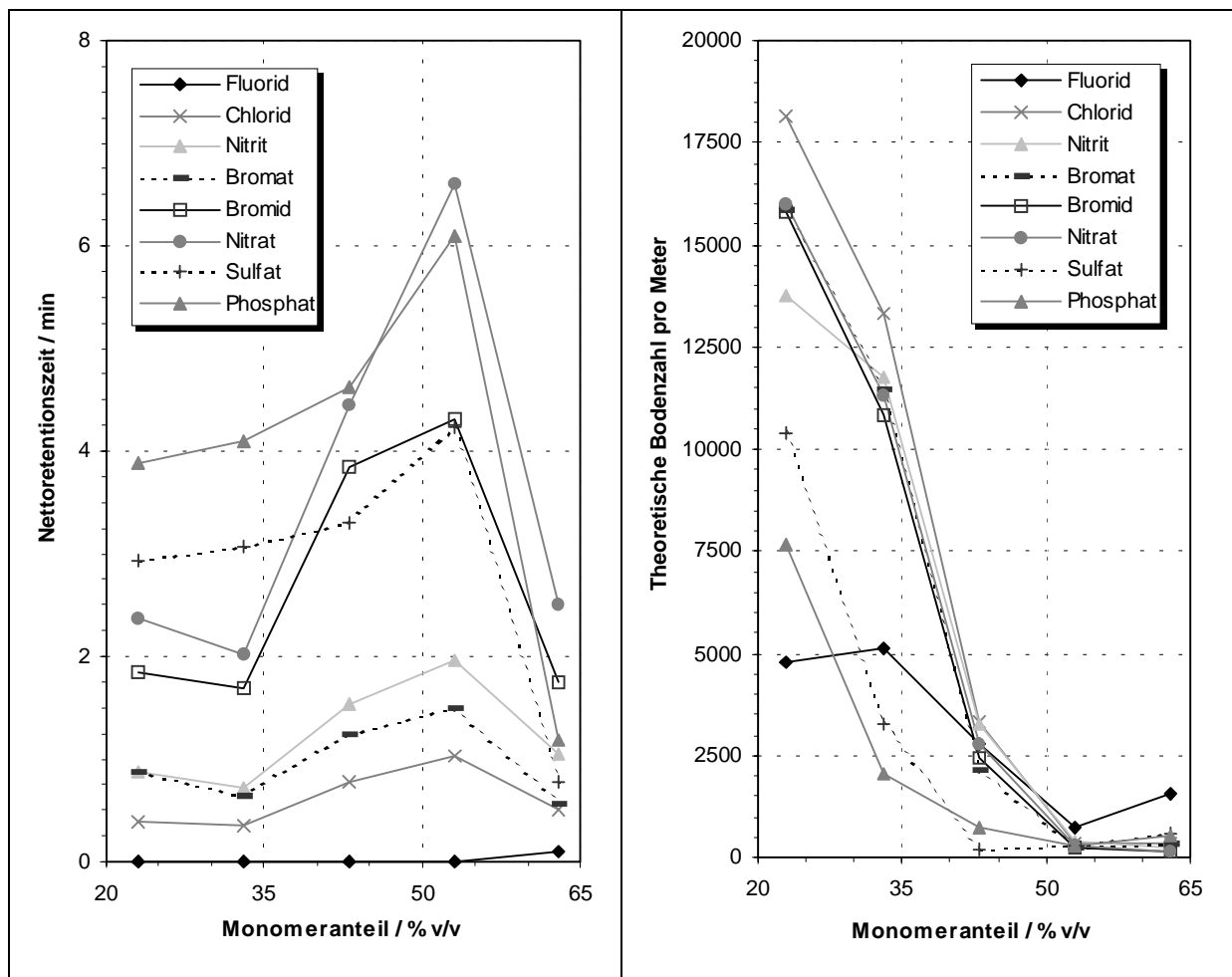


Abbildung 3.3-43a

t'_R der Probeionen in Abhängigkeit vom Monomeranteil.

Abbildung 3.3-43b

Theoretische Bodenzahlen der Probeionen in Abhängigkeit vom Monomeranteil.

Das 23% v/v-DVB-Material erzielt für alle Anionen die besten Bodenzahlen. Mit zunehmendem DVB-Gehalt wird die chromatographische Effizienz immer geringer. Ab einem Monomeranteil von 43% v/v ist sie fast gleich null.

Ähnliche Aussagen lassen sich auch in Bezug auf die Peaksymmetrien und die Selektivitäten machen. Anhand der folgenden Abbildung 3.3-44 erkennt man, daß für diese Trennparameter lediglich die Materialien mit einem Monomeranteil unter 43% v/v akzeptable Werte aufweisen.

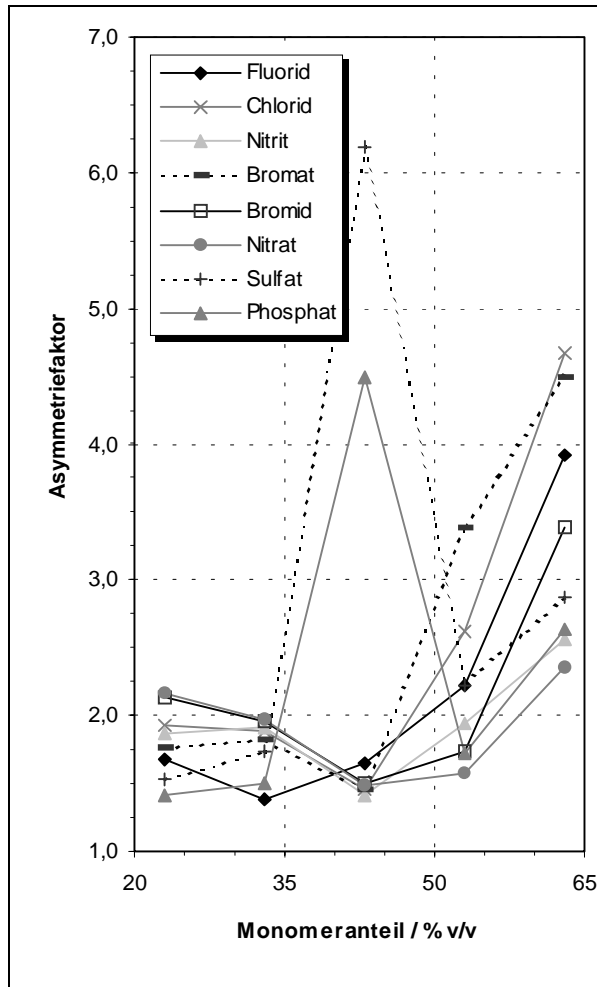


Abbildung 3.3-44a
Peaksymmetrien der Anionen in
Abhängigkeit vom Monomeranteil.

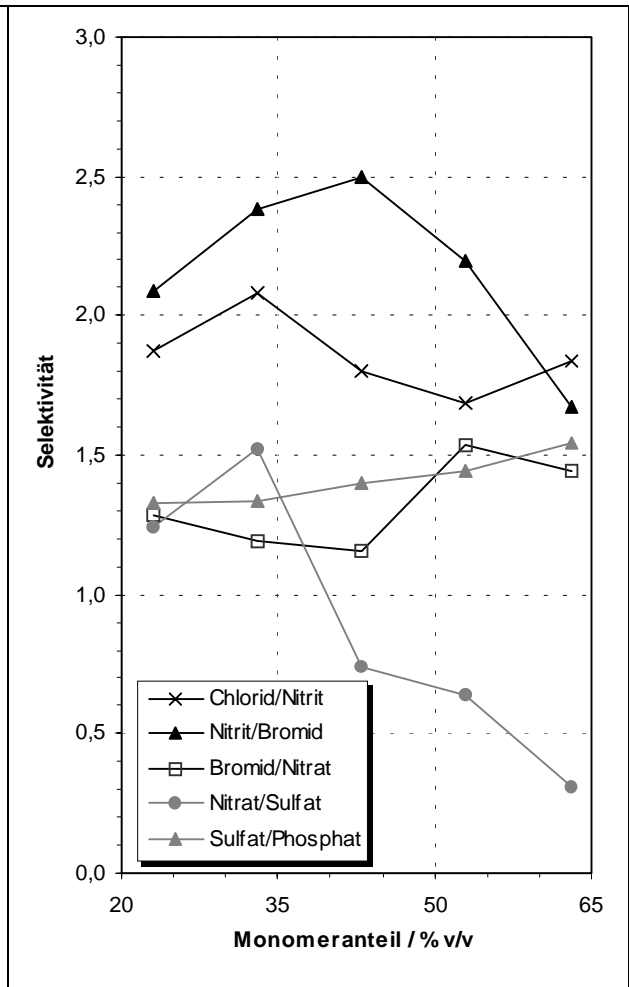


Abbildung 3.3-44b
Selektivitäten in Abhängigkeit vom Monomeranteil.

Im Falle des Peakpaares Nitrat/Sulfat ist hier, wie bereits bei der Monomerreihe bei 75% v/v Solvensanteil, eine Selektivitätsumkehrung mit zunehmenden DVB-Gehalt zu beobachten.

3.3.3.4 Diskussion der Ergebnisse

Zunächst kann festgehalten werden, daß bei dieser Monomerreihe tendenziell die gleichen Abhängigkeiten vom DVB-Gehalt beobachtet werden konnten, wie schon zuvor bei der Monomerreihe mit 75% v/v Solvensanteil im Verdünnungsgemisch.

Im wesentlichen bedeutet dies eine Abnahme des mittleren Porendurchmessers und des spezifischen Porenvolumens sowie eine geringfügige Zunahme der spezifischen Oberfläche mit zunehmendem Monomergehalt in der organischen Phase. Jedoch sind diese Eigenschaften bei der Monomerreihe mit 75% v/v Nonsolvensanteil grundsätzlich schwächer ausgeprägt als bei der zuvor beschriebenen Monomerreihe.

Eine mögliche Erklärung hierfür sind die unterschiedlichen Porengrößenverteilungen der beiden Polymerreihen. Die Rückstandssummensverteilungen beider Reihen sind, was die Lage der einzelnen Kurven zueinander und die Gewichtung der einzelnen Porenklassen betrifft, sehr ähnlich. Unterschiede werden jedoch im Makroporenbereich zwischen 500 und 3000 Å Porendurchmesser deutlich. Dieser Porenbereich wird durch die Rohpolymere und insbesondere durch die funktionalisierten Polymere der Nonsolvensreihe stärker abgedeckt als von den Polymeren der Solvensreihe.

Diese Porenverteilung des Trägermaterials erweist sich in der Ionenchromatographie als Nachteil. Denn die in der IC mit den aminierten Polymeren der Nonsolvensreihe erreichbaren Bodenzahlen sind ungefähr um den Faktor zwei kleiner als die mit den Polymeren aus der Solvensreihe erreichbaren Bodenzahlen.

In der gleichen Weise scheint die erzielbare Austauscherkapazität, wie man anhand Abbildung 3.3-41b sehen konnte, von dem erhöhten Makroporenanteil negativ beeinflusst zu werden. Ein erhöhter Makroporenanteil erweist sich somit bei dieser zweiten Monomerreihe als Nachteil. Weiterhin gilt es hervorzuheben, daß das Material mit dem größten Porenvolumen und dem größten Mesoporenanteil die größte chromatographische Effizienz besitzt. Diese Fakten stützen den 2. Erklärungsansatz aus der Ergebnisdiskussion der Monomerreihe mit 75% v/v Solvensanteil.

Abschließend kann man festhalten, daß für die Darstellung eines möglichst effektiven Trägermaterials für die IC ein erhöhter Nonsolvensanteil im Verdünnungsgemisch nicht von Vorteil ist. Bezieht man in diese Überlegung die Ergebnisse der beiden vorangegangenen Kapitel mit ein, so kann man daraus schließen, daß für die Darstellung eines effizienten Trägermaterials folgende Zusammensetzung der organischen Phase vielversprechend erscheint:

Der Monomeranteil sollte zwischen 23 und 43% v/v liegen und das Verdünnungsgemisch einen Solvensanteil zwischen 75 und 100% v/v aufweisen.

Aus diesen Überlegungen heraus wurde der Versuche angestellt, organische Phasen zur Polymersynthese einzusetzen deren Monomergehalt 23 bzw. 33% v/v bei 100 % v/v Solvensanteil im Verdünnungsbetrag. Um den Polymerpartikeln mehr Stabilität zu verleihen wurde zusätzlich das Volumen der organischen Phase erhöht. Die Resultate dieser Versuchsreihe werden in dem folgenden Kapitel beschrieben.

3.3.4 Polymere mit erhöhtem Volumen der organischen Phase

3.3.4.1 Synthese

Für diese Versuchsreihe wurden 4 Polymerchargen dargestellt. Sie unterscheiden sich in der für die Synthese eingesetzten Menge und Zusammensetzung der organischen Phase. Als Verdünerlösung wurde für alle Ansätze reines Solvens, ohne Zusatz von Nonsolvens, verwendet.

Für je zwei Ansätze betrug der Monomeranteil 23 bzw. 33% v/v der organischen Phase. Bei allen vier Ansätzen wurde insgesamt mehr organische Phase für die Hauptquellung zugegeben, als dies das Ugelstad-Verfahren vorsieht. Tabelle 3.3-4 gibt die genauen Zusammensetzungen der einzelnen Polymerchargen wieder.

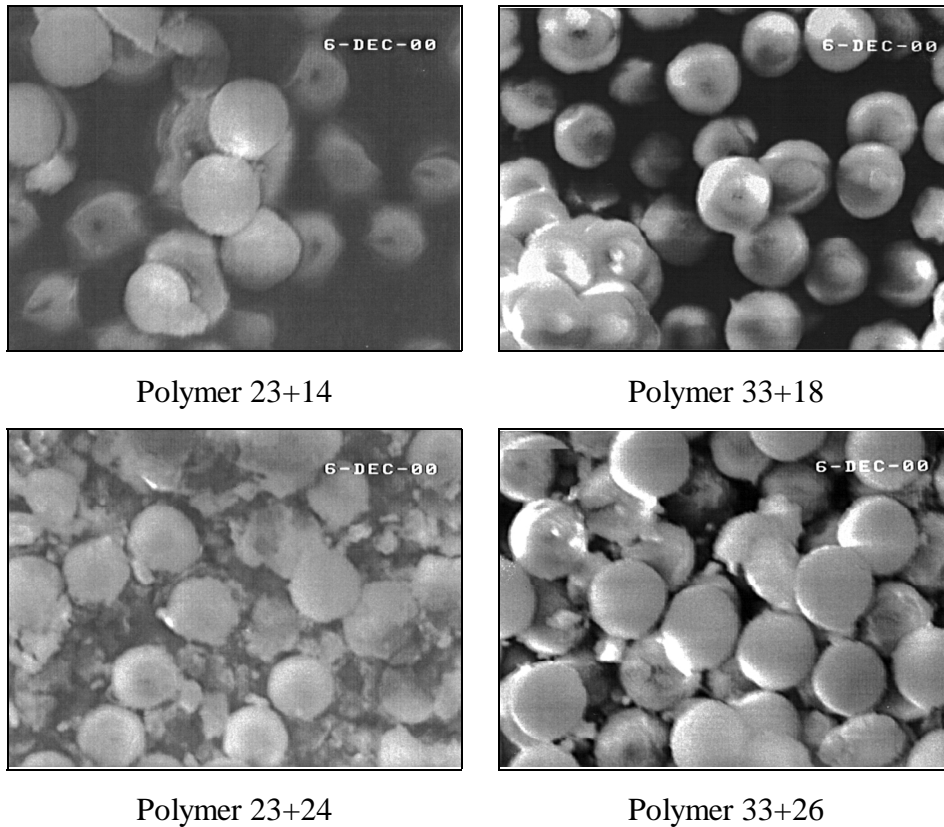
Tabelle 3.3-4

Zusammensetzung der Polymerchargen mit erhöhtem Volumen der organischen Phase.

Bezeichnung der Polymercharge	DVB-Gehalt	Gesamtmenge der organischen Phase	Gesamtmenge, bzgl. Ugelstad
23+15	23% v/v	97 ml	115%
23+24	23% v/v	104 ml	124%
33+18	33% v/v	99 ml	118%
33+26	33% v/v	106 ml	126%

Während der Synthese der Polymerchargen 23+24 und 33+26 konnte beobachtet werden, daß verstärkt Kleinstpartikel entstanden sind. Dies ist vermutlich auf Polymerisation überschüssigen Monomers außerhalb der Teilchen zurückzuführen. Wahrscheinlich ist eine Steigerung der Gesamtmenge der organischen Phase um ca. 25% zu groß, so daß nicht alles Monomer von den Latexpartikeln, aufgenommen werden konnte.

Abbildung 3.3-45 zeigt die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der aufgereinigten Polymere dieser Reihe. Die 23+24- und 33+26-Polymere unterscheiden sich von den beiden anderen abgebildeten Chargen deutlich durch die große Anzahl von Kleinstpartikel.

**Abbildung 3.3-45**

REM-Aufnahmen der Rohpolymere mit erhöhtem Volumen der organischen Phase; keine Goldbedampfung; einheitliche Abbildungsmaßstäbe.

Die Partikeldurchmesser der Teilchen der beiden 23er Chargen betragen je ca. $3,8 \mu\text{m}$ und die der beiden 33er Chargen je ca. $3,9 \mu\text{m}$. Eine Erhöhung des Volumens der organischen Phase von 14 auf 24% bzw. von 18 auf 26% bringt somit keine Steigerung des Teilchendurchmessers mit sich. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die zusätzlich zugeführten Monomermengen außerhalb der Partikel polym erisiert sind.

Insgesamt sind die Partikel jedoch größer als die vergleichbaren Polymere mit 23- bzw. 33% v/v-DVB-Anteil der beiden Monomerreihen, was die folgende Abbildung 3.3-46 verdeutlicht. Dies deutet darauf hin, daß zumindest ein Teil der zusätzlich zugeführten organischen Phase aufgenommen worden ist.

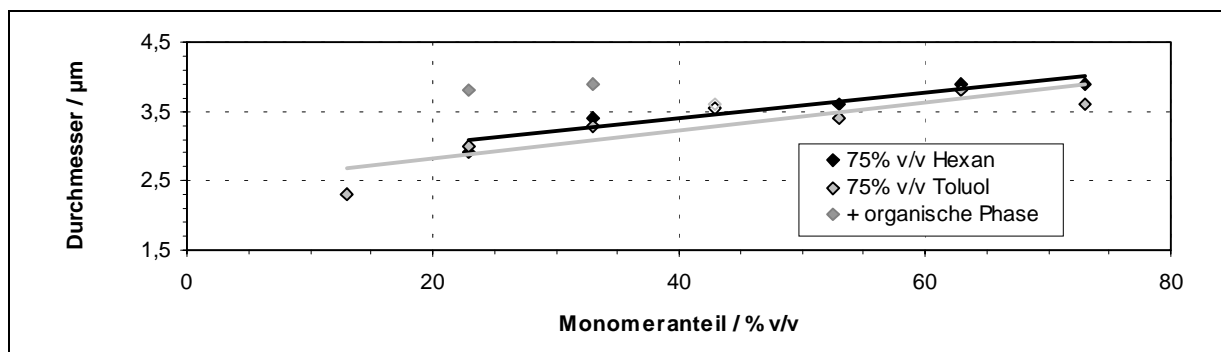


Abbildung 3.3-46

Partikeldurchmesser der 23er und 33er Chargen im Vergleich mit den Monomerreihen.

3.3.4.2 Ausschlußchromatographische Untersuchungen

Die folgenden beiden Abbildungen zeigen die graphische Auswertung AC-Meßdaten bezüglich der Elutionsvolumina V_e und der Rückstandssummenverteilungen nach Halasz. Zu Vergleichszwecken wurden die Auswertungen der entsprechenden Polymerchargen aus den Monomerreihen nochmals mit in die Graphik aufgenommen.

Beide 23er Chargen dieser Polymerreihe erzeugten in der inversen AC zu hohe Rückstaudrücke, so daß sie mit dieser Methode nicht charakterisiert werden konnten. Ursache hierfür ist sicherlich zum einen die große Zahl an Kleinstpartikel bei der 23+14-Charge und zum anderen scheinen die Teilchen sehr instabil zu sein, was sich bei der Herstellung des Slurrys bemerkbar machte. Hierbei kam es zu ungewöhnlichen Quelleffekten, die einen unzureichenden Quervernetzungsgrad vermuten lassen.

Auf die ausschlußchromatographische Untersuchung der aminierten Polymere wurde verzichtet, da die zuvor untersuchten Polymerreihen eindeutig gezeigt hatten, daß durch den Funktionalisierungsvorgang keine wesentliche Änderung der Porengrößenverteilung erfolgt.

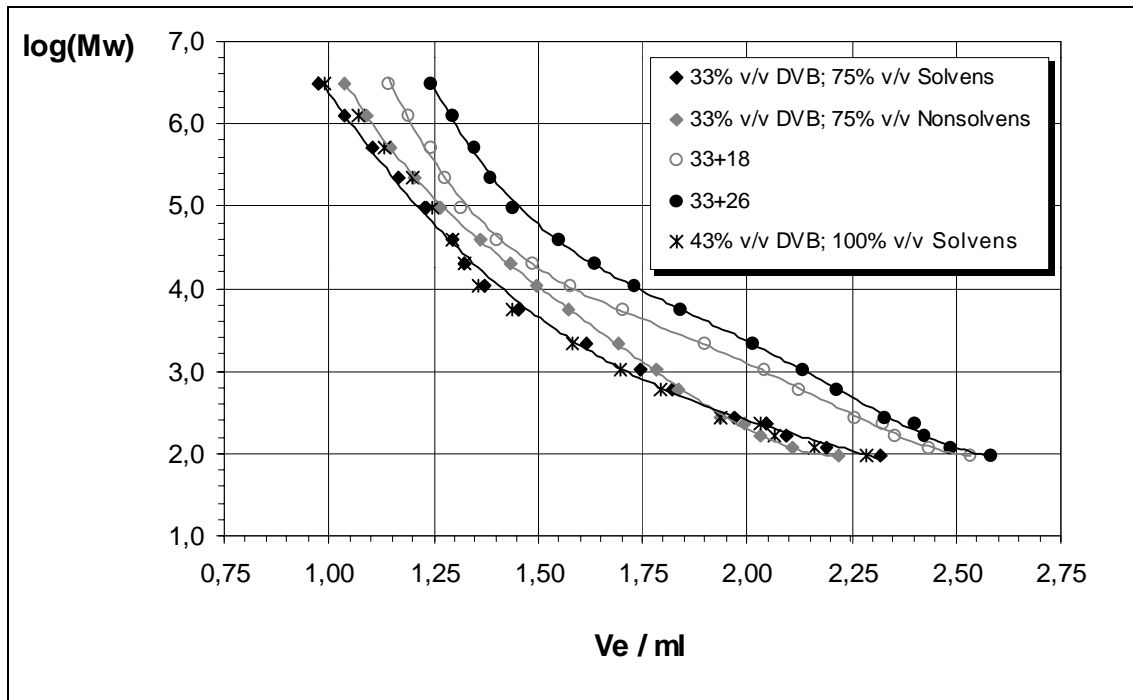


Abbildung 3.3-47
AC-Kalibrierkurven für ausgewählte Rohpolymere.

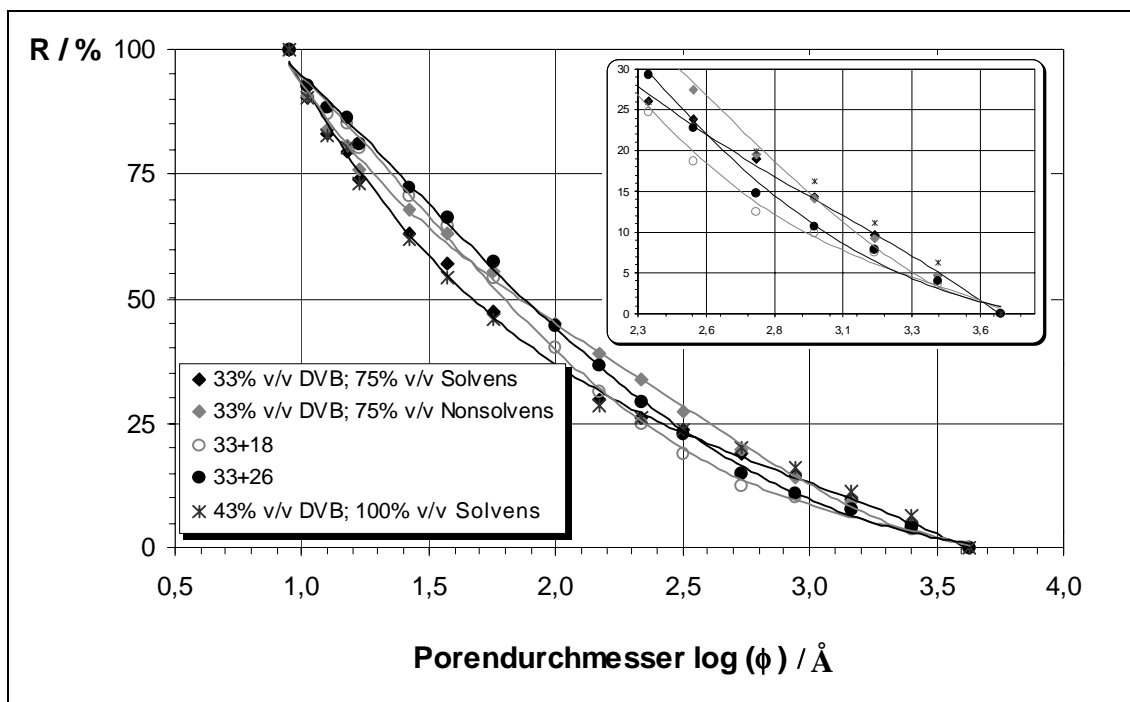


Abbildung 3.3-48
Rückstandssummenverteilung ausgewählter Rohpolymere.

Der von den beiden 33er Materialien erzeugte Rückstaudruck ist nahezu identisch. Der in Abbildung 3.3-49a dargestellte Durchschnittswert ist kleiner als die entsprechenden Werte der vergleichbaren Polymere aus den Monomerreihen. Dies war aufgrund des größeren Teilchendurchmessers der 33er Materialien zu erwarten.

Der Durchschnittswert des spezifischen Porenvolumens dieser Materialien ist in Abbildung 3.3-49b dargestellt. Bemerkenswert ist hierbei, daß dieser Wert deutlich über denen für die vergleichbaren Materialien der beiden Monomererien liegt. Verglichen mit dem 43% v/v-DVB-Material aus der Verdünnerreihe, welches ebenfalls mit 100% v/v Nonsolvens als Verdünner dargestellt wurde, liegt dieser Wert noch um über 50% höher.

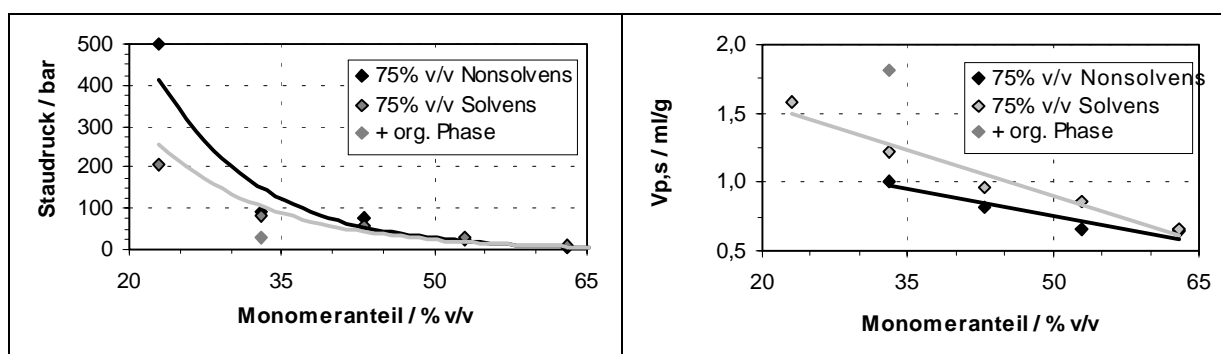


Abbildung 3.3-49a

Staudrücke bei 0,3 ml/min THF-Fließgeschwindigkeit ausgewählter Rohpolymere.

Abbildung 3.3-49b

Spezifische Gesamtporenvolumen ausgewählter Rohpolymere.

Die folgende Tabelle 3.3-5 gibt nochmals eine Zusammenfassung der Werte für das spezifische Porenvolumen ausgewählter Rohpolymere.

Tabelle 3.3-5

Porenvolumen ausgewählter Rohpolymere.

Zusammensetzung des Rohpolymers	Gesamtporenvolumen der Trennsäule	Füllmenge	Gesamtporenvolumen pro Gramm Polymer
33% v/v DVB bei 75% v/v Nonsolvens	1,183 ml	1,176 g	1,006 ml
33% v/v DVB bei 75% v/v Nonsolvens	1,344 ml	1,095 g	1,227 ml
43% v/v DVB bei 100% v/v Nonsolvens	1,296 ml	1,198 g	1,082 ml
Durchschnitt 33+18 und 33+26	1,368 ml	0,756 g	1,810 ml

Anhand der Tabelle kann man erkennen, wie dieses außergewöhnlich große spezifische Porenvolumen der 33er Materialien zustande kommt. Die Porenvolumen der Trennsäulen unterscheiden sich nur wenig. Die Unterschiede liegen in den jeweiligen Füllmengen, auf die das spezifische Gesamtporenvolumen umgerechnet wird.

Alle Trennsäulen wurden unter den selben Bedingungen befüllt. Beim Öffnen konnte an keiner der Säulen ein Totvolumen festgestellt werden. Das heißt, die Packung war für alle Trennsäulen ähnlich homogen. Die auffallend geringen Füllmengen und folglich das hohe spezifische Porenvolumen der 33er Materialien kann somit nur durch eine bemerkenswert geringe Dichte dieser Materialien erklärt werden. Dies würde bedeuten, daß jene Polymere bei der Synthese eine deutlich geringere Monomermenge aufgenommen haben als alle anderen.

Die Kurven der Rückstandssummenverteilungen der beiden 33er Materialien verlaufen im Mikroporenbereich oberhalb der Kurven der Vergleichspolymere aus den Monomerreihen und der Verdünnerreihe (vgl. Abb. 3.3-48). Die Kurven schneiden sich im Mesoporenbereich zwischen 40 und 300 Å und verlaufen, dann im Makroporenbereich in umgekehrter Reihenfolge. Dies bedeutet, bezüglich der Porengrößenverteilung, daß bei den 33er Materialien der Mikro- und Makroporenbereich weniger stark ausgebildet ist, und daß der Mesoporenbereich einen größeren Anteil an der Gesamtporenverteilung ausmacht, als dies bei den Vergleichsmaterialien der Fall ist.

Die Werte für die spezifischen Oberflächen sind in der folgenden Abbildung 3.3-50 dargestellt.

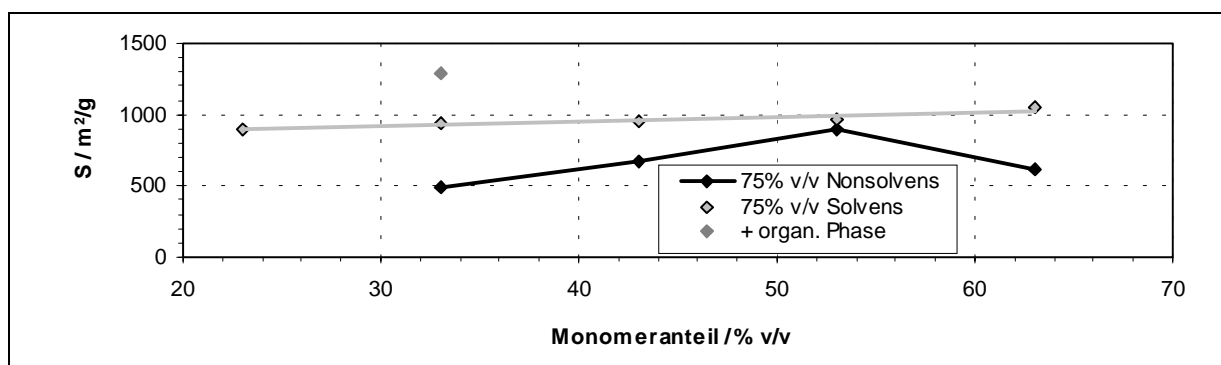


Abbildung 3.3-50
Spezifische Oberfläche ausgewählter Rohpolymere.

Auf Grund des großen Porenvolumens der 33er Materialien, ist der Durchschnittswert für beide Materialien bezüglich der spezifischen Oberfläche ebenfalls deutlich größer als die der vergleichbaren Polymere aus den Monomerreihen.

3.3.4.3 Ionenchromatographische Untersuchungen

Die folgende Abbildung 3.3-51 zeigt die Ergebnisse der ionenchromatographischen Trennung der Standardanionengemische an den aminierten Polymerharzen.

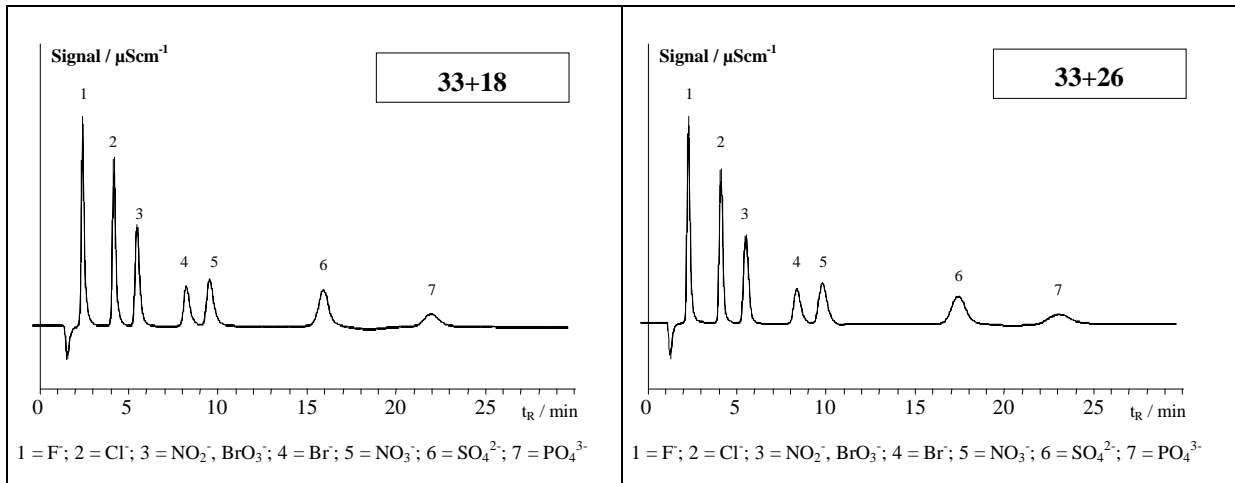


Abbildung 3.3-51

Chromatographische Trennung von Standardanionen mit den aminierten Austauscherharzen.

Fluß: 1ml/min; Eluent: 3 mM Na₂CO₃ + 0,1 mM HClO₄.

Zwischen beiden Chromatogrammen sind praktisch keine Unterschiede zu sehen. Das 33+18 Material weist etwas kürzere Retentionszeiten auf. Die Austauscherkapazität beträgt 226 $\mu\text{mol/g}$ und ist geringfügig größer als die des 33+26-Polymers.

Abbildung 3.3-51 zeigt den Vergleich des 33+18-Materials mit den Trennphasen der Verdünnerreihe und der Monomerreihe bei 75% v/v Nonsolvensanteil.

Aus Übersichtsgründen wird das 33+26-Material, welches fast identische ionenchromatographische Eigenschaften wie das 33+18-Material besitzt, für die folgenden vergleichenden Abbildungen nicht mehr mitaufgenommen.

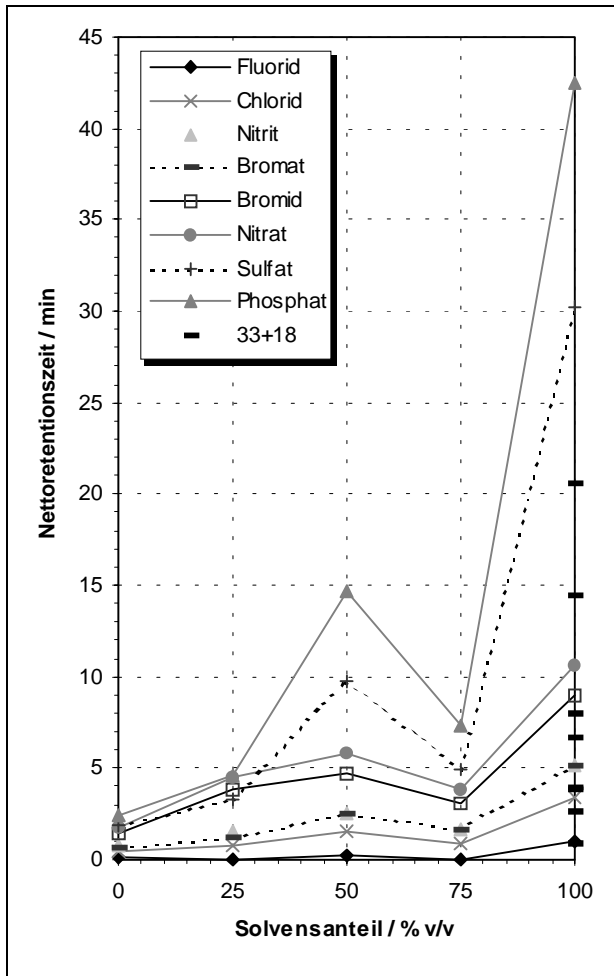


Abbildung 3.3-52a

t'_R der Probeionen in Abhängigkeit des Verdünners; im Vergleich mit der 33+18-Charge.

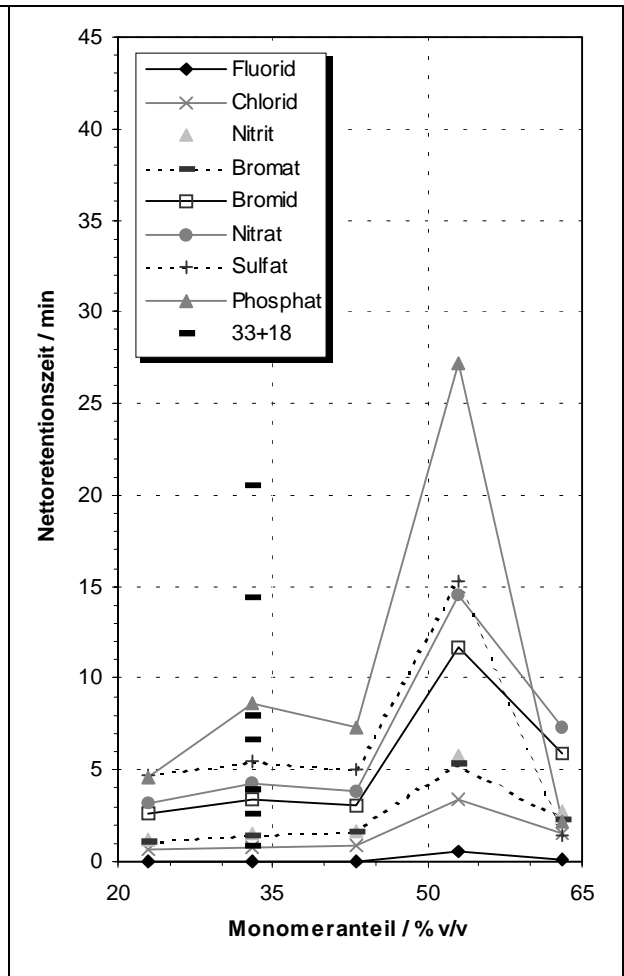
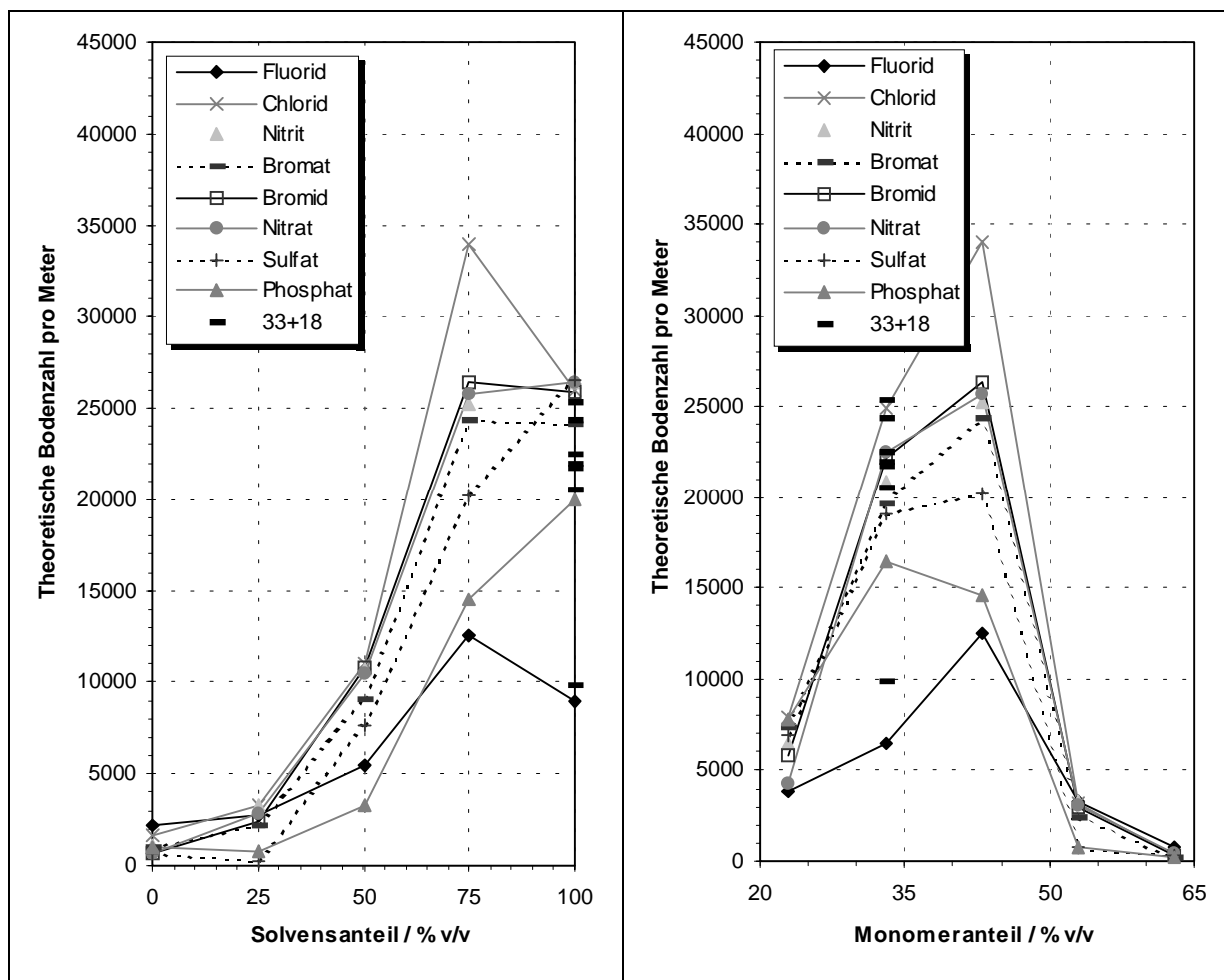


Abbildung 3.3-52b

t'_R der Probeionen in Abhängigkeit des Monomeranteils; im Vergleich mit der 33+18-Charge.

Der Vergleich der Nettoretentionszeiten zeigt, daß das 33+18-Material bezüglich dieser Eigenschaft zwischen den entsprechenden Polymeren der Verdünner- bzw. Monomerreihe steht. Die Retentionszeiten der Probeionen unter chromatographischen Standardbedingungen sind einerseits deutlich kürzer gegenüber dem 100% v/v-Nonsolvens-Material, aber andererseits deutlich länger gegenüber dem 33% v/v-DVB-Material.

**Abbildung 3.3-53a**

Theoretische Bodenzahlen in Abhängigkeit des Verdünners; im Vergleich mit der 33+18-Charge.

Abbildung 3.3-53b

Theoretische Bodenzahlen in Abhängigkeit des Monomeranteils; im Vergleich mit der 33+18-Charge.

Die Abbildungen 3.3-53a und b zeigen, daß die mit dem 33+18-Material erzielbaren theoretischen Bodenzahlen in der IC vergleichbar mit den besten Ergebnissen der bislang vorgestellten Polymerchargen sind. Lediglich für das Chlorid liegt die chromatographische Effizienz mit 25000 um ca. 9000 theoretische Böden unterhalb des 43% v/v-DVB-Materials mit 75% v/v Nonsolvensanteil. Dieser Wert ist dennoch akzeptabel, so daß man dem 33+18-Material hervorragende ionenchromatographische Eigenschaften zusprechen kann.

3.3.4.4 Diskussion der Ergebnisse

Eine Erhöhung des Volumens der organischen Phase, ausgehend von einem Monomergehalt unter 33% v/v hat sehr instabile Teilchen zur Folge, so daß eine Anwendung in der Chromatographie nicht mehr möglich ist. Die maximale Menge an organischer Phase scheint bei 15 bis 20% v/v bezüglich der Synthesevorschrift nach Ugelstad zu liegen. Größere Steigerungen bewirken die Bildung von unerwünschten Kleinstpartikeln.

Die hervorragende chromatographische Effizienz des 33+18-Materials hat vermutlich zweierlei Gründe. Zum einen besitzt es ein enorm großes spezifisches Porenvolumen, was die Erreichbarkeit der funktionellen Gruppen für die Analyten sicherlich begünstigt. Zum anderen scheint dieses Material eine optimale Porengrößenverteilung aufzuweisen.

Der Mikro- und Makroporenbereich dieses Materials ist weniger stark ausgebildet, und die Klasse der Mesoporen stellen insgesamt einen etwas größeren Anteil am Gesamtporenvolumen, als dies bei den Materialien mit einer vergleichbar hohen chromatographischen Effizienz der Fall ist (vgl. Abb. 3.3-48). Die Diskussion jener Materialien hatte bereits gezeigt, daß sie sich von den anderen Chargen der jeweiligen Polymerreihen durch genau diese Porencharakteristika unterscheiden.

Somit können die Beobachtungen dieser Polymerreihe auch als Bestätigung der in den vorausgegangenen Kapiteln diskutierten Zusammenhänge zwischen der Porengrößenverteilung und der Effizienz in der IC angesehen werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Als Teilaspekt dieser Arbeit wurden infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Quantifizierung des Methacrylatanteils von Polystyrol/Divinylbenzol/Hydroxyethylmethacrylat-Copolymerpartikeln durchgeführt. Von ihrem Einsatz als Trägermaterial in der Ionenchromatographie verspricht man sich ein hocheffizientes Trennverhalten gegenüber leicht polarisierbaren Anionen.

Es konnte gezeigt werden, daß die Probenvorbereitung mittels KBr-Presslingen für diese Aufgabenstellung ungeeignet ist. Mittels DRIFT- oder ATR-Messungen wurden deutlich bessere Absorptionen erreicht, so daß eine Auswertung der Carbonylbande möglich wurde. Durch Verdünnen des Polymers in KBr gelang es im Falle der DRIFT, eine einfache Kalibriergerade über einen Konzentrationsbereich zwischen 1,5 und 4,5 % m/m zu erstellen, was mit der ATR-Methode aus technischen Gründen nicht möglich war.

Dennoch konnten Hinweise gefunden werden, daß die ATR-Methode besser dazu geeignet sein sollte, zumindest halbquantitative Angaben über den Methacrylatanteil des Copolymers machen zu können.

Im Rahmen des Hauptteils dieser Arbeit wurden ausschluß- und ionenchromatographische Untersuchungen zur Porenstruktur von PS/DVB-Copolymerpartikeln, ohne Methacrylatzusätze, durchgeführt.

Das PS/DVB-Copolymer dient als Trägermaterial für die IC und wurde mittels eines Zweischritt-Quellverfahrens dargestellt. Ausgangsstoff hierzu ist ein Polystyrol-Saat-Latex zu dessen Herstellung einige kritische Verfahrensparameter untersucht wurden.

Es konnte festgestellt werden, daß das hierzu eingesetzte Emulsionspolymerisationsverfahren äußerst empfindlich auf veränderte Gefäßgeometrien und Rührparameter reagiert. Dadurch entstehen veränderte Strömungsbilder und Verwirbelungen, die eine Neuabstimmung der Substanzmengen für Wasser, Monomer, Radikalstarter und Natriumchlorid erfordern.

Um das polymere Trägermaterial mit unterschiedlichen Poreneigenschaften ausstatten zu können, wurde die Rezeptur des Quellverfahrens bezüglich der Verdünnerzusammensetzung und der Verdünner- bzw. Monomermenge systematisch variiert. Diese Polymere wurden einheitlich zu Anionenaustauscher aminiert und unter standardisierten Bedingungen in der Ionenchromatographie als Trennphase eingesetzt. Mittels inverser Ausschlußchromatographie konnten so-

wohl die Poreneigenschaften der Rohpolymere als auch die der Austauschharze nach der Funktionalisierung charakterisiert werden. Durch diese Vorgehensweise war es einerseits möglich, die porogene Wirkung von Verdünner und Monomer für die Polymersynthese genau zu untersuchen und andererseits die Zusammenhänge zwischen den Poreneigenschaften des Trägermaterials und der Trennleistung in der IC zu erkennen.

Die Änderung der Verdünnerzusammensetzung bezüglich des Solvens- und Nonsolvensanteils wurde bei einem konstanten Monomergehalt von 43% v/v durchgeführt und hat deshalb keine Auswirkung auf die Partikelmorphologie. Die Polymerchargen dieser Verdünnerreihe weisen alle ähnliche mittlere Partikeldurchmesser von ca. 3,5 μm auf und sind ausreichend stabil, so daß sie problemlos in der Chromatographie als Packungsmaterial einsetzbar sind.

Eine Erhöhung des Solvensanteils von 0 auf 100% v/v bewirkt einen Anstieg des spezifischen Porenvolumens von 0,8 auf 1,1 ml/g, sowie eine Absenkung des mittleren Porendurchmessers von 120 auf 40 \AA bei einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche von 240 auf 1015 m^2/g . Die Teilchendichte nimmt hierbei ab, und der makroporöse Anteil des Gesamtporenvolumens erhöht sich minimal.

Der erreichbare Funktionalisierungsgrad verhält sich proportional zum Solvensanteil und somit auch zum spezifischen Porenvolumen. Mit der Erhöhung des Porenvolumens geht sowohl eine Steigerung der Austauscherkapazität als auch eine Verbesserung der chromatographischen Effizienz einher. Für das Elutionssystem 0,3 mM Na_2CO_3 / 0,1 mM HClO_4 erreicht man ab einem spezifischen Porenvolumen von ca. 0,9 ml/g zufriedenstellende Werte für die Trennparameter Auflösung und Peaksymmetrie.

Zu beachten ist hierbei, daß die Steigerung des Porenvolumens mit einer Verringerung des mittleren Porendurchmesser von ca. 120 \AA auf ca. 40 \AA einhergeht. Die Ursache für die Leistungssteigerung der Trennphasen in der Ionenchromatographie darf daher nicht nur in der Zunahme des Porenvolumens gesehen werden, sondern hierbei muß auch die Porenverteilung, oder zumindest die mittleren Porendurchmesser, als weitere Ursache in Betracht gezogen werden.

Die schrittweise Erhöhung der Monomermenge, bei gleichzeitiger Absenkung der Verdünnermenge wurde, mit Hilfe von zwei Monomerreihen für zwei verschiedene Verdünnermischungen durchgeführt. Die Verdünnermischung der ersten Monomerreihe, nachfolgend Solvensreihe genannt, setzte sich aus 75% v/v Solvens- und 25% v/v Nonsolvensanteil zusammen. Die zweite Monomerreihe, nachfolgend Nonsolvensreihe genannt, wurde in Gegenwart von 25% v/v Solvens- und 75% v/v Nonsolvensanteil durchgeführt.

Für beide Monomerreihen konnte beobachtet werden, daß sich die schrittweise Erhöhung der Monomermenge von 13 auf 73% v/v DVB-Anteil stark auf die Partikelmorphologie auswirkt. Die Partikeloberflächen sind bei geringen Monomergehalten anfangs noch rau und brüchig, während mit zunehmender DVB-Menge glatte Kugeln zu beobachten sind, die allerdings ab einem Monomergehalt von 53% v/v zu agglomerieren beginnen. Der mittlere Partikeldurchmesser steigt von ca. 2,3 auf 3,6 μm . DVB-Gehalte unter 33% v/v bewirken zu kleine und instabile Partikel, so daß ihr Einsatz in der Chromatographie Probleme hinsichtlich des Rückstaudruckes und der Packungsbettstabilität mit sich bringt.

Für beide Monomerreihen gilt, daß mit zunehmendem Monomeranteil das spezifische Porenvolumen von 1,6 bis 0,7 ml/g und der mittlere Porendurchmesser von 80 bis 25 Å absinken. Die spezifische Oberfläche steigt nur in einem geringem Maße von 875 auf 1050 m²/g.

Hierbei gilt es festzuhalten, daß die Werte für das spezifische Porenvolumen der Polymere aus der Solvensreihe grundsätzlich über denen der vergleichbaren Polymere der Nonsolvensreihe liegen. Die Werte für die mittleren Porendurchmesser der Nonsolvensreihe sind hingegen, mit Ausnahme des 63% v/v-Polymers, zu höheren Beträgen verschoben. Beide Beobachtungen decken sich mit den Erkenntnissen aus der Verdünnerrreihe. Die zuvor bei einem DVB-Gehalt von 43% v/v beobachteten Trends können somit auf den gesamten Monomerbereich übertragen werden.

Bei beiden Monomerreihen konnte trotz zunehmendem Porenvolumen bei abnehmendem DVB-Gehalt keine Steigerung der Austauscherkapazität festgestellt werden. Der Porenvolumenbereich zwischen 0,7 und 1,0 ml wird von beiden Monomerreihen abgedeckt. Trotzdem sind für die aminierten Polymere der Nonsolvensreihe niedrigere Kapazitätswerte zu verzeichnen. Dies sind beides Hinweise darauf, daß im Falle der Monomerreihen die erzielbaren Austauscherkapazitäten stärker durch die Porengrößenverteilung als durch das spezifische Gesamtporenvolumen beeinflusst werden.

Mit abnehmendem Monomergehalt nimmt der Anteil an Mikro- und Makroporen der Gesamtporenverteilung ebenfalls ab, während der Mesoporenanteil zwischen 100 und 600 Å stetig zunimmt. Gleichzeitig steigt die chromatographische Effizienz der aminierten Trennphasen in der IC. Im Falle der Solvensreihe wird allerdings das Trennvermögen bei einem DVB-Gehalt unterhalb 33% v/v, auf Grund der ungünstigen Partikelmorphologie wieder abgeschwächt.

Die Rückstandssummensverteilungen beider Reihen sind, was die Lage der einzelnen Kurven zueinander und die Gewichtung der einzelnen Porenklassen betrifft, sehr ähnlich. Unterschiede werden jedoch im Makroporenbereich zwischen 600 und 3000 Å deutlich. Dieser Porenbereich wird durch die Rohpolymere und insbesondere durch die funktionalisierten Polymere der Nonsolvensreihe stärker abgedeckt als von den Polymeren der Solvensreihe. Diese Unterschiede in der Porenverteilung konnten bei den Trägermaterialien der Verdünnerreihe nicht so deutlich wahrgenommen werden. Wahrscheinlich ist sie aus diesem Grund die einzige Polymerreihe, bei der ein gesteigertes Porenvolumen mit einer Steigerung der Austauscherkapazität einhergeht. Ein verstärkter Makroporenanteil am Gesamtporenvolumen erweist sich in der Ionenchromatographie jedoch als Nachteil, denn die in der IC mit den Polymeren der Nonsolvensreihe erreichbaren Bodenzahlen sind ungefähr um den Faktor zwei kleiner als die mit den Polymeren aus der Solvensreihe erreichbaren Bodenzahlen. Hier lassen sich akzeptable Werte von z.B. 25000/m für Bromat, Nitrit, Bromid und Nitrat oder 20000/m für Sulfat erzielen.

Eine Erhöhung des Volumens der organischen Phase, ausgehend von einem Monomergehalt unter 33% v/v hat sehr instabile Teilchen zur Folge, so daß eine Anwendung in der Chromatographie nicht mehr möglich ist. Die maximale Menge an organischer Phase scheint bei 15 bis 20% bezüglich des prinzipiellen Synthese-Verfahrens nach Ugelstad zu liegen. Größere Steigerungen bewirken die Bildung von unerwünschten Kleinstpartikeln, die sich ungünstig auf den Rückstaudruck in der Chromatographie auswirken.

Das Trägermaterial mit den besten chromatographischen Eigenschaften ist ein Polymer ausgehend von einem Monomergehalt von 33% v/v DVB und 100% purem Solvens als Verdünner. Bei der Synthese wurde das Volumen der organischen Phase bezogen auf das prinzipielle Synthese-Verfahren nach Ugelstad um 18% angehoben.

Die chromatographische Effizienz dieses Materials ist ähnlich hoch, wie die der besten Polymere anderer Chargen. Seine Austauscherkapazität ist mit 226 $\mu\text{mol/g}$ um 40% höher als die vergleichbarer Polymere.

Die hervorragenden chromatographischen Eigenschaften dieses Polymers können mit seiner äußerst geringen Dichte, mit dem großen spezifischen Porenvolumen von 1,8 ml/g und einer optimalen Porengrößenverteilung erklärt werden.

Der Mikro- und Makroporenbereich dieses Polymers ist weniger stark ausgebildet, wohingegen der Mesoporenbereich einen größeren Anteil am Gesamtporenvolumen hat, als dies bei den Materialien aus den anderen Polymerreihen mit einer vergleichbar hohen chromatographischen Effizienz der Fall ist. Die Porengrößenverteilungen dieser Materialien unterschieden sich bereits von den anderen Chargen der jeweiligen Polymerreihen durch genau diese Porencharakteristika, womit sich die Beobachtungen zu einem Gesamtbild abrunden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Umsetzung der Rohpolymere zu Anionenaustauschern über Chlorormethylierung und anschließender Aminierung, trotz zum Teil sehr aggressiven chemischen Bedingungen, keinen Einfluß auf die Partikelmorphologie hat. Ebenso bleibt die Porengrößenverteilung vor und nach der Funktionalisierung nahezu unverändert, obwohl durch diesen Vorgang das Gesamtporenvolumen abnimmt.

Dies bedeutet, daß durch den Funktionalisierungsvorgang bei allen Porenklassen gleiche Anteile von Poren verschlossen werden, bzw. nicht mehr zugänglich sind. Denn Wechselwirkungen der polymeren AC-Meßstandards mit den unpolaren oder den ionischen Trennphasen können als Ursache für eine Falschbestimmung der Porenvolumen ausgeschlossen werden, da sich mittels einfacher Experimente keine Adsorptionseffekte feststellen ließen.

Die Daten für die AC-Auswertungen wurden grundsätzlich doppelt bestimmt. Hierbei und bei einigen zusätzlichen Mehrfachbestimmungen ergaben sich keine signifikanten Abweichungen der Meßwerte, so daß die gewählte Methode als absolut zuverlässig anzusehen ist.

Die in dieser Arbeit eingesetzte Zweischnitt-Quellmethode zur Synthese der Polymerteilchen erwies sich als äußerst robust. Selbst für zwei Polymerreihen gleicher Rezepturen, die von verschiedenen Personen unabhängig voneinander hergestellt wurden, ergaben sich sehr gute Übereinstimmungen hinsichtlich der Porenstrukturen.

Abschließend kann festgehalten werden, daß durch diese Arbeit die Zweischnitt-Quellmethode zur Darstellung poröser Polymerkörper als Trägermaterial für die Ionenchromatographie hinsichtlich der Verfahrensparameter Monomer- bzw. Verdünnermenge und Verdünnerzusammensetzung umfassend untersucht und optimiert wurde.

Das Verfahren bietet weitere Parameter, wie Emulgator- und Stabilisatormengen bzw. –zusammensetzungen, die noch näher zu charakterisieren wären. Diese dürften aber ebenso wie die Quell- bzw. Polymerisationstemperatur und die Startermenge nur eine geringere Auswirkung auf die Porenstruktur haben.¹²⁶

Für die hier untersuchten Verfahrensparameter konnten klare Auswirkungen auf die Porenstruktur des Trägermaterials nachgewiesen werden. Je stärker dabei der Mesoporenanteil zwischen 100 und 600 Å durch die Gesamtporenverteilung abgedeckt wird, desto effizienter ist die Trennleistung in der Ionenchromatographie.

Die zahllosen AC-Experimente haben auch gezeigt, daß die untersuchten PS/DVB-Copolymere nicht nur als Trägermaterial für die Ionenchromatographie, sondern auch als eine leistungsstarke stationäre Phase für die Ausschlußchromatographie einsetzbar sind.

¹²⁶ Okay, O. (1999)

5 Anhang

5.1 Verwendete Chemikalien

In Tabelle 5.1-1 sind sämtliche in dieser Arbeit verwendete Chemikalien aufgelistet.

Tabelle 5.1-1

Liste der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller/Lieferant
Aceton	technisch	Brentag
Acetonitril	p.a.	Merck
Argon	Schutzgas	Messer Griesheim
Berol 267	100%	Akzo Nobel
Calciumchlorid, wasserfrei	p.a.	Fluka
Chloroform	p.a.	Riedel-de Haen
Chlorsulfonsäure	z. Synthese	Fluka
Cyclohexanol, > 99%	z. Synthese	Merck
Dimethoxymethan	z. Synthese	Fluka
Divinylbenzol, stabilisiert mit 4-tert.-Butylbrezkatechin (~2g/l)	60% Gesamtgehalt an Isomeren 35% Ethylvinylbenzol	Riedel-de Haen
1,2 Dichlorpropan	p.a.	Fluka
Eisen(III)chlorid	p.a.	Fluka
Essigsäure, >99%	z. Synthese	Merck
Ethanol	technisch	Brentag
Glycerin, wasserfrei,	98%	Roth
Kaliumjodat	p.a.	Fluka
Kaliumnitrat	p.a.	Merck
Kaliumperoxodisulfat	p.a.	Merck
Magnesiumsulfat, wasserfrei	p.a.	Fluka
NaCl	p.a.	Merck
NaOH-Plätzchen	reinst	Merck
Natriumcarbonat, wasserfrei	reinst	Merck
Natriumdodecylsulfat	> 97%, purum	Fluka
Perchlorsäure, 70%ig	p.a.	Riedel-de Haen

Perkadox SE-8	p.a.	Akzo-Nobel
Salpetersäure, 65% ig	chem. rein	Riedel-de Haen
Salzsäure, rauchend, 37% ig	p.a.	Merck
Schwefelsäure, 25%	p.a.	Merck
Silbernitrat >99%	p.a.	Fluka
Stärke	p.a.	Fluka
Stickstoff	Schutzgas	Messer Griesheim
Styrol, stabilisiert. mit 4-tert.-Butylbrezkatechin (~0,05g/l)	p.a.	Riedel-de Haen
Sulfurylchlorid	z. Synthese	Fluka
Tertrahydrofuran	for HPLC	Baker
Toluol	glass dest. grade	Rothburn
Triethanolamin	p.a.	Merck
2-Hydroxyethylmethacrylat	purum	Merck

Chemikalien zur Polymerisation

Die Monomere Styrol und Divinylbenzol wurden durch Vakuumdestillation von den zugesetzten Inhibitoren befreit. Hierbei ist auf eine zügige Arbeitsweise und ein sehr gutes Vakuum zu achten, da sonst das Monomer bereits in der Vorlage zu polymerisieren beginnt.

Alle anderen Chemikalien wurden wie geliefert eingesetzt.

Wasser

Für die Synthesereaktionen wurde einfach destilliertes Wasser eingesetzt. Zur Herstellung der Eluenten und Anionenstandards für die IC wurde ausschließlich deionisiertes H₂O verwendet. Die Herstellung erfolgte mittels einer MilliQ-Anlage (Waters Millipore Corp.).

Anionenstandards

Die Herstellung der Anionenstandards erfolgte aus der entsprechenden Natriumsalzen in p.a.-Qualität (Fluka). Es wurden sowohl Einzel- als auch Multistandards in einer Konzentration von 10 ppm hergestellt. Die Lagerung erfolgte in Glaskolben bei 0-5°C.

Standards für die inverse AC

In der folgenden Tabelle 5.1-2 sind die für die inverse AC eingesetzten Kalibrierstandards aufgelistet. Als Lösungsmittel und Eluent diente Tetrahydrofuran in HPLC-Qualität (Baker).

Tabelle 5.1-2
Standards für die AC.

Standard	Molekulargewicht in g/mol	Reinheitsgrad/ Bezeichnung	Hersteller	Konzentration in mg/ml THF
Polystyrol	$M_p = 3.150.000$	Kalibrierstandard	Merck	0,1
Polystyrol	$M_p = 1.290.000$	Kalibrierstandard	Merck	0,1
Polystyrol	$M_p = 520.000$	Kalibrierstandard	Merck	0,1
Polystyrol	$M_p = 220.500$	Kalibrierstandard	Merck	0,1
Polystyrol	$M_p = 96.000$	Kalibrierstandard	Merck	0,1
Polystyrol	$M_p = 39.000$	Kalibrierstandard	Merck	0,1
Polystyrol	$M_p = 20.650$	Kalibrierstandard	Merck	0,1
Polystyrol	$M_p = 10.850$	Kalibrierstandard	Merck	0,1
Polystyrol	$M_p = 5.460$	Kalibrierstandard	Merck	0,1
Polystyrol	$M_p = 2.100$	Kalibrierstandard	Merck	0,1
Polystyrol	$M_p = 1.050$	Kalibrierstandard	Merck	0,1
Polystyrol	$M_p = 580$	Kalibrierstandard	Merck	0,1
4,4'-Di-tert.-butyl- biphenyl	$M_w = 266$	99%	Aldrich	0,0025
4-Phenylbiphenyl	$M_w = 224$	99%	Aldrich	0,0025
1-Phenylhexan	$M_w = 162$	97%	Merck	0,2
Propylbenzol	$M_w = 120$	98%	Merck	0,2
Toluol	$M_w = 92$	99%	Merck	0,1

Um die Bildung von Peroxiden zu verhindern wurden die THF-Lösungen in Braunglasflaschen bei 0 °C gelagert.

Mittels der folgenden Experimente konnte ausgeschlossen werden, daß eine Adsorption der AC-Meßstandardmoleküle an dem PS/DVB-Packungsmaterial erfolgte.

Vier exemplarisch ausgewählte Standards wurden bei drei unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten gemessen. Beruht der Trennvorgang ausschließlich auf Größenausschlußeffekten, so ist

das Elutionsvolumen unabhängig von der Fließgeschwindigkeit. Tabelle 5.1-3 gibt die Ergebnisse wieder.

Tabelle 5.1-3

Elutionsvolumen in Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit.

AC-Standard	Ve bei 0,3 ml/min	Ve bei 0,4 ml/min	Ve bei 0,5 ml/min
$M_p = 3.150.000$	1,13 ml	1,14 ml	1,15 ml
$M_w = 266$	2,25 ml	2,26 ml	2,25 ml
$M_w = 162$	2,36 ml	2,36 ml	2,35 ml
$M_w = 92$	2,53 ml	2,53 ml	2,53 ml

Gleiches gilt für die Konzentration der Standardlösung. Bei Abwesenheit von adsorptiven Wechselwirkungen zwischen Standardmolekül und stationärer Phase ist das Elutionsvolumen unabhängig von der Verdünnung der Standardlösung. Die experimentellen Ergebnisse hierzu sind in der Tabelle 5.1-4 dargestellt.

Tabelle 5.1-4

Elutionsvolumen in Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit.

AC-Standard	Verdünnungsfaktor	Ve
$M_w = 162$	x 5,0	2,36
$M_w = 162$	x 4,0	2,36
$M_w = 162$	x 2,5	2,36
$M_w = 162$	x 1,0	2,36

Die AC-Messungen wurden mittels Multistandards zu je vier bis fünf Einzelstandards durchgeführt. Um auszuschließen, daß die Standardmoleküle untereinander wechselwirken wurden einige Standards exemplarisch einzeln vermessen. In Tabelle 5.1-5 sind die Ergebnisse hierzu aufgeführt.

Tabelle 5.1-5

Elutionsvolumen der Einzel- und der Multistandards.

AC-Standard	Ve Einzelstandard	Ve Multistandard
$M_p = 3.150.000$	1,13 ml	1,14 ml
$M_w = 266$	2,25 ml	2,26 ml
$M_w = 224$	2,32 ml	2,33 ml
$M_w = 162$	2,36 ml	2,36 ml
$M_w = 120$	2,43 ml	2,44 ml
$M_w = 92$	2,53 ml	2,54 ml

5.2 Verwendete Geräte

5.2.1 Synthesereaktor

Der in Abbildung 5.2-1 dargestellte Synthesereaktor wurde für die Saat-Latex-Synthese, die Ugelstad-Synthesen und die Chloromethylierungsreaktionen eingesetzt. Das Reaktorvolumen beträgt bis zur Oberkante des Heizmantels 850 ml bei einem Innendurchmesser von 125 mm. Da die durchgeführten Reaktionen empfindlich gegen Verunreinigungen sind, wurde keine Silicompaste sondern Teflonhülsen zur Abdichtung der Schliffe verwendet.

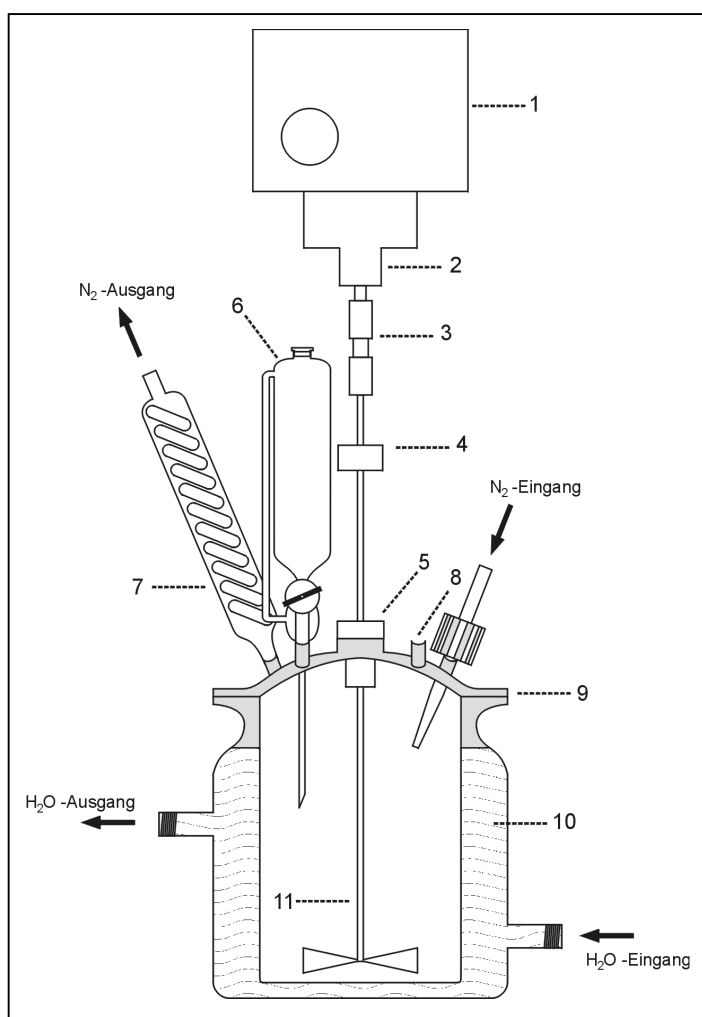


Abbildung 5.2-1

Synthesereaktor: 1 Rührer, 2 Rührwerk (50-2000 U/min; stufenlos regelbar) 3 Kupplung, 4 Führung, 5 gasdichte Teflon-Rührhülse in Weithalsschliff, 6 Tropftrichter, 7 Rückflusskühler, 8 Öffnung zur Probenentnahme, 9 Planschliff mit Teflondichtung, 10 Heizmantel an Thermostat angeschlossen, 11 Glas-Propellerrührer mit vier Flügeln.

5.2.2 Packapparatur

Die zu packende Trennsäule befindet sich zwischen einer Vor- und Nachsäule aus PEEK. Auf diese Weise erhält man eine sehr homogenes Bett, denn es befindet sich lediglich der innere Ausschnitt der Packung innerhalb der Trennsäule. Das in der Vor- und Nachsäule befindliche Polymer kann für spätere Packvorgänge wiederverwendet werden. Abbildung 5.2-2 zeigt den Aufbau der Packapparatur, wie sie in dieser Arbeit eingesetzt wurde.

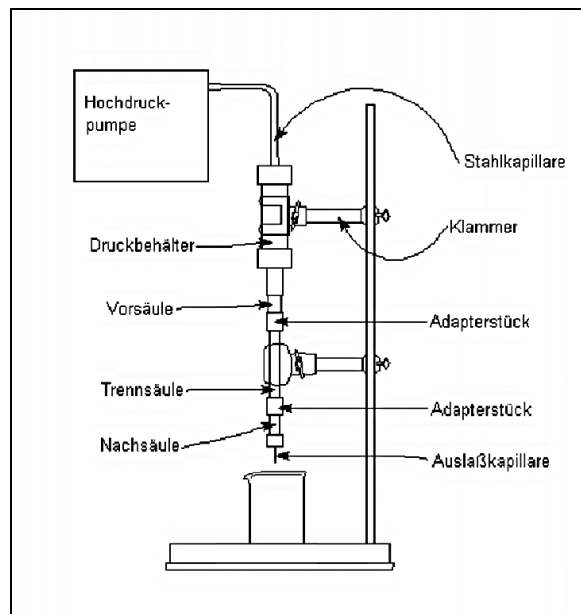


Abbildung 5.2-2
Schematischer Aufbau der Packapparatur.

Im Druckbehälter befindet sich das Slurry und über die Hochdruckpumpe (Bischoff) wird die Packflüssigkeit unter einem konstanten Druck durch das System gepreßt. Die genaue Vorgehensweise für diese Prozedur ist in Kapitel 5.3.6 beschrieben.

5.2.3 Inverse Ausschlußchromatographie

Die für die inverse AC-Messungen zum Einsatz gekommenen HPLC-Komponenten sind in Tabelle 5.2-1 aufgelistet.

Tabelle 5.2-1

Einzelkomponenten der inversen AC.

	Typ/Ausführung	Hersteller
HPLC-Pumpe	2510 HPLC-Pump	Varian
Detektor	2550 variable λ -Detector	Varian
Datenaufnahme	D-2000 Chromato-Integrator	Merck-Hitachi

Es wurde eine 10 μ l Probenschleife verwendet und die Wellenlänge zur Detektion betrug 254 nm. Die Messungen wurden bei einer Fließgeschwindigkeit von 0,3 ml/min durchgeführt. Die Fließgeschwindigkeit wurde ständig extern nachgemessen. Als Eluent diente Tetrahydrofuran für die HPLC (Gehalt > 99,8%; Baker).

5.2.4 Ionenchromatographie

Für die ionenchromatographischen Messungen wurde die Compact IC-Anlage 761 der Firma Metrohm verwendet. Diese Anlage verfügte über ein sechswege Injektionsventil, sowie Pulsationsdämpfer, Suppressor Modul und einem Leitfähigkeitsdetektor. Die Probenaufgabe erfolgte über eine 25 μ l Probenschleife mittels der Metrohm Sample Processor-Einheit 766. Die Datenaufnahme erfolgte mittels einem 486-IBM kompatiblen PC und der entsprechenden Metrohm-Software 761 Compact IC.

Alle Messungen wurden unter standardisierten Bedingungen durchgeführt. Die Fließgeschwindigkeit betrug stets 1 ml/min und als Eluent wurde stets eine Lösung aus 3,0 mmol Na_2CO_3 und 0,1 mmol HClO_4 in 1 L H_2O verwendet.

5.2.5 IR-Spektroskopie

Die für die IR-Messungen zum Einsatz gekommenen Gerätekomponenten sind in der Tabelle 5.2-2 aufgelistet.

Tabelle 5.2-2
Gerätekomponenten für die IR-Messungen.

	Typ/Ausführung	Hersteller
Spektrometer	FTS-40A	Bio-Rad
DRIFT-Probenhalter	nicht bekannt	Bio-Rad
ATR-Probenhalter	Golden-Gate-Diamant-ATR-Einheit	Specac / LOT ORIEL
Datenaufnahme	468-IBM kompatibler PC	nicht bekannt
Software	Win-IR	Bio-Rad

5.3 Arbeitsvorschriften

5.3.1 Saat-Latex-Synthese

Durchführung:

- Die Reaktion wird in dem in Kapitel 5.2.1 vorgestellten Synthesereaktor durchgeführt. Die Aufbauten wie Tropftrichter, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr, sowie Glasrührer, Thermostat und Rührwerk werden ebenso eingesetzt. Die komplette Reaktion wird unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre durchgeführt.
- Zunächst werden bei RT 0,8 g NaCl, gelöst in 331 ml H_2O , vorgelegt und ca. 30 min bei 75 U/min mit N_2 gespült.
- Danach wird das Gaseinleitungsrohr über dem Flüssigkeitsspiegel positioniert, 70 ml Styrol zugetropft und mit 160 ml H_2O nachgespült.
- Nach 20 min wird die Reaktionsmischung zügig bei 450 U/min auf 65 °C hochgeheizt.
- Anschließend werden 0,15 g $K_2S_2O_8$ gelöst in 10 ml H_2O zugetropft und mit weiteren 30 ml H_2O nachgespült. Dies ist der Startpunkt der Polymerisationsphase.
- Nach einer Polymerisationsdauer 24 h bei 65 °C und 450 U/min wird die Reaktion abgebrochen.

Reaktionsabbruch und Aufarbeitung:

- Der Reaktor wird vom Thermostat getrennt. Der Rührer abgestellt, so daß eventuell nicht abreagiertes Monomer auf der wäßrigen Phase aufschwimmen und abdekantiert werden kann.
- Anschließend wird die weiße Polymersuspension über Glaswolle in ein eisgekühltes Becherglas gegossen, so daß größere Agglomerate und Restmonomer zurückgehalten werden. Der Vorgang wird ein bis zweimal wiederholt.
- Zur weiteren Aufreinigung wird der Saat-Latex gegen H_2O dialysiert. Das Endprodukt muß frei von Restmonomer und Salzurückständen sein. Das H_2O wird deshalb für eine Dauer von 4 –5 Wochen täglich gewechselt, bis keine Leitfähigkeitsänderung festzustellen und kein Monomergeruch mehr wahrzunehmen ist.

Eine Aufreinigung durch Zentrifugation empfiehlt sich nicht, da der Saat-Latex ansonsten in sich zusammenfallen könnte.

- **Gehaltsbestimmung:**

Der Saat-Latex wird im Ultraschallbad fein suspendiert. Danach werden ca. 10 ml abpipetiert und ausgewogen. Anschließend wird die Suspension bei 60 °C im Trockenschrank bis zur Trockene eingengt und erneut gewogen. Der Polymergehalt des Saat-Latex wird in % m/m bezogen auf die Einwaage angegeben.

5.3.2 Ugelstad-Synthese: Prinzipielles Syntheseverfahren

Durchführung:

- Die Reaktion wird in dem in Kapitel 5.2.1 vorgestellten Synthesereaktor durchgeführt. Die Aufbauten, wie Tropftrichter, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr, sowie Glasrührer, Thermostat und Rührwerk werden ebenso eingesetzt. Die komplette Reaktion wird unter einer N₂-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.
- Zunächst werden bei RT 150 ml H₂O und 20 ml Saat-Latex mit einem Polymergehalt von 10% m/m vorgelegt. Die Suspension wird für ca. 30 min bei 50 U/min mit N₂ gespült.
- Zwischenzeitlich wird die Vorquellemulsion hergestellt:
Hierzu werden 15,78 g Radikalstarter Perkadox SE-8 und 2,00 g Natriumdodecylsulfat in 56,7 ml H₂O bei 35 – 40 °C in Becherglas mittels Magnetprüher voremulgiert.
Zur Herstellung einer Mikroemulsion folgt ein weiterer Homogenisierungsschritt mit einem Ultra-Turrax und danach eine Behandlung mit einem thermostatisierbaren Spalthomogenisator. Die Vorquellemulsion ist ausreichend homogenisiert, wenn unter dem Lichtmikroskop bei 800 facher Vergrößerung keine Tröpfchen mehr zu erkennen sind.
- 20 ml der so hergestellten Mikroemulsion werden der Saat-Latex-Suspension zugegeben. Danach werden 10 ml Aceton gelöst in 30 ml H₂O zugetropft. Diese Lösung darf nicht zu schnell zugegeben, da sonst das Aceton die empfindlichen Polystyrolpartikel anlösen könnte. Die Vorquelldauer beträgt 12 h bei 250 U/min.
- Danach wird das Aceton der Reaktionsmischung durch Anlegen eines leichten Vakuums wieder entzogen, da es sich für den weiteren Verlauf der Synthese störend auswirken könnte.
- Anschließend wird zu dem vorgequollenen Saat-Latex eine Lösung aus 1,00 g Natriumdodecylsulfat, 0,60 g Berol 267 und 90 ml H₂O zugetropft. Mit weiteren 200 ml H₂O wird nachgespült.

- Nach 30 min Rühren bei RT und 250 U/min erfolgt der Hauptquellschritt durch Zugabe der Organischen Phase. Sie besitzt folgende Grundrezeptur:
72 ml DVB \cong 43% v/v der organischen Phase
96 ml Verdünnerlösung \cong 57% v/v der organischen Phase
Die Verdünnerlösung setzt sich folgendermaßen zusammen:
72 ml Solvens \cong 75% v/v der Verdünnerlösung
24 ml Nonsolvens \cong 25% v/v der Verdünnerlösung
- Der Hauptquellschritt erfolgt solange, bis keine Größenzunahme der Teilchen feststellbar ist und keine organische Phase mehr oberhalb der Reaktionsmischung aufschwimmt. Eine Mindestdauer von 2 Stunden sollte allerdings nicht unterschritten werden.
- Anschließend wird die Polymerisation durch Anheben der Temperatur auf 65 °C bei 500 – 600 U/min gestartet. Die Polymerisationsphase beträgt 24 Stunden.
Bei abweichender Zusammensetzung der organischen Phase muß während der ersten 5 h des Polymerisationsprozesses eventuell eintretenden Agglomerationen, der noch nicht ausgehärteten Polymerpartikel, durch Zugabe von zusätzlichem H₂O und Emulgator entgegengewirkt werden.

Reaktionsabbruch und Aufarbeitung:

- Der Reaktor wird vom Thermostat getrennt, und die weiße Polymersuspension wird unter Rühren ca. 30 min an der Raumluft abgekühlt.
- Danach wird die Suspension abgesaugt und mit H₂O, Ethanol und wenig Aceton gewaschen.
- Anschließend wird das Rohprodukt bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet.
- Zur Aufreinigung wird das Rohpolymer zweimal 24 h Stunden lang unter Toluol und einmal 24 h lang unter Dichlorpropan rückflussiert. Hierbei werden eventuelle Syntheserückstände, wie Monomer oder Emulgatorreste und Lösungsmittel aus den Poren entfernt, so daß diese für spätere chromatographische Anwendungen frei zugänglich sind.

5.3.3 Chloromethylierung

Durchführung:

- Die Reaktion wird in dem in Kapitel 5.2.1 vorgestellten Synthesereaktor durchgeführt. Die Aufbauten, wie Tropftrichter, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr, sowie Glasrührer, Thermostat und Rührwerk sind die gleichen wie bei der Polymersynthese. Zusätzlich wird ein Kryostat eingesetzt und die komplette Reaktion wird unter Ar als Schutzgas durchgeführt.
- 10 g trockenes Rohpolymer werden in 150 ml Dimethoxymethan im Ultraschallbad suspendiert und mit weiteren 50 ml Dimethoxymethan in den Synthesereaktor überführt. Bei 5 °C und 175 U/min wird die Suspension mit Ar gespült.
- Danach werden vorsichtig 108 ml Sulfurylchlorid zugetropft, wobei es zu Überhitzungen der Reaktionsmischungen kommen kann. Die Temperatur im Reaktorrinneren sollte 8 °C nicht übersteigen. Das anfänglich weiße Rohpolymer beginnt sich gelb zu färben.
- Anschließend wird die Reaktionsmischung 30 Minuten unter Rühren belassen. Dann erfolgt die Zugabe von 93 ml Chlorsulfonsäure bei 200 U/min. Auch hier darf die Temperatur 8 °C nicht übersteigen.
- Während der folgenden 15 bis 18 h erfolgt die Hauptreaktion bei 35 °C. Hierbei verändert sich die Polymerfarbe erneut von gelb nach dunkelrot.

Reaktionsabbruch und Aufarbeitung:

- Die Reaktionsmischung wird erneut auf 5 °C gekühlt und durch Zugabe von 250 ml H₂O bei 300 U/min beendet. Das H₂O muß vorsichtig zugetropft werden, denn hierbei kommt es zu heftigen Hydrolysereaktionen unter Freisetzung von HCl-Gas.
- Danach wird die Polymersuspension abgesaugt und das Rohprodukt mit verdünnter NaOH, H₂O, Ethanol und wenig Aceton gewaschen. Das chloromethylierte Polymer verfärbt sich dabei von dunkelrot nach hellocker. Anschließend erfolgt die Trocknung bei 60 °C im Trockenschrank.

5.3.4 Aminierung

Durchführung:

- Das trockene, chloromethylierte Polymer wird in einem 500 ml Rundkolben mit einer Mischung aus 150 ml Acetonitril und 150 ml Triethanolamin versetzt und 24 h rückflusiert.

Reaktionsabbruch und Aufarbeitung:

- Die Reaktion wird bei RT durch Zugabe von 150 ml 2 M HCl beendet. Danach wird das Polymer abgesaugt und mit HCl, H₂O, Ethanol und wenig Aceton gewaschen. Danach erfolgt die Trocknung bei 60 °C im Trockenschrank.

5.3.5 Sedimentation

Bevor die Austauschermaterialien für die IC in die PEEK-Säulenkörper gepackt werden, müssen sie von Kleinpartikeln, die auf Grund von Absplitterungen während den Funktionalisierungsschritten entstanden sind, befreit werden. Dies geschieht durch Sedimentation in einem 20 × 40 mm Quarzglasrohr mit einer Suspendierlösung aus Cyclohexanol und Ethanol im Verhältnis 20 : 40.

Durchführung:

- 3 g Polymer werden in 120 ml Suspendierlösung im Ultraschallbad homogenisiert. Danach wird die Suspension in das Quarzrohr überführt und mit einem Stopfen verschlossen. Die Sedimentation ist abgeschlossen, wenn sich die flüssige Phase aufzuklären beginnt. Je nach Beschaffenheit des Polymers kann dies zwischen 2 und 10 Tage dauern.
- Der Überstand wird verworfen, und der Bodensatz wird mit Ethanol aufgenommen, abgesaugt und mit Ethanol und wenig Aceton gewaschen.
- Zum Schluß erfolgt die Trocknung bei 60 °C im Trockenschrank.

5.3.6 Packen der Trennsäulen

Die Trennsäulen werden mittels Slurrytechnik mit der in Kapitel 5.2.2 abgebildete Packapparat naß gepackt. Slurry nennt man die Suspension aus Polymer und der Suspendierflüssigkeit, die so auf das Polymer abgestimmt ist, daß dieses möglichst lange in Schwebelage gehalten werden kann.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Einzelparameter zum Packen von Trennsäulen für die inverse AC und für die IC aufgeführt.

Tabelle 5.3-1

Einzelparameter zum Packen von Trennsäulen für die inverse AC und für die IC.

	Rohpolymer für die inverse AC	Austauscherharz für die inverse AC	Austauscherharz für die IC
Säulenkörper	Edelstahl	Edelstahl	PEEK
Länge	250,0 mm	250,0 mm	125,0 mm
ID	4,0 mm	4,0 mm	4,0 mm
Polymermenge	3,5 g	3,5 g	1,8 g
Slurry-Zusammensetzung	Ethanol/Glycerin (80:20)	0,3 M Na ₂ CO ₃	0,3 M Na ₂ CO ₃
Menge	28 ml	28 ml	16 ml
Druckflüssigkeit	Ethanol	Ethanol	0,3 M Na ₂ CO ₃
Menge	mind. 250 ml	mind. 250 ml	mind. 150 ml

Durchführung:

- Die gesamte Packapparat wird zunächst mit Druckflüssigkeit gespült, so daß sämtliche Luft verdrängt wird.
- Danach wird die Nachsäule am unteren Ende mit einem Stopfen verschlossen und die Druckflüssigkeit im Vorratsbehälter durch das Slurry ersetzt.
- Anschließend wird der Stopfen wieder entfernt und die Packpumpe gestartet.
- Nachdem die erforderliche Menge Druckflüssigkeit durch die Apparatur gepreßt worden ist, wird die Pumpe wieder abgestellt, so daß sich das System wieder equilibrieren kann.
- Nach ca. 10 – 20 min kann die Trennsäule abgeschraubt und verschlossen werden.

5.3.7 Kapazitätsbestimmung des Austauschermaterials

Die Kapazitätsbestimmung erfolgt mit den frisch gepackten Trennsäulen, vor der Anwendung in der IC. Denn der bei der IC verwendete HClO_4 -Zusatz im Eluenten kann dazu führen, daß Aminogruppen über adsorptive Wechselwirkungen dauerhaft blockiert werden, so daß die Meßergebnisse der Kapazitätsbestimmung verfälscht werden würden.

Durchführung:

- Die Trennsäule wird an eine HPLC-Pumpe angeschlossen. Es werden durch die Trennsäule nacheinander folgende Lösungen gepumpt.
- 60 ml einer 0,2 M KCl-Lösung:
Die Austauschergruppen werden mit Cl^- -Ionen beladen.
- 100 ml H_2O :
Nichtionisch gebundene Cl^- -Ionen werden von der Säule gespült.
- 75 ml einer 0,2 M KNO_3 -Lösung:
Die an den Austauschergruppen gebundenen Cl^- -Ionen werden eluiert und mit einem Auffanggefäß zurückbehalten.
- Anschließend wird die Chloridmenge im Eluat potentiometrisch mit einer 0,05 M AgNO_3 -Lösung gegen die Kombi-Elektrode Ag-Titrode (Metrohm) titriert.
- Jede Kapazität wird dreifach bestimmt.
- Am Ende der Bestimmung wird das Austauschermaterial restlos aus der Trennsäule entfernt, getrocknet und ausgewogen. Die titrierte Chloridmenge wird auf die Masse des in der Säule befindlichen Austauscherharzes bezogen.
Die Angabe erfolgt in $\mu\text{mol Cl}^-/\text{g}$ bzw. in $\mu\text{mol/g}$.

Zu Vergleichszwecken wurde der Stickstoffgehalt der aminierten Polymere zusätzlich mittels C,H,N-Analyse bestimmt. In Abbildung 5.3-1 sind die Meßergebnisse als prozentualer Stickstoffgehalt des Polymers angegeben. Ebenso sind die Stickstoffgehalte aus den Kapazitätsmessungen mit in die Abbildung aufgenommen worden.

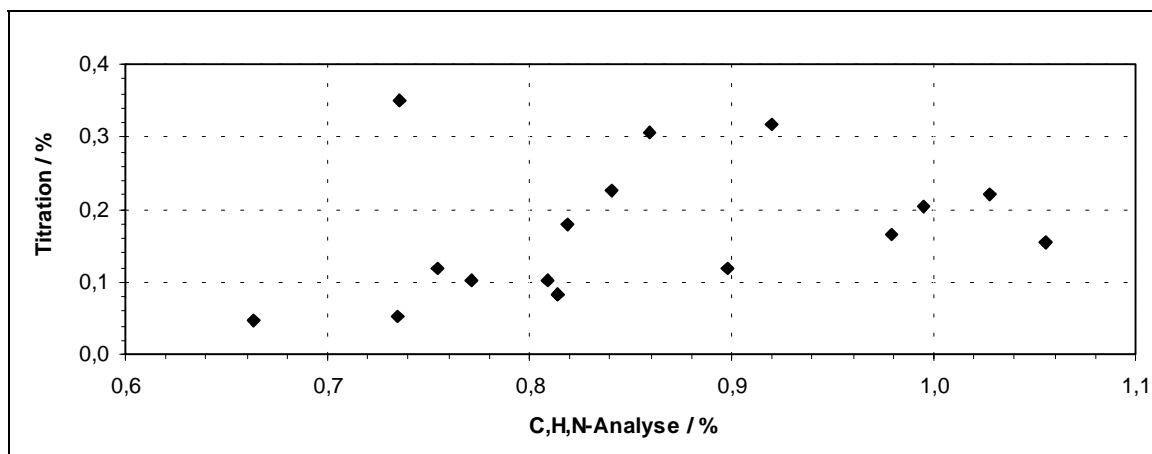


Abbildung 5.3-1

Methodenvergleich zur Stickstoffgehaltsbestimmung der aminierten Polymere.

Man erkennt, daß die Methode der C,H,N-Analyse größere Werte für den Stickstoffgehalt liefert, als die Kapazitätsbestimmung mittels Elution und anschließender Titration. Möglicherweise erfaßt die C,H,N-Analyse zusätzliche Aminogruppen in größeren Tiefen des Partikelinneren, die für die Cl^- -Ionen der KCl-Lösung nicht mehr zugänglich sind. Daß es sich hierbei um in den Poren befindlichen Luftstickstoff handelt ist auszuschließen, denn bei unfunktionalisierten Rohpolymeren konnten lediglich Stickstoffgehalte von maximal 0,05% gemessen werden. Zwischen den Werten beider Methoden besteht kein linearer Zusammenhang.

Die Meßwerte beider Methoden weichen im Einzelfall bis zu einem Faktor von 14 voneinander ab. Vermutlich liegt die Ursache in der C,N,H-Analyse. Es ist denkbar daß die ionischen Polymere nicht ausreichend getrocknet waren, so daß unterschiedliche Mengen an adsorbierten H_2O , die starken Meßwertschwankungen hervorgerufen haben könnten. Die Probeneinwaagen für die Stickstoffbestimmung liegen mit ca. 3 mg um den Faktor 200 unter den Polymerauswaagen einer gepackten IC-Trennsäule. Adsorbierte Restfeuchtigkeit dürften sich somit bei der C,H,N-Analyse deutlich stärker bemerkbar machen, als bei der umseitig vorgestellten Methode zur Austauscherkapazitätsbestimmung.

6 Literaturverzeichnis

- Barth, H.G., Boyes, B.E., Jackson, C., Anal. Chem. **70** (1998) 215R
- Brandrup, J., Immergut, E.H., „Polymer Handbook“, Interscience Publishers, New York (1966)
- Brunauer, S., Emmet, E.H., Teller, E., J. Am. Chem. Soc. **60** (1938) 309
- Casassa, E.F., J. Polym. Sci., Part B, **5** (1967) 773
- Casassa, E.F., Macromolecules, **9** (1976) 182
- Casassa, E.F., Tagami, Y., Macromolecules, **2** (1969) 14
- Cheng, C.M., Micale, F.J. Vanderhoff, J.W., El-Aasser, M.S., J. Polym. Chem., Part A, **30** (1992) 235
- Cheng, C.M., Vanderhoff, J.W., El-Aasser, M.S., J. Polym. Chem., Part A, **30** (1992) 245
- Coutinho, F.M.B., Neves, M.A.F.S., Dias, M.L., J. Appl. Polym. Sci. **65** (1997) 1257
- Cowie, J.M.G., „Chemie und Physik der synthetischen Polymeren“, Vieweg Verlag, Braunschweig, (1997)
- De Vries, A.J., Le Page, M., Beau R., Guillemin, C., Anal Chem. **39** (1967) 935
- Determann, H., „Gelchromatographie“, Springer Verlag, Berlin, (1979)
- Distler, D., „Wäßrige Polymerdispersionen“, Wiley-VCH, Weinheim, (1999)
- Fahrenfort, J., Spectrochim. Acta, **17** (1961) 698
- Fitch, R.M., „Science and Technology of Polymer Colloids“, NATO ASI series, Series E: Applied Sciences **67** Boston, (1983)
- Frechet, J.M.J., Makromol. Chem. Macromol Symp. **70-71** (1993) 289
- Fritz, J.S., Barron, R.E., J. Chromatogr. A **316** (1984) 201
- Fritz, J.S., Gjerde, D.T., J. Chromatogr. A **176** (1979) 199
- Fuller, M.P., Griffiths, P., FTS/IR Notes No. 27, BIO-RAD Digilab Division
- Garton, A., „Infrared Spectroscopy of Polymer Blends, Composites and Surfaces“, Carl Hanser Verlag, München, (1992)

-
- Glöckner, G., „Polymercharakterisierung durch Flüssigkeits-Chromatographie“, Hüthig, Heidelberg, (1982)
 - Goodwin, J.W., Chung-li, Y., Ottewill, R.H., *Progr. Colloid. & Polymer Sci.* **60** (1976) 136
 - Goodwin, J.W., Hearn, J., Ho, C.C., Ottewill, R.H., *Br. Polym. J.* **5** (1973) 347
 - Gorbunov, A.A., Solovyova, L.Ya., Pasechnik, V.A., *J. Chromatogr. A* **488** (1988) 307
 - Gregg, S.J., Sing, K.S.W., „Adsorption, Surface Area and Porosity“, Academic Press, London, (1982)
 - Großmann, H.G., *Fortschritte in der Verfahrenstechnik* **21** (1983) 163
 - Guan H., Guichon, G., Coffey, D., Davis, E., Gulakowski, K., Smith, D.W., II, *J. Chromatogr. A* **736** (1996) 21
 - Guan H., Guichon, G., Davis, E., Gulakowski, K., Smith, D.W., III, *J. Chromatogr. A* **773** (1997) 33
 - Guan H., Guichon, G., I, *J. Chromatogr. A* **731** (1996) 27
 - Günzler, H., Heise H.M., „IR-Spektroskopie – Eine Einführung“, VCH-Verlag, Weinheim, (1996)
 - Haddad, P.R., Jackson, E., „Ion Chromatography – Principles and Applications“, Elsevier-Verlag, Amsterdam (1990)
 - Hagel, L., Östberg, M., Andersson, T., *J. Chromatogr. A* **743** (1996) 33
 - Halasz, I., Martin, K., *Angew. Chem.* **90** (1978) 954
 - Halasz, I., Martin, K., *Angew. Chem.* **92** (1980) 25
 - Ham, G., „Copolymerization“, Interscience Publishers, New York, (1964)
 - Harrick, N.J., *J. Phys. Chem.*, **64** (1960) 1110
 - Häupke, K., Pientka, J., *J. Chromatogr.* **102** (1974) 117
 - Hauptmann, R., Schwachula, G., *z. Chem.* **8** (6) (1968) 227
 - Higuchi, W.I., Misra, J., *J. Pharm. Sci.* **51** (1962) 459
 - Hoffmann, M., Krömer, K., Kuhn, R., „Polymeranalytik“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1977)
 - Horak, D., Hradil, J., Benes, M.J., *ACS Symp. Ser.* **635** (1996) 190

-
- Hosoya, K., Frechet, J.M.J., J. Polym. Sci. A, **31** (1993) 2129
 - Hummel, D.O., „Atlas der Polymer- und Kunststoffanalyse“, Carl Hanser Verlag, München, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988)
 - Kneule, F. „Rühren“, DECHEMA, Frankfurt a. M., (1986)
 - Knox, J.H., Ritchie, H.J., J. Chromatogr. A **387** (1987) 65
 - Knox, J.H., Scott, H.P., J. Chromatogr. A **316** (1984) 311
 - Köhler, K., Dissertation, Universität Hannover; (1998)
 - Kreveld, M.E., van den Hoed, N., J. Chromatogr. Sci. **9** (1971) 525
 - Krishnan, K., Hill, S.L., Brown, R.H., FTS/IR Notes No. 33, BIO-RAD Digilab Division
 - Kroschwitz, J.I., „Polymer Characterization and Analysis“, John Wiley & Sons, New York, (1990)
 - Kubelka, P., Munk, F., Z. Tech. Phys., **12** (1931) 593
 - Kubelka, P., J. Opt. Soc. Am., 38 (1948) 448
 - Kun, K.A., Kunin, R., J. Polym. Sci. A, 1 **6** (1968) 2689
 - Lechner, M.D., Gehrke, K., Nordmeier, E.H., „Makromolekulare Chemie“, Birkhäuser Verlag, Basel, (1993)
 - Liang, C.Y., Krimm, S., J. Polymer. Sci **27** (1958) 241
 - Millar, J.R., Smith, D.G., Kressmann, T.R.E., J. Chem Soc. (1965) 304
 - Moore, J.C., J. Polym. Sci. A, **2** (1969) 835
 - Nagata, S., Nishikawa, M., Inoue, A., Okamoto, Y., J. Chem. Engng. Japan **8 3** (1975) 243
 - Nevejans, F., Verzele, M., J. Chromatogr. **406** (1987) 325
 - Nowak, M., Dissertation, Universität Hannover, (1999)
 - Nowak, M., Seubert, A., Fresenius J. Anal. Chem. **366** (2000) 341
 - Okay, O., J. Appl. Polym. Sci. **74** (1999) 2181
 - Okubo, M., Yamashita, T., Suzuki, T., Shimizu, T., Colloid Polym. Sci. **275** (1997) 288
 - Rabelo, D., Coutinho, F.M.B., Macromol. Symp, **84** (1994), 341

-
- Rabia, I., Bencheikh, H., Guettaf, F., Zeruk, J., *Reactive & Functional Polymers* **31** (1996) 149
 - Revillion, A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **87** (1994) 363
 - Römpp Chemie Lexikon, CD-Rom-Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1995)
 - Ropte, E., *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **70** (1966) 297
 - Schäfer, H., Läubli, M., Dörig, R., „Ionenchromatographie“, Metrohm-Monographie 50141, Herisau, (1996)
 - Schütze, S., Philipps Universität Marburg: AK Prof. Dr. A. Seubert, *Analytische Chemie* (2000), unveröffentlichte Arbeiten
 - Schwachula, G., *Polym. Sci. Symp.* **53** (1975) 107
 - Schwedt, G., „Analytische Chemie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1995)
 - Schwedt, G., „Chromatographische Trennmethode“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1986)
 - Sederel, W.L., de Jong, G.J., *J. Appl. Polym. Sci.* **17** (1973) 1835
 - Seidl, J., Malinsky, J., Dusek, K., Heitz, W., *Adv. Polym. Sci.* **5** (1967) 113
 - Seubert, A., *Fresenius J. Anal. Chem.* **350** (1994) 210
 - Sherrington, D.C., „Synthesis and Separations using Functional polymers“, John Wiley & Sons, New York, (1988)
 - Smigol, V., Svec, F., Hosoya, K., Wang, Q., Frechet, J.M.J., *Angew. Makromol. Chem.* **195** (1992) 151
 - Smith, A.L., „Applied Infrared Spectroscopy“, *Chemical Analysis Vol. 54*, John Wiley & Sons, New York, (1979)
 - Smith, W.V., Ewart, R.H., *J. Phys. Sci.* **16** (1948) 592
 - Snyder, L.R., Kirkland, J.J., „Introduction to Modern Liquid Chromatography“, John Wiley & Sons, New York, (1979)
 - Svec, F., Horak, D., Bleha, M., *Angew. Makromol. Chem.* **95** (1981) 129
 - Svec, F., Horak, D., Pelzbauer Z., *J. Appl. Polym. Sci.* **26** (1981) 411
 - Takeda, K.; Aikyama, M., Yamamizu, T., *Angew. Makromol. Chem.*, **157** (1988) 123
 - Tuncel, A., *J. Appl. Polym. Sci.* **71** (1999) 1999

-
- Tuncel, A., Tuncel, M., Salih, B., J. Appl. Polym. Sci. **71** (1999) 2271
 - Ugelstad, J. US-Patent No. 4459378 (1982)
 - Ugelstad, J., Mork, P.C., Adv. Coll. Inter. Sci. **13** (1980) 101
 - Ugelstad, J., Mfutakamba, H.R., Mork, P.C., J. Polym. Sci.: Polym. Symp. **72** (1985) 225
 - Unger, K.K., „Handbuch der HPLC“, Teil, GIT-Verlag, Darmstadt, (1989)
 - Unger, K.K., „Porous Silica“, Journal of Chromatography Library- Vol. 16, Elsevier-Verlag, Amsterdam, (1979)
 - Viehweg, R., Daumiller, G. „Kunststoffhandbuch, Band V: Polystyrol“, Karl Hanser Verlag, München (1969)
 - Viehweg, R., Esser, F. „Kunststoffhandbuch, Band IX: Polymethacrylate“, Karl Hanser Verlag, München (1975)
 - Vilenchik, L.Z., Asrar J., Ayotte, R.C., Ternrutsky, L., Hardiman, C.J., J. Chromatogr. A **648** (1993) 9
 - Weihrauch, W., Aufbereitungstechnik **1** (1969) 31
 - Weiß, J.W., „Ionenchromatographie“, VCH-Verlag, Weinheim, (1991)
 - Zlokarnik, M. „Rührtechnik: Theorie und Praxis“, Springer-Verlag, Berlin., (1999)

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich,

Rainer Füßler, geboren am 10. September 1970 in Karlsruhe,

an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt, alle Hilfsmittel angegeben und nur diese verwendet habe.

Kassel, 07.06.2001
