

***Online*-Kopplung von Größenausschluss-
Chromatographie und Chromatographie unter
kritischen Bedingungen mit
NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung und
Molmassenbestimmung von Copolymeren**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

der Fakultät Chemie, Technische Universität Dortmund

vorgelegt von:

Diplom-Chemiker

Mathias Bernhard Hehn

Dortmund, Mai 2012

Die vorliegende Arbeit wurde an der Fakultät Chemie der Technischen Universität Dortmund in der Zeit von August 2008 bis Oktober 2011 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II (Professor Dr. Heinz Rehage) und der Abteilung für NMR-Spektroskopie (Dr. Wolf Hiller) durchgeführt.

Erster Gutachter: Prof. Dr. Heinz Rehage

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Ralf Weberskirch

Tag der mündlichen Prüfung:

*„Science is the belief in the ignorance of experts“
(Die Wissenschaft ist der Glaube an die Unwissenheit der Experten)*

Richard Phillips Feynman

Physiker (1918-1988)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Wolf Hiller für die Ermöglichung dieser Arbeit und die hervorragende Betreuung des Projektes, für die zahlreichen konstruktiven Diskussionen und für die kontinuierliche Förderung und Motivation im Zuge des Entstehens dieser wissenschaftlichen Ausfertigung.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Heinz Rehage für die freundliche Übernahme der Begutachtung, für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die Möglichkeit der Präsentation und Diskussion von Ergebnissen.

Bei Herrn Prof. Dr. Ralf Weberskirch möchte ich mich für die freundliche Übernahme des Koreferats bedanken.

Für die ergänzenden polymeranalytischen Messungen und die Diskussionsbereitschaft danke ich Herrn Prof. Dr. Thorsten Hofe (Hochschule Fresenius, Idstein / PSS GmbH, Mainz) und seinen Mitarbeitern.

Weiterhin danke ich Olga Bienemann (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis, Ludwig-Maximilians-Universität München) und Thorsten Moll (Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften, Prof. Dr. Jörg Tiller, TU Dortmund) für SEC-RI-Messungen.

Für weitere konstruktive wissenschaftliche Diskussionen danke ich Prof. Dr. Harald Pasch (Department of Chemistry and Polymer Science, University of Stellenbosch, Südafrika).

Bei den Mitgliedern der NMR-Abteilung bedanke ich mich für das angenehme Arbeitsklima.

Den Korrekturlesern gilt mein Dank für ihre Bemühungen und konstruktiven Kritiken.

Meinen Kommilitonen Christian Reichhart, Andreas Ruppert, Rebecca Meyer, Miriam Hanstein und Katja Petkau-Milroy danke ich für die interessanten und schönen gemeinsamen Studienjahre.

Für die Förderung und Finanzierung gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt HI1362/1-1/2).

Schließlich möchte ich mich noch besonders bei meiner Freundin und meiner Familie für die jahrelange Unterstützung und den Rückhalt bedanken.

Liste der Publikationen und Tagungsbeiträge

Aus dieser Arbeit sind bis zum Tag der Einreichung folgende Publikationen entstanden:

„Online Size Exclusion Chromatography - NMR for the Determination of Molar Mass Distributions of Copolymers“

Hiller, W.; Hehn, M.; Hofe, T.; Oleschko, K. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 8244-8250.

„Separation Analysis of Polyisoprenes Regarding Microstructure by Online LCCC-NMR and SEC-NMR“

Hiller, W.; Sinha, P.; Hehn, M.; Pasch, H.; Hofe, T. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1311-1318.

„Molar Mass and Microstructure Analysis of PI-*b*-PMMA Copolymers by SEC-NMR“

Hehn, M.; Hiller, W.; Wagner, T.; Thiel, J.; Pasch, H. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 401-410.

„On-line fractionated size exclusion chromatography – nuclear magnetic resonance of polymers with ^1H and ^2H nuclear magnetic resonance detection“

Hiller, W.; Hehn, M.; Hofe, T.; Oleschko, K.; Montag, P. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1240*, 77-82.

Weiterhin wurden folgende Beiträge auf Tagungen präsentiert:

Vortrag: „Online SEC-NMR Analysis of Block Copolymers via Loop Collection“

5th International Symposium on the Separation and Characterization of Natural and Synthetic Macromolecules, 26.01.2011 – 28.01.2011, Amsterdam, Niederlande

Poster: „Online SEC-NMR with ^1H and ^2H Detection“

4. Tag der Chemie, 04.02.2011, Fakultät Chemie, Technische Universität Dortmund, Deutschland

Poster: „Molar Mass Determination of Block Copolymers by SEC-NMR“

5. Tag der Chemie, 03.02.2012, Fakultät Chemie, Technische Universität Dortmund, Deutschland

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	1
EINLEITUNG.....	6
1 Zielsetzung.....	6
2 Grundlagen.....	9
2.1 Synthetische Polymere.....	9
2.1.1 Allgemeines.....	9
2.1.2 Polymerstruktur.....	11
2.1.3 Block-Copolymere.....	13
2.2 NMR-Spektroskopie.....	14
2.2.1 Prinzip.....	14
2.2.2 Relaxation.....	17
2.2.3 Lösungsmittelunterdrückung.....	19
2.2.4 Quantifizierung.....	20
2.3 Chromatographie.....	22
2.3.1 Grundlagen.....	22
2.3.2 Wechselwirkungs-Chromatographie.....	24
2.3.3 Größenausschluss-Chromatographie.....	24
2.3.4 Chromatographie unter kritischen Bedingungen.....	27
2.4 HPLC-NMR-Kopplung.....	29
2.4.1 Grundlagen der Fluss-NMR.....	29
2.4.2 HPLC-NMR.....	30
2.4.3 Charakterisierung von Polymeren mittels <i>online</i> -HPLC-NMR.....	33
ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	35
3 Optimierung und Quantifizierung der onflow SEC-NMR-Kopplung.....	35
3.1 Einleitung.....	35
3.1.1 Problemstellung.....	35
3.1.2 Relevante NMR-Parameter und ihre Wirkung.....	36
3.1.3 Messmethode zur Optimierung von NMR-Parametern.....	38
3.2 Ergebnisse und Diskussion.....	39
3.2.1 Ermittlung der maximalen Probenkonzentration.....	39
3.2.2 Bestimmung der Zielvorgaben und Messbedingungen.....	40
3.2.3 Untersuchung der T_1 -Relaxation in Abhängigkeit von der Flussrate.....	42

3.2.4	Untersuchung der Signalintensitäten in Abhängigkeit von der Flussrate	44
3.2.5	Untersuchung der Signalintensitäten in Abhängigkeit von der Pulswiederholungszeit.....	47
3.2.6	Untersuchung der Signalintensitäten in Abhängigkeit vom Pulswinkel.....	50
3.2.7	Lösungsvorschlag: Bestimmung von Korrekturfaktoren	51
3.2.8	Theoretische Betrachtung der Magnetisierung unter Flussbedingungen	53
3.3	Fazit von Kapitel 3	57
4	Anwendung und Test der onflow SEC-NMR-Kopplung: Charakterisierung von PS-PMMA Block-Copolymeren	59
4.1	Zielsetzung und Vorbereitung.....	59
4.1.1	Zielsetzung	59
4.1.2	Vorbereitung: Proben und mobile Phase.....	59
4.2	SEC-NMR-Messungen.....	60
4.2.1	Datenprozessierung, Chromatogramme und chemische Heterogenität	60
4.2.2	Molmassenbestimmung.....	64
4.2.3	Charakterisierung der PMMA-Blöcke hinsichtlich ihrer Strukturelemente	67
4.3	Fazit von Kapitel 4	69
5	Charakterisierung von PI-PMMA Block-Copolymeren mittels onflow SEC-NMR.....	70
5.1	Zielsetzung und Vorbereitung.....	70
5.1.1	Zielsetzung	70
5.1.2	Charakterisierung der Proben mittels ¹ H-NMR und SEC-RI.....	70
5.1.3	Wahl des Lösungsmittels für die SEC-NMR-Analytik.....	72
5.1.4	Kalibrierung des SEC-NMR-Systems mit PI- und PMMA-Homopolymerstandards	72
5.1.5	Ermittlung des Relaxationsfehlers und der Korrekturfaktoren	73
5.2	SEC-NMR-Messungen.....	74
5.2.1	Charakterisierung der Copolymere: Chemische Heterogenität und Molmassen	74
5.2.2	Weiterführende Untersuchung der Proben IM-4 und IM-5	79
5.2.3	Charakterisierung der Blöcke hinsichtlich ihrer Strukturelemente	85
5.3	Fazit von Kapitel 5	89
6	Molmassenbestimmung von kurzen PI-PMMA-Block-Copolymeren mittels onflow SEC-NMR.....	90
6.1	Zielsetzung und Vorbereitung.....	90

6.1.1	Zielsetzung	90
6.1.2	Überblick: 1,1-Diphenylethylen in der PI- <i>b</i> -PMMA-Copolymerisation	91
6.1.3	Charakterisierung der Proben mittels ¹ H-NMR	92
6.1.4	Maximal mögliche Beladung des Säulensystems	94
6.1.5	Ermittlung der Relaxationsfehler und der Korrekturfaktoren	95
6.2	SEC-NMR-Messungen.....	96
6.2.1	Charakterisierung der Copolymere	96
6.2.2	Molmassenbestimmung.....	100
6.2.3	Vergleich der Methoden zur Molmassenbestimmung.....	105
6.3	Fazit von Kapitel 6	106
7	Fraktionierte online SEC-NMR	108
7.1	Zielsetzung und Proben	108
7.1.1	Zielsetzung	108
7.1.2	Proben.....	109
7.2	Entwicklung der Messmethode	111
7.3	Anwendung und Test der fraktionierten SEC-NMR: Charakterisierung der PS- <i>b</i> -PMMA-Copolymere	114
7.3.1	Bestimmung der chemischen Heterogenität und der Molmassen	114
7.3.2	Mikrostrukturanalyse des PMMA-Blocks von Probe SM-6.....	117
7.3.3	Weitergehende Charakterisierung von Probe SM-6.....	119
7.4	Anwendung und Test der fraktionierten SEC-NMR: Charakterisierung von PS(d8)- <i>b</i> -PMMA(d8)	120
7.4.1	Bestimmung der chemischen Heterogenität und der Molmassen	120
7.4.2	Weitergehende Charakterisierung von Probe SM-D.....	125
7.5	Fazit von Kapitel 7	126
8	Trennung von Polyisoprenen in Abhängigkeit von isomeren Formen durch LCCC-SEC-NMR	128
8.1	Zielsetzung und Vorbereitung.....	128
8.1.1	Zielsetzung	128
8.1.2	Charakterisierung der Proben.....	128
8.1.3	Kritische Bedingungen für PI(1,4)-dominierte Proben	130
8.1.4	Ermittlung des Relaxationsfehlers und der Korrekturfaktoren	131
8.2	LCCC-SEC-NMR-Messungen.....	132
8.2.1	Elutionsverhalten der PI(3,4)-dominierten Proben	132

8.2.2	Trennung von Polyisopren-Mischungen	133
8.2.3	Molmassenbestimmung aus den LCCC-SEC-NMR-Messungen	137
8.2.4	Molmassenbestimmung aus SEC-RI und onflow SEC-NMR-Messungen und Vergleich zu den LCCC-SEC-NMR-Daten	138
8.3	Fazit von Kapitel 8	142
9	Molmassenbestimmung von kurzen PI-PMMA-Block-Copolymeren mittels LCCC-SEC-NMR	144
9.1	Zielsetzung und Vorbereitung	144
9.1.1	Einleitung und Zielsetzung	144
9.1.2	Charakterisierung der Proben	146
9.1.3	Kritische Bedingungen für PI	146
9.1.4	Elutionsverhalten von PMMA	147
9.1.5	Ermittlung der Relaxationsfehler und der Korrekturfaktoren	148
9.1.6	Evaluation des Verlusts von Probe durch Adsorption auf der Säule	149
9.2	LCCC-SEC-NMR-Messungen	150
9.2.1	Chromatogramme und chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Retentionszeit	150
9.2.2	Molmassenbestimmung	153
9.3	Chromatogramm-Quantifizierung mittels ERETIC™	158
9.3.1	Messtechnische Grundlagen	158
9.3.2	Kalibrierung des ERETIC™-Signals	158
9.3.3	Anwendung von ERETIC™ auf LCCC-SEC-NMR	160
9.4	Fazit von Kapitel 9	163
	DURCHFÜHRUNG	165
10	Experimenteller Teil	165
10.1	NMR-Spektroskopie	165
10.2	Chromatographie	166
10.3	Säulen für die Chromatographie	167
10.3.1	SEC-Säulen	167
10.3.2	HPLC-Säulen	168
10.4	Lösungsmittel	168
10.4.1	In SEC-RI- und SEC-NMR-Untersuchungen	168
10.4.2	In LCCC- NMR-Untersuchungen	168
10.4.3	In ¹ H-NMR-Untersuchungen	169

10.5	Polymere.....	169
10.5.1	Homopolymere.....	169
10.5.2	Statistische Copolymere.....	171
10.5.3	Block-Copolymere.....	172
10.6	Sonstiges.....	173
11	Zusammenfassung.....	174
12	Summary.....	178
	Literaturverzeichnis.....	181
	Abkürzungsverzeichnis.....	189
	ANHANG.....	191

EINLEITUNG

1 Zielsetzung

Die Kopplung von chromatographischen Methoden (HPLC) mit der Kernresonanz-Spektroskopie (NMR) ist ein effizientes analytisches Verfahren. Es bietet die Möglichkeit, chromatographische Trennungen von Stoffen und Stoffgemischen durchzuführen und zur Detektion die Vorteile der NMR-Spektroskopie zu nutzen. Chromatographische Fraktionen können daher auf einfachem Wege hinsichtlich ihrer Zusammensetzungen und Strukturen charakterisiert werden. Sind das chromatographische System und das NMR-Spektrometer direkt miteinander verbunden, so wird von einer *online*-Kopplung gesprochen^[1,2].

Seit den ersten Anwendungen wurden *online*-HPLC-NMR-Kopplungen infolge signifikanter technischer Fortschritte der NMR-Spektroskopie in vielen Bereichen der chemischen Analytik eingesetzt wie zum Beispiel zur Charakterisierung von Brennstoffen, Naturstoffen, biochemischen Verbindungen und Produkten der Pharmazie und Lebensmittelchemie^[2-6]. Im Vergleich zu diesen Anwendungen existieren jedoch nur wenige Beispiele aus der Polymeranalytik.

Bei der Charakterisierung von Polymerproben muss insbesondere berücksichtigt werden, dass diese keine diskreten Molmassen aufweisen, sondern eine Verteilung von Molmassen^[7,8]. Die Bestimmung solcher Molmassenverteilungen und von Mittelwerten der Molmasse ist daher ein fundamentaler Bestandteil der Polymeranalytik. Als wichtigstes Verfahren ist die Größenausschluss-Chromatographie (SEC) zu nennen, die Polymere in Bezug auf ihre Größe trennen kann. Brechungsindex- oder UV-Detektoren machen dabei die SEC-Trennung sichtbar. Eine Kalibrierung des Systems mit Polymeren bekannter Molmassen ermöglicht die Molmassenbestimmung der untersuchten Probe.

Komplizierter ist die Charakterisierung von mehrkomponentigen Polymeren (Copolymeren). Für ein solches Copolymer muss neben der Molmassenverteilung auch eine Verteilung der molaren Zusammensetzung aus den Komponenten berücksichtigt werden^[8]. Der analytische Aufwand für derartige Untersuchungen fällt dementsprechend hoch aus. Beispiele für solche komplexen Verfahren sind Chromatographie mit multipler Detektion oder mehrdimensionale Chromatographie^[8-10].

An dieser Stelle kann die Verwendung eines NMR-Spektrometers zur chromatographischen Detektion einen großen Vorteil bedeuten. In den NMR-Spektren sind Signale aller

Copolymer-Komponenten nebeneinander enthalten. Die Zusammensetzung von Copolymeren kann daher direkt aus den Messdaten bestimmt werden, ohne dass eine multiple Detektion notwendig ist.

Die Kopplung von SEC und NMR war bisher vornehmlich für die Untersuchung von Polymethylmethacrylat-Homopolymeren (PMMA) bekannt^[11-14]. Das Verfahren wurde hierbei an Bedingungen der NMR-Spektroskopie angepasst und arbeitete mit kleinen Fließgeschwindigkeiten und deuterierten Lösungsmitteln als mobile Phase für die Chromatographie. Es war daher sowohl zeitaufwändiger als auch kostenintensiver als SEC mit anderen Detektoren.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, neue Kopplungen von SEC und NMR zu entwickeln, die mit den in der SEC üblichen chromatographischen Bedingungen arbeiten können. Dies beinhaltet zunächst die Untersuchung der Einflüsse von chromatographischen und NMR-spektroskopischen Parametern aufeinander, sodass NMR-Messungen an SEC-üblichen Fließgeschwindigkeiten ermöglicht werden. Die dann mit den gefundenen Parametersätzen arbeitenden SEC-NMR-Kopplungen sollen Copolymere über einen großen Molmassenbereich charakterisieren können und dabei neben den Molmassenverteilungen auch die chemische Zusammensetzung berücksichtigen. Neben einer onflow-Methode (bei der die Messungen am fließenden Medium stattfinden) soll auch eine Fraktionierungsmethode entwickelt werden. Dabei werden Copolymere mittels SEC getrennt und zunächst in mehreren Kapillaren gesammelt. Die Fraktionen sollen dann nacheinander NMR-spektroskopisch untersucht werden. Durch diese Methode sollen einerseits die Genauigkeit der onflow-Methode bewertet und andererseits auch SEC-NMR-Messungen eines deuterierten Polymers durchgeführt werden können.

Für die SEC-NMR-Untersuchungen standen Blockcopolymere aus Polystyrol (PS) und PMMA (PS-*b*-PMMA) und aus Polyisopren (PI) und PMMA (PI-*b*-PMMA) zur Verfügung. Diese Copolymersysteme sind deshalb interessant, weil die einzelnen Blöcke selbst strukturelle Unterschiede aufweisen. So sind für PMMA verschiedene Taktizitäten detektierbar und für PI unterschiedliche Isomeren. Die Möglichkeit, diese Strukturen untersuchen zu können, ist ein herausstellendes Merkmal der NMR-Spektroskopie. Für einige der PI-*b*-PMMA-Copolymere ist neben der Molmassenbestimmung auf Basis von Homopolymer-Kalibrierungen auch eine direkte Bestimmung durch eine polymer-interne Referenz möglich. Die Ergebnisse der beiden Methoden sollen gegenübergestellt und diskutiert werden.

Weiterhin soll auch die Kopplung von kritischer Chromatographie (LCCC) mit der NMR-Spektroskopie genutzt werden. Die kritische Chromatographie ermöglicht bei Block-Copolymeren die gezielte Charakterisierung eines einzelnen Blocks, beispielsweise in Form einer Molmassenbestimmung^[8]. Die chemische Zusammensetzung des Copolymers im Verlauf der kritischen Chromatographie ist mittels NMR-Detektion ebenfalls ermittelbar. In dieser Arbeit sollen Polyisoprene und PI-*b*-PMMA-Copolymere mittels LCCC-NMR untersucht werden. Aus den Ergebnissen soll in Kombination mit den SEC-NMR-Resultaten die Effizienz der LCCC-NMR-Kopplung für die gegebenen Copolymersysteme evaluiert werden. Weiterhin soll eine Quantifizierungsmethode (ERETICTM ^[15,16]) in die LCCC-NMR-Kopplung implementiert werden, sodass die Chromatogramme auch in Bezug auf Stoffmengen und Massen dargestellt werden können.

2 Grundlagen

2.1 Synthetische Polymere

2.1.1 Allgemeines

Polymere sind große Moleküle (Makromoleküle), die durch die wiederholende Anbindung von gleichen kleinen Einheiten gebildet werden. Diese kleinen Einheiten (Monomere) werden durch chemische Reaktionen (Polymerisationen) miteinander verbunden. Im einfachsten Fall liegt nur ein Monomertyp A vor, aus dem das Polymer $[A]_n$ entsteht. Abbildung 2.1 zeigt Beispiele bekannter synthetischer Polymere.

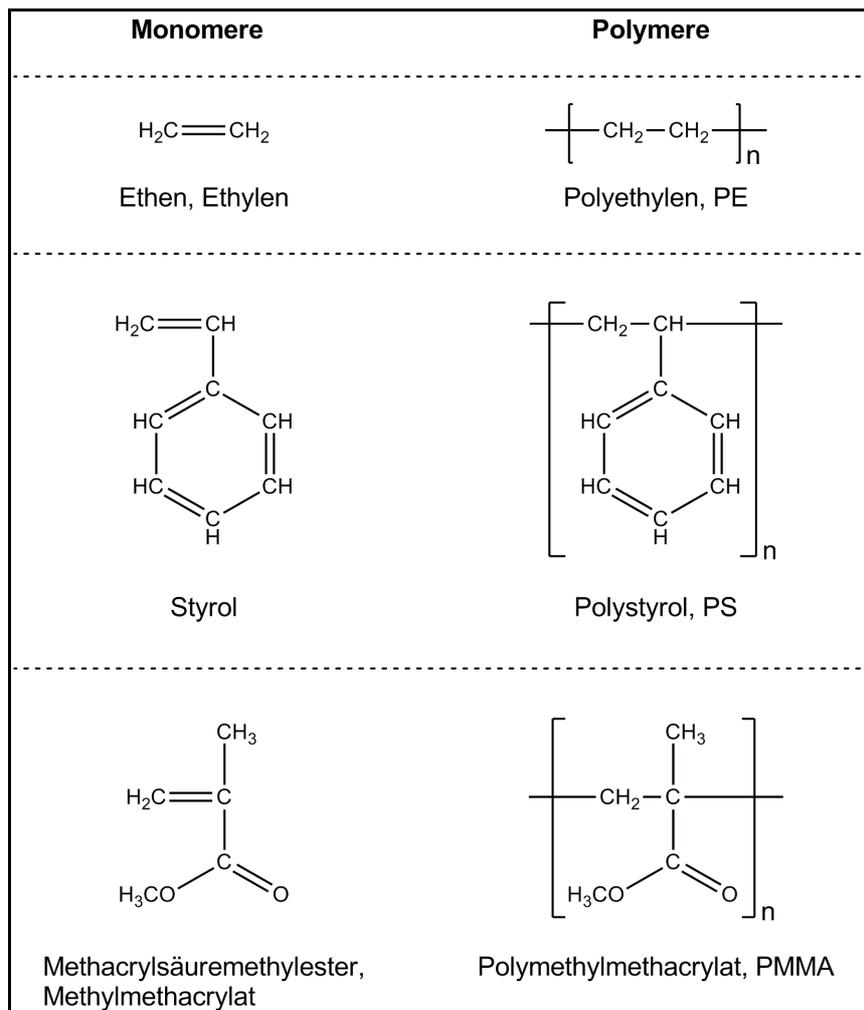


Abbildung 2.1. Beispiele für Monomere und die aus ihnen gebildeten Polymere.

Zwischen den Monomeren und den Monomereinheiten der Polymerketten in den Beispielen existiert ein Unterschied: Die C-C-Doppelbindung der Monomere ist in eine einfache Bindung umgewandelt worden, sodass die übrigen Elektronen die Verbindung zur nächsten Monomereinheit bilden können. Üblicherweise fungiert in Polymerisationsreaktionen ein bestimmtes reaktives Molekül als Initiator. Dieser addiert an das erste Monomer, das nun die reaktive Spezies darstellt und daher das nächste Monomer anbinden kann. Dieser Vorgang wird fortgeführt, bis alle Monomere reagiert haben oder eine Abbruchsreaktion stattfindet. Die jeweils aktiven Spezies (also Initiatoren oder die wachsenden Ketten), welche an die Monomere addieren, können beispielsweise Radikale, Anionen oder Kationen sein. Entsprechend wird von radikalischer, anionischer oder kationischer Polymerisation gesprochen. Weitere Polymerisationen, die mit anderen Mechanismen ablaufen als die bereits genannten, sind zum Beispiel Polykondensationen, Polyadditionen und Polyinsertionen.

In der Synthese von Polymeren kann über das molare Verhältnis von Monomer zum Initiator gesteuert werden, wie viele Monomereinheiten eine Polymerkette bilden sollen. Von jedem Initiator geht dabei eine Kette aus. Die Anzahl der Monomereinheiten in einem Makromolekül wird dabei als Polymerisationsgrad bezeichnet. Im Produkt einer Polymerisation wird jedoch festgestellt, dass nicht alle Ketten gleich lang sind. Folglich kann für die produzierten Makromoleküle auch nicht eine diskrete Molmasse angegeben werden. Stattdessen wird von Molmassenverteilungen und gemittelten Molmassen gesprochen. Der zugehörige Polymerisationsgrad des Produkts ist somit ebenfalls nur als Mittelwert zu betrachten. Je geringer Unterschiede zwischen den einzelnen Kettenlängen sind, desto schmaler ist die Molmassenverteilung des Produkts. Die Verteilungsbreite der Molmassen wird durch den Begriff der Polydispersität beschrieben. Infolge dieser Uneinheitlichkeit eines Polymerisationsprodukts ist die Bestimmung der mittleren Molmassen und der Molmassenverteilungen ein fundamentaler Teil der Polymeranalytik.

Die beiden wichtigsten gemittelten Molmassen sind die zahlenmittlere Molmasse M_n , bei der über die molare Anzahl von Polymerketten n_i mit einer bestimmten Molmasse M_i gemittelt wird, und die massenmittlere Molmasse M_w , welche sich auf die Masse der Polymerketten m_i mit einer bestimmten Molmasse bezieht:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^j n_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^j n_i} \quad (2.01)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^j m_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^j m_i} \quad (2.02)$$

Die Polydispersität (*PDi*) ist definiert als der Quotient aus M_w und M_n :

$$PDi = \frac{M_w}{M_n} \quad (2.03)$$

Zur Bestimmung von mittleren Molmassen existieren mehrere Methoden. Im Grunde lassen sich diese in zwei Kategorien einteilen. Einerseits können *Relativ*-Methoden verwendet werden, welche die Molmassenbestimmung mithilfe von Kalibrierungen ermöglichen. Andererseits sind auch *Absolut*-Methoden zu nennen, bei denen die Berechnung von Molmassen direkt aus den Messdaten erfolgt. Beispiele für *Relativ*-Methoden sind Größenausschluss-Chromatographie und Viskosimetrie, *Absolut*-Methoden sind zum Beispiel Membranosmometrie, Lichtstreuung, Röntgenkleinwinkelstreuung und Endgruppenanalyse. Umfangreiche Informationen über Polymere und Polymerisationsreaktionen finden sich in der Literatur^[7].

2.1.2 Polymerstruktur

Ein wichtiger struktureller Aspekt von Polymeren ist die Taktizität. Dadurch wird angegeben, in welcher Position beispielsweise die Phenylgruppen im Polystyrol zueinander stehen. Im Verlauf der Polymerketten können zwei solche benachbarte Gruppen (Diade) die gleiche Orientierung aufweisen (meso, m) oder entgegengesetzte Orientierungen einnehmen (racemo, r). Für drei aufeinander folgende Monomereinheiten (Triade) gilt folglich, dass alle Phenylgruppen die gleiche Orientierung haben können (mm, isotaktisch), alternierend entgegengesetzt zueinander stehen (rr, syndiotaktisch) oder ungeordnet sind (mr/rm, ataktisch). Dies ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

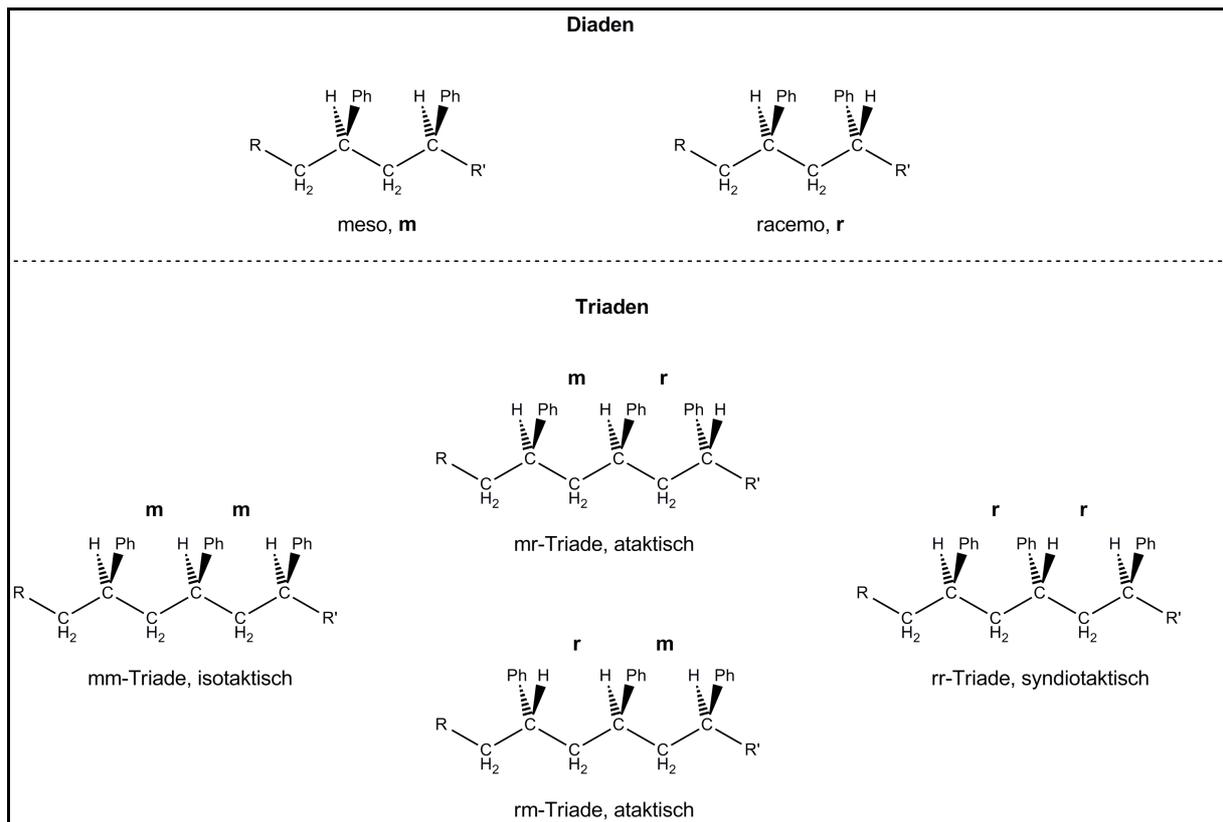


Abbildung 2.2. Diaden- und Triadenfolgen in Polystyryol.

Mit Erhöhung der Zahl betrachteter Monomereinheiten beispielsweise auf Tetraden oder Pentaden erhöht sich auch die Zahl möglicher m- und r-Abfolgen. Für die Untersuchung dieser Mikrostrukturen von Polymeren ist die NMR-Spektroskopie geeignet^[17], insbesondere die quantitative ¹³C-Detektion (siehe Abschnitt 2.2.1).

Ein anderer wichtiger Aspekt der Polymerstruktur ist durch die verwendeten Monomere gegeben. Im einfachsten Fall besteht ein Polymer nur aus einer Sorte von Monomereinheiten (A). Dann wird von einem Homopolymer $[A]_n$ gesprochen. Sind zwei Typen von Monomereinheiten (A und B) in der Kette enthalten, so liegt ein Copolymer $[A]_m-[B]_n$ vor. A und B können dabei unterschiedlich in die Copolymerkette eingebaut sein. Sie können zum Beispiel statistisch verteilt vorliegen (-ABBABAAABABB-), alternierend vorkommen (-ABABABAB-) oder in Blockstruktur angeordnet sein (-AAAA-BBBB-). Copolymere können auch aus drei oder mehr Monomersorten gebildet werden, wobei diese beispielsweise Ter- (drei Sorten), Quater- (vier Sorten) oder Quinterpolymere (fünf Sorten) genannt werden. Spezialfälle von Copolymeren sind Pfropf-Copolymere, bei denen die Polymerketten $[B]_m$ als Verzweigungen an die Polymerkette $[A]_n$ angebaut sind, und Stern-Copolymere, bei denen die Polymerketten sternförmig von einem zentralen Punkt ausgehen.

Im Vergleich zu Homopolymeren ist die Charakterisierung von Copolymeren deutlich komplizierter. Neben der Verteilung der Molmassen sind auch die Sequenzen der Monomereinheiten und die chemische Zusammensetzung als wichtige Merkmale zu berücksichtigen. Für die chemische Zusammensetzung werden dabei zwei verschiedene Verteilungen definiert^[10]. Zum Einen ist dies die Verteilung der chemischen Zusammensetzung (engl.: chemical composition distribution, CCD), welche die unterschiedliche Zusammensetzung gleichgroßer Copolymerketten aus ihren Komponenten darstellt und mittels Wechselwirkungs-Chromatographie (siehe Abschnitt 2.3.2) untersucht werden kann. Zum Anderen ist die chemische Heterogenität zu nennen, die die Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Copolymergröße beschreibt und durch Größenausschluss-Chromatographie (siehe Abschnitt 2.3.3) bestimmt werden kann^[18,19]. Die chemische Heterogenität zeigt folglich die größenabhängige Verteilung der CCD-Mittelwerte.

2.1.3 Block-Copolymere

Aufgrund der Relevanz von Block-Copolymeren für diese Arbeit sollen kurz einige synthetische Prinzipien und Anwendungsmöglichkeiten genannt werden.

Die Herstellung von Block-Copolymeren erfolgt mit sogenannten „lebenden“ Polymerisationen. Das bedeutet, dass die entsprechenden Reaktionsmechanismen keine Abbruchs- oder Übertragungsreaktionen ermöglichen, die somit das Kettenwachstum stoppen^[7]. Folglich bleibt das Kettenende eines Polymers solange aktiv, bis es durch eine absichtlich herbeigeführte Terminierung deaktiviert wird (beispielsweise durch Zugabe geeigneter Reagenzien). Häufig werden Block-Copolymere durch eine anionisch lebende Synthese hergestellt, welche erstmalig in den 1950er Jahren von Szwarc und Mitarbeitern vorgestellt wurde^[20]. Das Verfahren ist dabei sequenziell: Zunächst wird die Polymerisation der Monomersorte A initiiert. Nach Abschluss dieses Schritts liegt folglich das Homopolymer $[A]_{n-1}A^-$ vor. Das Kettenende ist anionisch und weiterhin aktiv. Für folgende Polymerisationen wird diese Spezies als Makroinitiator bezeichnet. Dieser startet die Bildung des zweiten Blocks, sobald die Monomersorte B zur Reaktionslösung hinzugegeben wird. Nach Beendigung der Synthese von Block B liegt auch hier noch ein aktives Kettenende vor, das entweder für die Bildung weiterer Blöcke genutzt oder durch Zugabe von einem Protonendonator wie Methanol deaktiviert werden kann.

Block-Copolymere bieten die Möglichkeit, die verschiedenen Eigenschaften seiner Comonomere in einem Makromolekül zu vereinen. Diese Eigenschaften können zum Beispiel die Löslichkeit und die Polarität sein. Block-Copolymere können somit eine strukturelle und morphologische Vielseitigkeit zeigen^[21,22]. Dadurch ergeben sich eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten, wie zum Beispiel als Kompatibilitäts-Unterstützung in Polymer-Mischungen, als mizellare Wirkstofftransporter, in der Nanolithographie und Nanotechnologie^[22-26].

2.2 NMR-Spektroskopie

2.2.1 Prinzip

In diesem Abschnitt sollen die Grundlagen der NMR-Spektroskopie und einige für die vorliegende Arbeit relevante Aspekte kurz dargestellt werden. Für ausführlichere Erläuterungen sei auf bestehende Literatur verwiesen^[27,28].

Die NMR-Spektroskopie ist eine leistungsfähige Methode zur Strukturaufklärung von chemischen Substanzen und ist infolge zahlreicher Neuerungen in den vergangenen Jahrzehnten zu einer Standardmethode der chemischen Analytik geworden. Dabei macht sie sich den Kernparamagnetismus vieler Atomkerne zunutze, indem diese zunächst in ein konstantes Magnetfeld B_0 eingebracht und anschließend durch ein magnetisches Wechselfeld B_1 beeinflusst werden. Die Methode ist für solche Atomkerne anwendbar, die einen Eigendrehimpuls (Kerndrehimpuls, Kernspin, \vec{p}) und somit ein permanentes magnetisches Dipolmoment $\vec{\mu}$ innehaben:

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{p} \quad (2.04)$$

$$|p| = \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (2.05)$$

(γ = gyromagnetisches Verhältnis, I = Kernspinquantenzahl, h = Plancksches Wirkungsquantum)

Somit muss $I > 0$ sein, was für die Mehrzahl der Atomkerne zutreffend ist. Wirkt auf diese Kerne ein konstantes Magnetfeld B_0 ein, so richten sich die Kerne aus. Die Anzahl möglicher Orientierungen beträgt $2 \cdot I + 1$. Bei Betrachtung von $I = 1/2$ ergeben sich also zwei Orientierungen in Relation zu B_0 (Richtungsquantelung), und zwar parallel (β , $m = 1/2$) und antiparallel (α , $m = -1/2$) (m = magnetische Spinquantenzahl). Da diese Möglichkeiten

energetisch nicht gleichwertig sind (Zeeman-Niveaus), existiert ein Besetzungsunterschied zwischen diesen, der durch eine Boltzmannverteilung beschrieben wird:

$$\frac{N_{\beta}}{N_{\alpha}} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}} \quad (2.06)$$

(N = Besetzungszahlen für β und α , ΔE = Energiedifferenz zwischen β und α , k_B = Boltzmannkonstante, T = Temperatur)

Durch diesen Besetzungsunterschied liegt die letztlich messrelevante makroskopische Magnetisierung vor.

Die im Magnetfeld ausgerichteten Kerne rotieren um die Magnetfeldachse mit einer ihnen eigenen Frequenz (Präzessionsfrequenz, Larmorfrequenz, ω_0):

$$\omega_0 = -\gamma \cdot B_0 \quad (2.07)$$

Durch ein orthogonal zu B_0 angelegtes magnetisches Wechselfeld B_1 mit der Resonanzfrequenz ω_1 werden die Kerne aus ihrer Orientierung ausgelenkt, wenn $\omega_1 = \omega_0$ gilt. Durch geeignete Auslenkung induzieren die Kerne in einer zur Detektion vorgesehenen Spule eine Spannung, die als Signal der freien Induktion aufgezeichnet wird. Die Auslenkung aus der Ausgangsorientierung kann durch eine Gradzahl beschrieben werden. Unter Zuhilfenahme eines dreidimensionalen kartesischen Koordinatensystems zur Veranschaulichung überträgt eine 90°-Auslenkung die Magnetisierung von der z-Achse (Magnetfeldachse) in die x-y-Ebene, in deren Peripherie die Detektionsspulen untergebracht sind. Das resultierende Signal fällt mit der Zeit exponentiell ab und wird als FID bezeichnet (engl.: free induction decay); auf den Grund für das Abfallen wird in Abschnitt 2.2.2 eingegangen. Die im FID kodierten chemisch unterschiedlichen Umgebungen der Moleküle werden durch Fourier-Transformationen schließlich in frequenzabhängige Spektren umgewandelt. Durch Akkumulieren (mehrfaches Anlegen von B_1 und Signalaufzeichnung) kann das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis (engl.: signal to noise, S/N) verbessert werden.

Die von einer gemessenen Kernsorte (zum Beispiel Protonen, ^1H) aufgezeichneten Spannungen im FID sind nicht zwangsläufig gleich. Dies hängt damit zusammen, dass die Kerne umkreisende Elektronen einen abschirmenden Effekt in Bezug auf das Magnetfeld B_0 ausüben. Somit wirkt auf einen Kern stattdessen ein effektives Magnetfeld ein:

$$B_{\text{eff}} = B_0 \cdot (1 - \sigma) \quad (2.08)$$

(σ = Abschirmungskonstante)

Da in einem Molekül die Elektronendichte sehr unterschiedlich verteilt sein kann, kann jeder gemessene Kern durch eine eigene Frequenz charakterisiert werden. Die chemische Umgebung eines Kerns n hat somit Einfluss auf die Signallage im Spektrum, die chemische Verschiebung (δ) genannt wird. Zweckmäßig wird diese nicht als Frequenz ν_n angegeben, sondern in Bezug zu einer Referenzfrequenz ν_{ref} und der Beobachtungsfrequenz ν_o gesetzt:

$$\delta_n = \frac{\nu_n - \nu_{\text{ref}}}{\nu_o} \quad (2.09)$$

Dies ermöglicht die Vergleichbarkeit der Signallagen unabhängig von der Stärke des Magnetfeldes B_0 . δ wird in ppm (engl.: parts per million) angegeben. ν_{ref} wird in der Regel durch eine per Konvention definierte Referenzsubstanz festgelegt.

Grundsätzlich kann eine Probe mittels NMR-Spektroskopie unabhängig von ihrem Aggregatzustand untersucht werden. In der chemischen Analytik werden meist Messungen von Flüssigkeiten und in ihnen gelösten Substanzen durchgeführt. Üblicherweise werden die Substanzen in deuterierten Lösungsmitteln gelöst und in ein Messröhrchen überführt. Die Verwendung deuterierter Lösungsmittel dient hauptsächlich dazu, durch Beobachtung der entsprechenden ^2H -Frequenz während der eigentlichen Messung die Drift des Magnetfeldes beobachten und ausgleichen zu können („Lock“).

Die am Häufigsten zur Analytik gemessenen Kernsorten sind ^1H und ^{13}C (^{12}C ist nicht NMR-aktiv), für biochemische Fragestellungen um ^{15}N und bei anorganischen Substanzen um eine Reihe von Metall- und Nichtmetallkernen ergänzt. Insbesondere ^1H -Messungen eignen sich für eine Vielzahl von Proben, weil Protonen eine hohe NMR-spektroskopische Empfindlichkeit aufweisen, ihre natürliche Häufigkeit in Bezug auf die Wasserstoff-Isotopenverteilung nahezu 100 % ist und zudem in den meisten untersuchten Molekülen vorkommen. Für eine übliche Messung wird zunächst das elektromagnetische Wechselfeld (Puls) angelegt, gefolgt von einem zur Signalaufnahme vorgesehenen Zeitraum. Abschließend wird eine Wartezeit eingerichtet, innerhalb derer die ausgelenkten Kerne in ihre Ausgangsorientierung zurückkehren (näheres dazu folgt in Abschnitt 2.2.2a). Dies kann beliebig oft wiederholt werden (Akkumulation), sodass Spektren mit gutem S/N erhalten werden. Aus den Spektren können durch geeignete Interpretation der chemischen Verschiebungen, eventuell vorhandener Kopplungsmuster (Aufspaltung der Signale in definierte Multipletts durch benachbarte NMR-aktive Kerne) und den Flächenintegralen der Signale Informationen über die chemische Struktur der Probe erhalten werden. Die Integration von Signalen ist möglich, weil bei korrekter Auswahl der Messparameter

quantitativ auswertbare Spektren erhalten werden. Die Verwendung deuterierter Lösungsmittel (s. o.) führt in der ^1H -NMR zum positiven Nebeneffekt, dass die Spektren frei von Lösungsmittelsignalen sind.

Die beschriebene Messabfolge (Pulssequenz) kann grundsätzlich auch für andere Kernsorten gewählt werden; jedoch ist dies nicht immer sinnvoll. So finden sich beispielsweise in ^{13}C -Spektren organischer Substanzen komplizierte Signalmuster (Multipletts), die durch heteronukleare Kopplungen mit benachbarten ^1H -Kernen hervorgerufen werden. Diese können die Interpretation eines solchen Spektrums negativ beeinflussen. Die Problematik liegt jedoch noch an einer anderen Stelle: ^{13}C ist ein unempfindliches Isotop mit geringer natürlicher Häufigkeit. Folglich müssen mehr Akkumulationen erfolgen, um geeignete Spektren zu erhalten. Durch Kopplungen werden die Signalintensitäten jedoch auf die Multipletts verteilt. Um diesen Problemen zu begegnen kann die oben beschriebene Pulssequenz erweitert werden, indem während der Aufnahmezeit Protonenkopplung erfolgt. Die Kopplungsmuster verschwinden dadurch aus den ^{13}C -Spektren, sodass Singulets erhalten werden. Das beschriebene Experiment wird „inverse gated decoupling“ genannt. Wird die Entkopplungssequenz auch während der Wartezeit eingestrahlt (Breitband-Entkopplung), so werden die ^{13}C -Signale durch den sogenannten „Kern-Overhauser-Effekt“ (engl.: nuclear Overhauser enhancement, NOE) intensiver; das erhaltene Spektrum ist jedoch nicht mehr quantitativ. Als dritte Alternative ist noch die Pulssequenz „gated decoupling“ zu nennen, bei der nur während der Wartezeit entkoppelt wird. Die Signalintensitäten werden folglich erhöht und die Kopplungsmuster bleiben erhalten.

Heutzutage existiert eine Vielzahl möglicher Experimente, auf die hier nicht näher eingegangen wird. Erwähnenswert sind noch 2D-NMR-Messungen, die beispielsweise Signale von miteinander koppelnden Kernen miteinander in Verbindung bringen können. Derartige Messungen können folglich die Effizienz der Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie signifikant erhöhen.

2.2.2 Relaxation

a) Longitudinale Relaxation

Die longitudinale Relaxation (Spin-Gitter-, T_1 -Relaxation) beschreibt die Magnetisierung (Ausrichtung) der Kerne in Magnetfeldrichtung (z-Achse). Dies betrifft sowohl den Vorgang,

dass die Kernspins sich erstmalig unter Einfluss des B_0 -Feldes ausrichten, als auch den Fall, dass sie sich nach einer Auslenkung reorientieren. In beiden Fällen findet eine Änderung der Besetzungszahlen der Zeeman-Niveaus der Spins statt, indem diese durch Austausch mit Energiefreiheitsgraden (zum Beispiel Schwingungs-, Translations- und Rotations-Freiheitsgrade) Energie aufnehmen oder abgeben. In Abhängigkeit von der Zeit t verläuft die T_1 -Relaxation nach einer exponentiellen Gesetzmäßigkeit:

$$M_z(t) = M_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \quad (2.10)$$

($M_z(t)$ = Magnetisierung zum Zeitpunkt t , M_0 = maximale Magnetisierung in (Magnetfeld-) z-Richtung, T_1 = T_1 -Relaxationskonstante)

Mithilfe der Kenntnisse über die T_1 -Relaxation der zu untersuchenden Probe kann die Wartezeit zwischen Signalaufnahme und neuer Auslenkung (s. o.) so angepasst werden, dass alle Kernspins ihre Ausgangsmagnetisierung M_0 zurückerhalten können. Es muss dabei bedacht werden, dass beispielsweise jedes ausgelenkte Proton in einer Probe eine andere T_1 -Relaxationskonstante haben kann. Folglich muss die Wartezeit auf die am langsamsten relaxierende Spezies angepasst werden. Durch einen zu kurz gewählten Zeitraum können ansonsten quantitative Spektren nicht mehr gewährleistet werden. Als eine Faustregel kann gelten, dass nach einer Auslenkung ein Zeitraum von $t = 5 \cdot T_1$ liegen sollte, sodass folgt:

$$M_z(5 \cdot T_1) = M_0 \cdot 0,993 \quad (2.11)$$

Die Bestimmung von T_1 -Relaxationskonstanten erfolgt in der Regel mithilfe eines „inversion-recovery“-Experimentes. Dabei werden die Kernspins zunächst mit einem 180° -Puls invertiert (aus der +z- in die -z-Richtung gelenkt). Im Anschluss daran liegt eine variable Zeit t_v , innerhalb derer die Kernspins in Richtung +z zurückkehren können. Nach t_v folgt ein 90° -Puls und der aktuelle Magnetisierungszustand wird in der x-y-Ebene detektiert. Die Durchführung dieser Messung für verschiedene t_v erzeugt eine Reihe von NMR-Spektren. Für jedes Proton in der Probe kann dann eine Abhängigkeit der Signalintensität (als Bezugsgröße für die entsprechende Magnetisierung) von t_v beobachtet werden. Die sich ergebenden Datenpunkte können mithilfe der Funktion 2.12 angepasst werden, um die T_1 -Relaxationskonstanten zu ermitteln:

$$M_z(t_v) = M_0 \cdot \left(1 - 2 \cdot e^{-\frac{t_v}{T_1}} \right) \quad (2.12)$$

a) -Transversale Relaxation

Mit der transversalen Relaxation (Spin-Spin-, T_2 -Relaxation) wird der Zeitverlauf der x-y-Komponente der Magnetisierung beschrieben (transversale Magnetisierung, M_{xy}). Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, rotieren im Magnetfeld ausgerichtete Kernspins um die z-Achse und haben somit neben der z- auch eine x-y-Komponente. Makroskopisch gesehen ist die transversale Magnetisierung gleichmäßig in der x-y-Ebene verteilt, sodass hier gilt: $M_{xy} = 0$. Nach einer Störung des Systems der Kernspins beispielsweise durch eine 90° -Auslenkung wie oben beschrieben befindet sich die Magnetisierung in der x-y-Ebene in Phase. Die Gleichverteilung ist aufgehoben, folglich ist $M_{xy} \neq 0$. Im Anschluss an die Auslenkung verteilt sich die transversale Magnetisierung wieder auf der x-y-Ebene. Unter der Voraussetzung eines homogenen B_0 -Feldes ist diese Art der Relaxation durch Wechselwirkungen der Spins hervorgerufen: Diese bewirken, dass das auf einen Spin einwirkende lokale Magnetfeld von B_0 abweichen kann, wodurch gemäß Gleichung 2.07 die Larmorfrequenz beeinflusst wird. Die somit verschiedenen Präzessionsgeschwindigkeiten der Spins führt zur Verteilung von M_{xy} . Dieser Vorgang wird durch die T_2 -Relaxation beschrieben. T_2 -Relaxationskonstanten können mit Spin-Echo-Experimenten bestimmt werden^[29,30].

Die T_2 -Relaxation ist verantwortlich für den Abfall des Signals der freien Induktion. Eine kurze T_2 -Zeit bedeutet einen raschen Abfall des FID, woraus in den Spektren breite Signale resultieren:

$$\Delta\nu_{0,5} = \frac{1}{\pi \cdot T_2} \quad (2.13)$$

($\Delta\nu_{0,5}$ = Breite eines NMR-Signals auf halber Signalhöhe (Halbwertsbreite))

2.2.3 Lösungsmittelunterdrückung

In Abschnitt 2.2.1 wurde beschrieben, dass in der NMR-Spektroskopie deuterierte Lösungsmittel bevorzugt eingesetzt werden, um auf die Magnetfelddrift reagieren zu können. Jedoch sind deuterierte Medien bei einigen Anwendungen nicht vorteilhaft. So kann beispielsweise ein Austausch von Protonen eines Biomoleküls mit den Deuteronen aus dem Lösungsmittel stattfinden, wodurch die gewünschten Informationen (beispielsweise über die räumliche Struktur in Lösung) verfälscht werden können. Auch für die *online*-Kopplung von chromatographischen Verfahren mit der NMR-Spektroskopie sind deuterierte Lösungsmittel häufig unvorteilhaft. Dies ist insbesondere auf die hierbei nötigen großen

Lösungsmittelmengen zurückzuführen, die im Falle deuterierter Medien zu hohen Kosten führen können.

Die Nutzung protonierter Lösungsmittel in der ^1H -NMR-Spektroskopie resultiert in Lösungsmittelsignalen, die in ihren Intensitäten die Signale der in viel geringeren Mengen vorkommenden Proben um ein vielfaches übersteigen. Um diesem Nachteil entgegenzutreten, wurden mehrere Verfahren (Pulssequenzen) zur Unterdrückung der Lösungsmittelsignale entwickelt. Einige werden hier kurz vorgestellt:

I) Vorsättigung^[31,32]

Die Vorsättigung der Lösungsmittelfrequenz (engl.: *presaturation*, PRESAT) wird durch einen schwachen Puls im Vorfeld des eigentlichen Messpulses bewirkt, indem dieser für die entsprechenden Spins den Besetzungsunterschied zwischen den Zeeman-Niveaus aufhebt.

II) WATERGATE^[33]

Die WATERGATE-Sequenz (engl.: *water suppression by gradient-tailored excitation*) unterdrückt die Lösungsmittelfrequenz, indem die zugehörige transversale Magnetisierungskomponente M_{xy} vor der Spektrenaufnahme zu Null gebracht wird. Nach dem 90° -Auslenkungspuls dephasiert ein Gradientenpuls die kohärenten Spins. Die Spins werden infolge mit einem 180° -Puls invertiert, sobald gilt: $M_{xy}(\text{Lösungsmittel}) = 0$. Ein zweiter Gradientenpuls rephasiert die übrigen Spins und die Aufnahme des Spektrums beginnt.

III) WET^[34,35]

In der WET-Sequenz (engl.: *water suppression enhanced through T_1 effects*) werden vier frequenzselektive Pulse eingesetzt, denen jeweils ein dephasierender Gradientenpuls folgt. So wird die longitudinale Magnetisierungskomponente der Lösungsmittelspins vor dem eigentlichen Messpuls aufgehoben. Für eine optimale Unterdrückung sind die frequenzselektiven Pulse dabei auf voneinander verschiedene Pulswinkel festgelegt und die Gradientenpulse stehen in einem bestimmten Verhältnis ihrer Gradientenstärken zueinander.

2.2.4 Quantifizierung

NMR-Spektroskopie ist eine quantitative Methode, weil die Flächen der NMR-Signale in den Spektren direkt proportional zu den Mengen der entsprechenden Spins in der Messzelle sind.

Die Messdaten werden dabei in Relation zu einer bestimmten Größe gesetzt. Dies kann eine bekannte Anzahl von Kernen sein, die zum gleichen Strukturelement gehören und daher ein bestimmtes Signal hervorrufen; so würde beispielsweise dem ^1H -NMR-Signal einer Methyl-Gruppe der Wert „3“ zugeordnet, welcher die zugehörigen drei Protonen repräsentieren soll. Diese Art der Relation ist für die Bestimmung der Struktur eines Moleküls bedeutend. Ein weiterer Bezugspunkt ist die Summe der Flächen verschiedener Signale. Daraus kann berechnet werden, in welchem Stoffmengen- bzw. Konzentrationsverhältnis diese Elemente zueinander stehen. Dies dient zum Beispiel der Untersuchung von Stoffgemischen. Aus NMR-Spektren kann folglich nur auf eine relative Quantität geschlossen werden.

Die absolute Quantifizierung einer Substanz hinsichtlich der zugehörigen Stoffmenge, Konzentration oder Masse in der Messzelle ist am Besten auf indirektem Weg zu erreichen, indem mit einem Referenzsignal bekannter Quantität gearbeitet wird. Dieses kann zum Beispiel durch eine weitere Substanz in der Messlösung hervorgerufen werden, deren Konzentration genau bekannt ist. Für einen solchen internen Standard gelten folgende Bedingungen: Er muss im gleichen Lösungsmittel wie der zu analysierende Stoff gelöst werden können, darf in dessen Gegenwart jedoch keine Reaktion hervorrufen und muss eine andere Signallage im NMR-Spektrum aufweisen^[36]. Infolge dieser Limitierungen ist die Verwendung einer Referenz-Substanz keine generelle Methode zur absoluten Quantifizierung. Eine alternative indirekte Referenzierung ist durch die ERETICTM-Methode gegeben (engl.: *electronic reference to access in vivo concentrations*)^[15,16]. Dabei wird auf elektronischem Wege ein künstliches Signal im Spektrum erzeugt, das mit einer Substanz bekannter Konzentration kalibriert werden und in folgenden Messungen zur Quantifizierung dienen kann. Das künstliche Signal resultiert aus der Detektion eines pseudo-FID. Dieses wird durch die Multiplikation einer Sinus-Schwingung auf der Beobachtungsfrequenz mit einer exponentiell abfallenden Schwingung gebildet. Das Sinus-Signal wird dabei auf einem Kanal des Spektrometers generiert, das für die eigentliche Messung nicht verwendet wird. Die entsprechende Spule im Probenkopf überträgt dann das ERETICTM-Signal, das von der beobachtenden Spule erkannt wird. Der Vorteil der Methode besteht darin, dass Frequenz, Stärke, Phase und Breite des künstlichen Signals beeinflussbar sind, sodass dieses für die Quantifizierungsmessung optimal eingesetzt werden kann. Die für eine Referenz-Substanz geltenden Einschränkungen sind damit obsolet.

Durch die experimentellen Vorteile und die hohe Präzision von ERETICTM bei der Bestimmung von Absolut-Konzentrationen^[16] hat die Methode vielseitige Verwendung gefunden. So sind Arbeiten aus der Beobachtung von Metaboliten^[15,37-41], der Untersuchung

von Reaktionskinetik^[42,43] und der Quantifizierung von Wasserstoff-Isotopen^[44-47] bekannt. Weiterhin wurde ERETIC™ in die 2-dimensionale NMR^[48], Diffusions-NMR^[49,50], die Festkörper-NMR^[51,52], die bildgebende NMR^[53] und die Fluss-NMR^[43] implementiert. In der zuletzt Publikation wird die quantitative Fluss-NMR zur Untersuchung einer Reaktionskinetik eingesetzt. Neue technische Entwicklungen auf Basis von ERETIC™ bestätigen und erweitern das Prinzip der künstlichen Referenz^[36,54,55].

2.3 Chromatographie

2.3.1 Grundlagen

Chromatographische Verfahren werden in der Chemie häufig verwendet. Sie dienen dabei zur Aufreinigung und Charakterisierung von Proben und Probenmischungen.

Grundsätzlich besteht ein chromatographisches System aus einer mobilen Phase und einer stationären Phase. Die mobile Phase ist ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, in dem die Probe gelöst wird. Diese wird dann durch eine sogenannte Säule geleitet, in der die für die Trennung verantwortliche stationäre Phase untergebracht ist. Um die chromatographisch getrennten Fraktionen der Probe sichtbar zu machen, ist die Verwendung von Detektoren erforderlich. Üblich sind UV- und Brechungsindex-Detektoren (engl. refractive index, RI). Weiterhin sind auch Viskosimeter und Lichtstreuungsdetektoren im Einsatz. Seltener wird die NMR-Spektroskopie als direkte Detektionsmethode genutzt. Die charakteristische Kenngröße einer chromatographischen Fraktion ist das Retentionsvolumen $V_{\text{Retention}}$, bei dem diese durch den Detektor identifiziert wird. Durch die Fließgeschwindigkeit F der mobilen Phase kann das Retentionsvolumen auch als Retentionszeit $t_{\text{Retention}}$ angegeben werden:

$$t_{\text{Retention}} = \frac{V_{\text{Retention}}}{F} \quad (2.14)$$

Für die chromatographische Trennung einer bestimmten Probe ist deren Verteilung auf die mobile und die stationäre Phase maßgeblich. Diese Verteilung wird durch den Verteilungskoeffizienten K_d beschrieben, der definiert ist als Quotient aus den in der stationären und in der mobilen Phase befindlichen Probenkonzentrationen. Eine physikalische Beschreibung erfolgt durch die Änderung der freien Energie ΔG der Probe durch den Übergang von der stationären in die mobile Phase:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(K_d) = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.15a)$$

$$\Leftrightarrow K_d = e^{-\frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{R \cdot T}} \quad (2.15b)$$

(R = universelle Gaskonstante, T = Temperatur, ΔH = Änderung der Enthalpie, ΔS = Änderung der Entropie)

Aus Gleichung 2.15a geht hervor, dass eine chromatographische Trennung durch enthalpische und entropische Einflüsse gesteuert werden kann. Somit ergeben sich verschiedene chromatographische Modi, auf die in den folgenden Abschnitten eingegangen wird. Im Kontext zum Thema der vorliegenden Arbeit werden die chromatographischen Methoden dabei in Bezug auf die Trennung von Polymeren erläutert. Das Verhalten von Polymeren in den verschiedenen Verfahren ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

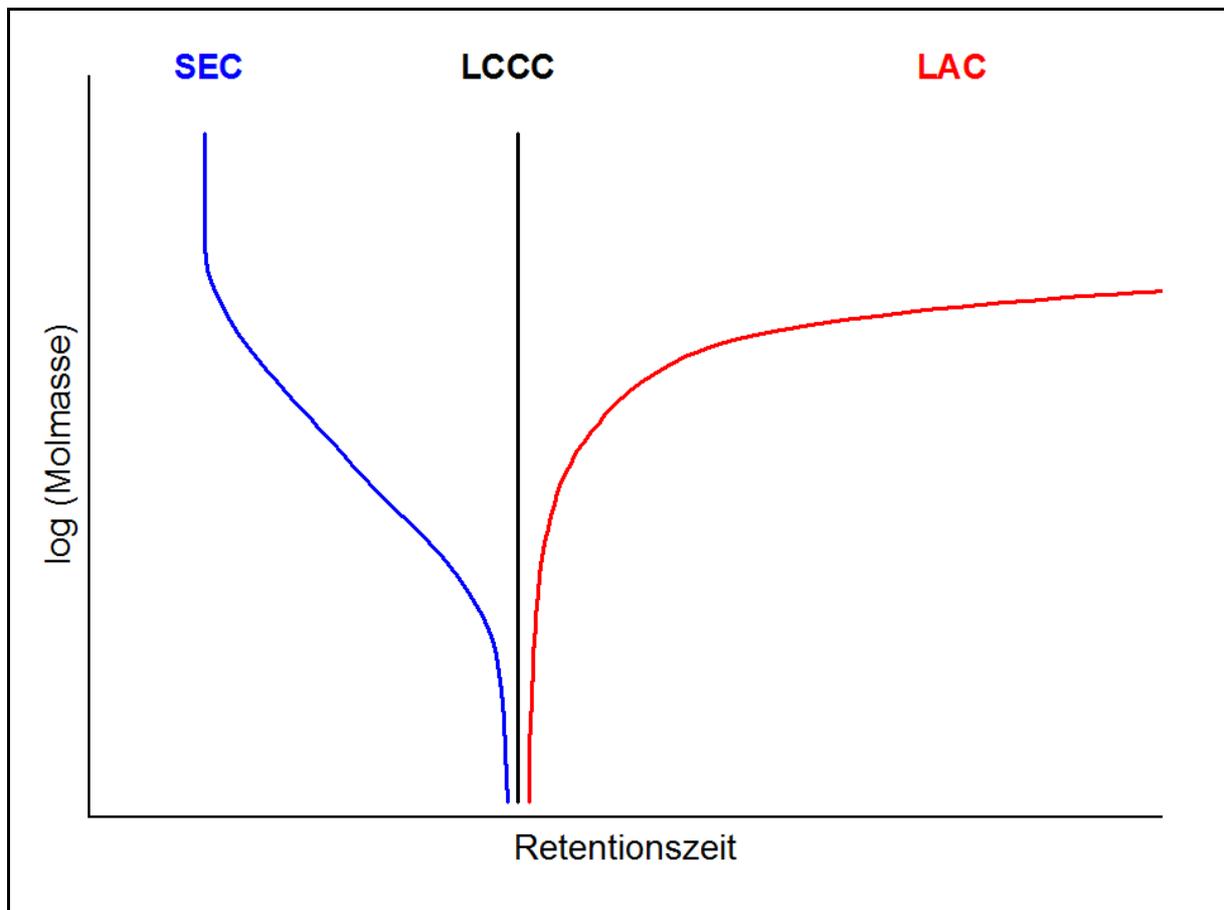


Abbildung 2.3. Elutionsverhalten von Makromolekülen für verschiedene chromatographische Verfahren; SEC = Größenausschluss-Chromatographie, LAC = Wechselwirkungs-Chromatographie, LCCC = Chromatographie unter kritischen Bedingungen.

2.3.2 Wechselwirkungs-Chromatographie

Die Wechselwirkungs-Chromatographie (auch Adsorptions-Chromatographie, engl.: liquid adsorption chromatography, LAC) basiert im Idealfall ausschließlich auf enthalpischen Einflüssen, während die entropischen Einflüsse keine Rolle spielen ($\Delta S = 0$). Somit folgt aus den Gleichungen 2.15a und 2.15b:

$$\Delta G = \Delta H \quad (2.16a)$$

$$K_{\text{LAC}} = e^{\frac{\Delta H}{R \cdot T}} \quad (2.16b)$$

In realer LAC wird in der Regel jedoch auch eine entropische Komponente berücksichtigt^[8].

Für die Trennung von Polymeren mittels LAC gilt, dass Polymerstränge umso stärker an der stationären Phase adsorbieren, je länger sie sind. Folglich eluieren Polymere mit steigenden Molmassen zu späteren Retentionszeiten^[8]. Dies kann soweit führen, dass ein Polymer nachhaltig auf der Säule adsorbiert. Um die Desorption zu begünstigen, kann die Zusammensetzung der mobilen Phase während der Chromatographie verändert werden (Gradienten-Elution anstelle einer isokratischen Elution)^[8]. Komplizierter wird die Wahl der mobilen Phase und Elutionsform bei Copolymeren, bei denen nicht nur die Kettenlängen, sondern auch die Adsorptions- und Löslichkeitseigenschaften mehrerer Komponenten berücksichtigt werden müssen^[8].

Anwendungsbeispiele für LAC an Makromolekülen^[56] sind die Trennung von Oligomeren nach Kettenlängen und Taktizitäten^[8] und die Charakterisierung von statistischen^[57-63], Block-^[63,64] und Pfropf-Copolymeren^[65] hinsichtlich ihrer Zusammensetzungen.

2.3.3 Größenausschluss-Chromatographie

Bei der Größenausschluss-Chromatographie (engl.: size exclusion chromatography, SEC) spielen im Idealfall enthalpische Einflüsse keine Rolle ($\Delta H = 0$), sodass die Trennung nur durch die Entropie gesteuert ist. Aus den Gleichungen 2.15a und 2.15b folgt daher:

$$\Delta G = -T \cdot \Delta S \quad (2.17a)$$

$$K_{\text{SEC}} = e^{\frac{\Delta S}{R}} \quad (2.17b)$$

Die chromatographische Trennung erfolgt in Abhängigkeit von den hydrodynamischen Volumina der in der mobilen Phase gelösten Polymere. In einer SEC-Säule wird als stationäre Phase ein gequollenes Gel mit einer definierten Porosität verwendet. Polymere mit kleinen hydrodynamischen Volumina sind in der Lage, in die Poren zu diffundieren, während solche mit großen hydrodynamischen Volumina dies nicht vermögen. Letztere benötigen daher weniger Zeit um die Säule wieder zu verlassen. Dies ist in Abbildung 2.4 skizziert.

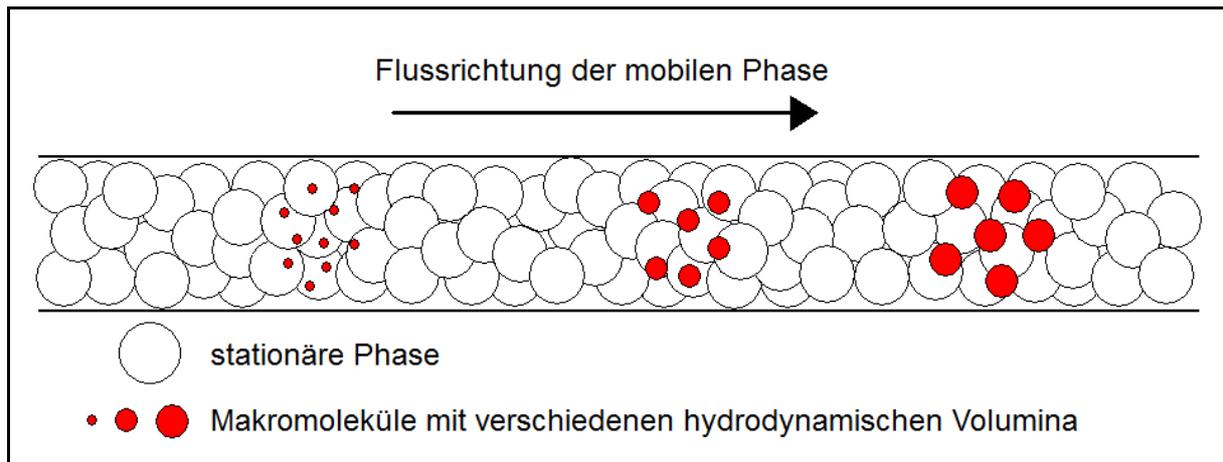


Abbildung 2.4. SEC-Trennung von Makromolekülen.

Die Größenausschluss-Chromatographie ist die wichtigste Methode in der Polymeranalytik zur Bestimmung der Molmassenverteilung und der mittleren Molmassen M_n und M_w ^[8] (siehe Abschnitt 2.1.1). Dabei wird das chromatographische System zunächst mit einer Reihe von definierten Polymerstandards unterschiedlicher Molmassen kalibriert, sodass den Retentionszeiten bzw. Retentionsvolumina die Molmassen M_i zugeordnet werden können. Durch die Verwendung einer solchen Kalibrierung (externe Referenz in Bezug auf die Probe) ist die SEC eine *Relativ*-Methode. Auf konventionellen SEC-Säulen zeigen die resultierenden Kalibrierkurven polynomisches Verhalten und werden häufig mit Polynomen dritter Ordnung beschrieben. Die Kalibrierung wird am Besten mit Polymeren durchgeführt, die dem zu untersuchenden Polymertyp entsprechen (zum Beispiel PS-Standards für PS-Proben, PI-Standards für PI-Proben, PMMA-Standards für PMMA-Proben, usw.). Solche Polymerstandards sollten sehr gut charakterisiert sein und idealerweise eine geringe Polydispersität aufweisen. Sind den Proben entsprechende Standards nicht verfügbar, werden Molmassen stattdessen häufig auf Basis von PS-Kalibrierungen bestimmt, weil entsprechende Standards eine hohe Verfügbarkeit haben.

Ausgehend von der Kalibrierung und dem Detektorsignal werden schließlich die mittleren Molmassen M_n und M_w berechnet. Für einen mengensensitiven Detektor gilt:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n (N_i \cdot M_i)}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (2.18a)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n (N_i \cdot M_i^2)}{\sum_{i=1}^n (N_i \cdot M_i)} \quad (2.18b)$$

(N_i = Anzahl der Polymerketten im Retentionsvolumen-Element i)

Bei Verwendung eines massensensitiven Detektors (zum Beispiel UV-, RI- oder NMR-Detektor) müssen folgende Formeln verwendet werden:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n I_i}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{I_i}{M_i} \right)} \quad (2.19a)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n I_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^n I_i} \quad (2.19b)$$

(I_i = Intensität des Detektorsignals im Retentionsvolumen-Element i)

Aus M_n und M_w kann dann die Polydispersität (PDI) eines Polymers bestimmt werden, die ein Maß für die Breite der Molmassenverteilung ist (siehe Gleichung 2.03).

Die Molmassenverteilung korreliert einen SEC-Peak mit den zugehörigen Molmassen; die Retentionsvolumenachse eines Chromatogramms wird folglich durch eine Molmassenachse ersetzt. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Detektion zwar linear mit der Retentionszeit bzw. dem Retentionsvolumen erfolgt, die Molmassenabhängigkeit dabei jedoch in der Regel nicht linear verläuft^[66] (vergleiche Abbildung 2.3). Aus diesem Grund werden die Messwerte h_i mit der Steigung σ_i der Kalibrierfunktion $\lg M_i$ korrigiert und die differentielle Molmassenverteilung $w(\lg M_i)$ ergibt sich wie folgt^[66,67]:

$$w(\lg M_i) = - \frac{h_i}{\sigma_i \cdot \sum_{i=1}^n h_i} \quad (2.20a)$$

mit $\sigma_i = \frac{d \lg M_i}{d V_i}$ (2.20b)

(i = Retentionsvolumen-Element, V_i = Retentionsvolumen des Elements i)

Komplizierter wird die Molmassenbestimmung bei Copolymeren. Hierbei muss die chemische Heterogenität (siehe Abschnitt 2.1.2) berücksichtigt werden. Die üblicherweise in der SEC verwendeten Detektoren vermögen jedoch nicht zwischen unterschiedlichen Polymertypen zu unterscheiden und liefern ein Signal, zu dem alle beteiligten Komponenten unterschiedliche Beiträge leisten. Diese sind in der Regel jedoch nicht der chemischen Zusammensetzung der Probe entsprechend. Runyon und Mitarbeiter schlugen in dem Zusammenhang die Verwendung mehrerer in Reihe geschalteter Detektoren vor („multiple detection“)^[9]. Diese können durch konzentrationsabhängige Messungen aller beteiligten Polymertypen dahingehend kalibriert werden, dass bestimmten Signalhöhen der Detektoren bestimmte Polymermengen zugeordnet werden können. Infolge dessen kann die Zusammensetzung der Probe in Abhängigkeit vom Retentionsvolumen bestimmt werden. Für ein AB-Block-Copolymer kann dann aus den Homopolymer-Kalibrierungen und der Zusammensetzung eine Molmassen-Funktion für die Copolymer-Probe berechnet werden^[9]:

$$\lg(M_{\text{Copolymer},i}) = w_{A,i} \cdot \lg(M_{A,i}) + w_{B,i} \cdot \lg(M_{B,i}) \quad (2.21)$$

(M = Molmassenfunktionen, w = Massenanteile, i = Retentionsvolumen-Element)

Für Gleichung 2.21 gilt die Näherung, dass das hydrodynamische Volumen des Copolymers die Summe aus den hydrodynamischen Volumina von Homopolymeren ist, welche die gleichen Längen besitzen wie die jeweiligen Blöcke des Copolymers^[9]. Dies bedeutet physikalisch, dass Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten des Copolymers vernachlässigt werden können^[68].

Ausführliche Beschreibungen der Größenausschluss-Chromatographie unter theoretischen und praktischen Aspekten können der bestehenden Literatur entnommen werden^[8,10,66,69,70].

2.3.4 Chromatographie unter kritischen Bedingungen

Wie in Abbildung 2.3 dargestellt ist, existiert ein Übergang zwischen SEC und LAC. Dieser ist durch die sogenannte Chromatographie unter kritischen Bedingungen gegeben (engl.: liquid chromatography at critical conditions, LCCC). In diesem Zustand ist eine Änderung der freien Energie nicht gegeben ($\Delta G = 0$). Aus den Gleichungen 2.15a und 2.15b folgt:

$$\Delta H = T \cdot \Delta S \quad (2.22a)$$

$$K_d = 1 \quad (2.22b)$$

Somit heben sich enthalpische und entropische Einflüsse gegenseitig auf. Für die Chromatographie von Makromolekülen folgt, dass Polymere gleichen Typs unabhängig von ihrer Molmasse zum gleichen Zeitpunkt eluieren. Kritische Bedingungen für ein gegebenes Polymersystem und eine gegebene stationäre Phase können durch Variation der mobilen Phase und der Temperatur gefunden werden^[8]. Eine ausführliche Auflistung für verschiedene Kombinationen von Polymersystemen, stationären und mobilen Phasen und Temperaturen ist in der Literatur gegeben^[71].

Die gefundenen kritischen Bedingungen sind in der Regel für ein Polymersystem spezifisch. Das bedeutet, dass Polymere, die sich in ihrer Art oder durch chemische Heterogenität von den kritisch eluierenden unterscheiden, bei den gleichen Bedingungen entweder im LAC- oder im SEC-Modus befindlich sind. Der analytische Nutzen dieser Methodik lässt sich somit auf drei Anwendungsgebiete aufteilen:

I) Trennen von Polymermischungen

Ist die zu untersuchende Probe eine Mischung aus verschiedenen Polymersorten, so ist deren chromatographische Charakterisierung mittels LAC oder SEC alleine in der Regel nicht zielführend. Werden jedoch kritische Bedingungen für eine der Mischungskomponenten eingesetzt, so können andere Komponenten durch SEC- oder LAC-Elution abgetrennt werden. Diese Strategie wurde an verschiedenen Mischungen demonstriert^[8,72-81].

II) Untersuchung von Funktionalitäten

Je nach Art der Polymerisation können Produkte mit unterschiedlichen Endgruppen gebildet werden. Daher ist es sinnvoll, Kenntnisse über diese zu gewinnen. Kritische Chromatographie kann dabei eine wichtige Rolle spielen: Wenn für die eigentliche Polymerkette kritische Bedingungen vorherrschen, kann eine chromatographische Trennung in Abhängigkeit von Art und Anzahl der Endgruppen erfolgen. Untersuchungen dieser Art sind für eine Reihe von Polymersystemen durchgeführt worden^[82-94].

III) Charakterisierung von Block-Copolymeren

Für Block-Copolymere können Bedingungen gefunden werden, bei denen ein Block kritisch eluiert. Dieser kann dann als chromatographisch „unsichtbar“ angesehen werden^[8]. Die Elution der Probe wird somit idealerweise nur durch den anderen Block bestimmt, der dadurch gezielt charakterisiert werden kann. Dabei kann dieser sich entweder im LAC-Modus (LCCC-LAC)^[84,88,91,95,96] oder im SEC-Modus

(LCCC-SEC)^[8,91,97-105] befinden. Bei LCCC-SEC bietet sich an, für den im SEC-Modus eluierenden Block eine Molmassenbestimmung durchzuführen.

Die Methode wurde auch für Pfropf-^[106-108] und Stern-Copolymere^[109-111] verwendet.

2.4 HPLC-NMR-Kopplung

2.4.1 Grundlagen der Fluss-NMR

Bei der stationären NMR werden die gelösten Proben in Glasröhrchen gefüllt, die dann wiederum in der Messsonde, dem Probenkopf, innerhalb der Spulen platziert werden. Ein Probenkopf für Messungen am fließenden Medium erfordert jedoch einen anderen Aufbau. Hierbei ist innerhalb der Spulen eine gläserne Messzelle montiert, die vom Lösungsmittel durchflossen werden kann (für den schematischen Aufbau eines Flussprobenkopfes siehe Literatur^[2]). Der Anschluss beispielsweise an ein HPLC-System kann durch eine Kapillare erfolgen. Derartige Flussprobenköpfe sind kommerziell mit verschiedenen großen Messzellen erhältlich. Auch für Hochtemperaturmessungen unter Flussbedingungen wurde eine Messsonde entwickelt^[112].

Das Durchfließen der Messzelle mit der Fließgeschwindigkeit F führt konsequenterweise dazu, dass sich die zu untersuchenden Kerne nur eine endliche Zeit τ innerhalb des messaktiven Volumens $V_{\text{Messzelle}}$ aufhalten. Diese Aufenthaltsdauer ist wie folgt definiert^[2]:

$$\tau = \frac{V_{\text{Messzelle}}}{F} \quad (2.23)$$

Bei der Festlegung der NMR-Messparameter unter Flussbedingungen muss neben der Relaxation folglich auch τ berücksichtigt werden. In dem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass τ selbst einen Einfluss auf die Relaxationszeit hat. Dabei hilft die Betrachtung der reziproken Relaxationszeitkonstante T_1^{-1} , die angibt, wie viel Magnetisierung relativ zu M_0 pro Sekunde zurückgewonnen wird. Zusätzlich zu dieser Rate wird auch ein Beitrag durch den Fluss geleistet, der eine Anzahl ausgelenkter Spins im Messzellenvolumen durch „frische“ Spins ersetzt. Es folgt^[2]:

$$\frac{1}{T_{1,\text{Fluss}}} = \frac{1}{T_{1,\text{statisch}}} + \frac{1}{\tau} \quad (2.24a)$$

Für T_2 gilt analog:

$$\frac{1}{T_{2,\text{Fluss}}} = \frac{1}{T_{2,\text{statisch}}} + \frac{1}{\tau} \quad (2.24b)$$

Die Relaxationszeiten unter Flussbedingungen sind daher kürzer als unter stationären Bedingungen. Daraus folgen zwei Effekte: Durch die kleinere T_1 -Zeit können die Wartezeiten zwischen zwei Auslenkungen verkürzt und Spektren somit schneller aufgenommen werden. Die T_2 -Verkürzung resultiert gemäß Gleichung 2.13 in einer Verbreiterung der Signale.

Eine Abstimmung von flusspezifischen mit NMR-spektroskopischen Parametern ist notwendig, um quantitative Messergebnisse zu erhalten. Aus diesem Grunde existieren diesbezüglich sowohl experimentelle als auch theoretische Betrachtungen. So wurde beispielsweise der Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis und die Signaltbreite untersucht^[113,114], der Zusammenhang zwischen NMR-Messzeiten und S/N wurde erörtert^[115] und die Bedeutung größerer Vormagnetisierungsvolumina diskutiert^[116-118]. Der Magnetisierungsverlauf von Spins in der Flusszelle wurde auf Basis einer numerischen Betrachtung dargestellt^[119].

2.4.2 HPLC-NMR

Durch Kopplung von HPLC-Verfahren und der NMR-Spektroskopie können die Stärken beider Methoden für die chemische Analytik gleichzeitig genutzt werden. So werden die Proben mittels HPLC zunächst in einzelne Komponenten zerlegt (was durch stationäre NMR nicht möglich ist). Anschließend können diese Komponenten mittels der NMR-Detektion hinsichtlich ihrer Struktur und Zusammensetzung charakterisiert werden (was andere Detektoren in der Chromatographie nicht ermöglichen).

Die Kopplung von HPLC und NMR kann zunächst in die zwei Varianten *offline* und *online* aufgeteilt werden. Im *offline*-Fall existiert keine direkte Verbindung zwischen HPLC und NMR. Die aus der HPLC erhaltenen Fraktionen werden stattdessen für stationäre NMR-Messungen präpariert. Für die vorliegende Arbeit spielen derartige Verfahren jedoch keine Rolle.

Im Gegensatz dazu steht die *online*-Kopplung. Hierbei besteht zwischen HPLC und NMR eine direkte Verbindung und die mobile Phase der Chromatographie wird direkt in den Flusskopf des NMR-Spektrometers überführt. Die ersten *online*-HPLC-NMR-Messungen

wurden in den 1970er Jahren durchgeführt und publiziert^[1,120]. Begünstigt durch signifikante Fortschritte in der NMR-Spektroskopie (höhere Empfindlichkeit infolge stärkerer Magnetfelder durch supraleitende Magneten, höhere Leistungsfähigkeit der Probenköpfe und anderer Hardwarekomponenten, effizientere Lösungsmittelunterdrückung) wurden *online*-HPLC-NMR-Kopplungen seither in vielen Bereichen der chemischen Analytik eingesetzt; allgemeine Übersichten hierüber können der Literatur entnommen werden^[2-6]. In den meisten Fällen wird die *online*-Detektion durch ¹H-NMR-Messung gewährleistet, da diese Kernsorte eine hohe Empfindlichkeit aufweist. Die in stationären ¹H-NMR-Messungen verwendeten deuterierten Lösungsmittel sind für chromatographische Verfahren aufgrund der großen Mengen in der Regel jedoch unrentabel. Folglich werden protonierte Medien verwendet, deren NMR-Signale in den Spektren auftauchen. Diese Signale sind viel intensiver als die Signale der zu untersuchenden Substanzen, weil die Lösungsmittelmenge in der Messzelle die Substanzmenge um ein Vielfaches übersteigt. Die Empfängereinheit des NMR-Spektrometers ist dann nicht mehr in der Lage, die schwachen Resonanzschwingungen der Probe neben den starken Schwingungen des Mediums wahrzunehmen. Daraus folgt die Notwendigkeit, die Lösungsmittelsignale mit geeigneten Pulssequenzen zu unterdrücken (siehe Abschnitt 2.2.3). Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde dabei die für HPLC-NMR-Anwendungen optimierte WET-Sequenz^[35] verwendet, die auch mehrere Lösungsmittelsignale parallel und ebenso deren ¹³C-Satelliten (also die durch Kopplung mit benachbarten ¹³C-Kernen aufgespalteten Anteile der ¹H-Signale) unterdrücken kann.

Generell werden *online*-HPLC-NMR-Kopplungen in verschiedene Kategorien eingeteilt^[121]:

I) Onflow (auch Continuous Flow)

Die NMR-Messung findet am fließenden Medium statt. Über den Retentionszeitverlauf wird dabei eine Serie von NMR-Spektren aufgenommen. Diese Spektren werden folglich in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt und ausgewertet. So kann der chromatographische Verlauf eines NMR-Signals direkt beobachtet werden. Bei diesem Verfahren ist zu beachten, dass sich die Spins nur eine bestimmte Zeit in der Messzelle befinden. Folglich müssen die Arbeits- und Messparameter von HPLC und NMR so aufeinander angepasst werden, dass die NMR-Spektren mit ausreichendem *S/N* aufgenommen werden und gleichzeitig die chromatographischen Peaks gut abbilden können. Um diesen Kompromiss zu erfüllen, sind die Ausführungen aus Abschnitt 2.4.1 zu beachten.

II) Stop-Flow

Der Stop-Flow-Modus ermöglicht stationäre NMR-Messungen im Flussprobenkopf. Hierfür werden chromatographische Peaks zunächst beispielsweise mit einem UV-Detektor beobachtet und von dort innerhalb einer definierten Transferzeit in den Flussprobenkopf weitergeleitet. Sobald sich die UV-detektierte Substanz im NMR-System befindet, wird die Pumpe gestoppt. Die Substanz kann dann unter stationären Bedingungen untersucht werden, wofür eine Reihe von 1D- und 2D-NMR-Messungen zur Verfügung stehen, die im Onflow-Modus nicht möglich sind. Die NMR-Messparameter sind dabei auch unabhängig von chromatographischen Bedingungen. Nachteilhaft bei dieser Methode kann sein, dass während der Stopp-Phase Diffusionsprozesse auf der Säule die chromatographische Trennung stören. Eine Variante der Stop-Flow-Methode ist das „Time-Slice“-Verfahren. Hierbei wird die Pumpe in äquidistanten Zeitabständen für NMR-Messungen unter stationären Bedingungen gestoppt. Für die Verwendung von Stop-Flow-Verfahren ist eine zusätzliche Schnittstelle zwischen HPLC und NMR notwendig, die den Fließweg reguliert. So kann der unter Fluss aufgebaute Druck im HPLC-System während der Stopp-Phase wieder abfallen, ohne dass dabei die Positionierung eines Peaks im Flussprobenkopf beeinflusst wird.

IIIa) Loop Storage

Hierbei handelt es sich um eine Fraktionierungs-Methode, bei der Chromatographie und NMR-Messungen zeitlich voneinander getrennt geschehen. „Loop Storage“ bezeichnet dabei den ersten Teil der gesamten Prozedur. Chromatographisch getrennte Substanzen werden beispielsweise mit einem UV-Detektor beobachtet und anschließend fraktioniert. Dazu dient ein hinter dem Detektor befindliches System, das eine Reihe von Kapillarschleifen („loops“) enthält, in denen gezielt Abschnitte des Chromatogramms aufgefangen werden können. Zum Beispiel können selektiv verschiedene Peaks aus einem Chromatogramm in den Schleifen gesammelt werden, oder ein einzelner Peak wird in äquidistanten Retentionszeit-Abständen auf mehrere Fraktionen aufgeteilt („time slicing“). Zur Analytik der Fraktionen folgt dann der unter Punkt IIIb beschriebene Teil der Methode.

IIIb) Loop Analysis

Nach vollständigem Abschluss der Chromatographie und der Fraktionierung („Loop Storage, s. o.“) wird die Pumpe dazu verwendet, den Inhalt der Kapillarschleifen in den NMR-Flussprobenkopf zu überführen. Dort sind dann wiederum Messungen unter

stationären Bedingungen möglich, sodass beispielsweise auch die Durchführung von 2D-NMR-Experimenten und die Detektion unempfindlicher Kerne in Frage kommen können. Die den Stop-Flow-Modus beeinflussenden Diffusionsprozesse finden im Loop-Verfahren nicht statt. Neben der Stop-Flow-Schnittstelle ist für die Methode insgesamt noch ein weiteres Element notwendig, das die Fraktionierung in den Kapillarschleifen und den Transfer zum NMR-System reguliert. Derartige Systeme sind kommerziell erhältlich und können automatisiert arbeiten, was insbesondere für die Loop-Analysis-Phase von Vorteil ist. Insofern stellt das System aus Pumpe und Kapillarschleifen einen automatischen Probengeber für die HPLC-NMR dar.

2.4.3 Charakterisierung von Polymeren mittels *online*-HPLC-NMR

In der Literatur sind verschiedene Beispiele für die Charakterisierung von Polymeren mittels HPLC-NMR-Kopplungen zu finden. Alle in Abschnitt 2.3 genannten chromatographischen Verfahren kamen dabei zum Einsatz und es wurde demonstriert, dass durch die *online*-NMR-Detektion eine Vielzahl verschiedener Informationen erhalten werden können.

a) LAC-NMR

Bislang existiert eine geringe Anzahl von Studien, welche die Kopplung von LAC und NMR zur Charakterisierung von Polymeren verwenden. Den Untersuchungen lagen dabei verschiedene analytische Fragestellungen zugrunde. Die Taktizität von Oligostyrol wurde in Abhängigkeit von der Kettenlänge untersucht^[122]. Eine wichtige Eigenschaft von Copolymeren, die Verteilung der chemischen Zusammensetzung (siehe Abschnitt 2.1.2), konnte für statistische Polystyrol-Polyethylacrylat-Copolymere bestimmt werden^[123]. Die Reaktionsprodukte der Copolymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan und Styrol wurden untersucht^[124,125]. Auch die Charakterisierung von Polysiloxanen wurde demonstriert^[126,127].

b) SEC-NMR

Die Kopplung des SEC mit der NMR-Spektroskopie wurde erstmalig von Hatada und Mitarbeitern vorgestellt^[11]. Infolge nutzten sie ihre Methode für die Untersuchung von Oligomeren^[128], kurzen Homopolymeren^[11-14], Copolymeren^[129], Terpolymeren^[130] und Homopolymer-Mischungen^[131]. Dabei konnten sie Rückschlüsse hinsichtlich der Taktizität^[13]

und der Molmassen^[11,12,14] von PMMA-Homopolymeren sowie der Zusammensetzung von Mischungen^[131], Copolymeren^[129] und Terpolymeren^[130] gewinnen.

Bei den Molmassenbestimmungen ihrer PMMA-Proben aus den SEC-NMR-Daten nutzten Hatada und Mitarbeiter die Signale der Endgruppen der Polymere als interne Referenz. Die Polymere wiesen dabei Molmassen von maximal $10 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis $20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf. Für diese Proben waren die Endgruppen über den Retentionszeitverlauf sichtbar. Generell gilt, dass mit steigender Zahl von Monomereinheiten in den Polymerketten deren Signale sehr groß im Vergleich zu den Endgruppensignalen werden, weshalb letztere messtechnisch bedingt ab einer bestimmten Polymergröße nicht mehr vom Rauschen im Spektrum unterschieden werden können. Zur Optimierung von Intensität und Auflösung der Endgruppensignale in den SEC-NMR-Spektren passten Hatada und Mitarbeiter die chromatographischen Parameter an. So nutzten sie beispielsweise eine langsame Fließgeschwindigkeit, um die NMR-Messparameter auf die T_1 -Relaxationzeiten der Protonen abstimmen zu können und dennoch eine hinreichende chromatographische Auflösung zu erhalten^[11,14]. Weiterhin wurde als mobile Phase deuteriertes Chloroform verwendet. Dadurch wurden Lösungsmittelsignale und -unterdrückung vermieden und die Detektion der Probensignale erleichtert.

Weitere Studien sind Hochtemperatur-SEC-NMR^[112] und die Kopplung von SEC mit einem Niederfeld-NMR-System^[132]. Neue SEC-NMR-Methoden wurden durch die in der hier vorliegenden Dissertationsschrift dokumentierten Ergebnisse präsentiert^[133-135] (siehe Kapitel 3, 4, 5 und 7).

c) LCCC-NMR

Schließlich wurde auch die kritische Chromatographie mit NMR-Spektroskopie gekoppelt. In der Literatur finden sich Studien für alle in Abschnitt 2.3.4 aufgeführten Anwendungen von LCCC. So wurden Mischungen aus PS und PMMA^[136,137], PI und PMMA^[138], PS und PI^[139] und sich in ihrer Mikrostruktur unterscheidenden Polyethylmethacrylaten^[140] untersucht. Weiterhin sind LCCC-NMR-Charakterisierungen von Polyethylenoxiden in Bezug auf ihre Endgruppen (Funktionalitäten) bekannt^[141-143]. PS-PMMA-^[136,137], PI-PMMA-^[138] und PS-PI-Block-Copolymere^[144] wurden analysiert. Weiterhin wurden Mischungen von Isoprenen in Abhängigkeit von strukturellen Unterschieden mittels LCCC-NMR getrennt und charakterisiert^[145]. Die diesbezüglich relevanten Ergebnisse entstammen der Dissertationsschrift von Pritish Sinha^[146] und der hier vorliegenden Arbeit (siehe Kapitel 8).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3 Optimierung und Quantifizierung der onflow SEC-NMR-Kopplung

3.1 Einleitung

3.1.1 Problemstellung

Für die Auswertung eines SEC-Chromatogramms einer Polymerprobe spielen hinsichtlich der Molmassenbestimmung insbesondere zwei Aspekte eine wesentliche Rolle. Diese sind zum Einen die Genauigkeit des Retentionsvolumens des Polymers, und zum Anderen die Form des Polymer-Peaks^[8]. Während für den ersten Fall beispielsweise die Qualität der Pumpe maßgeblich ist, ist es im zweiten Fall die Aufgabe des Detektors, die aus der chromatographischen Trennung resultierende Peakform hinreichend aufgelöst abzubilden. Standardmäßig verwendete Detektoren wie z. B. UV- und RI-Detektoren können in der Regel auch bei hohen Flussraten problemlos eine hinreichende Anzahl von Datenpunkten für das Chromatogramm aufnehmen. Die dabei erhaltenen Rauschpegel (beschrieben durch das Verhältnis von Signal zu Rauschen, engl. „signal to noise“, S/N) üben im Regelfall keinen wesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse aus. Die Bedeutung von Datenpunkten und S/N für verschiedene Detektoren in der SEC wurde von Held und Kilz thematisiert^[66].

Komplizierter wird dies jedoch bei Verwendung eines NMR-Spektrometers als SEC-Detektor im onflow-Verfahren. Zur Detektion kommen dabei nur empfindliche Kerne wie z. B. ^1H als Untersuchungsgegenstand in Frage, und selbst für diese ist es gerade bei kleinen Konzentrationen notwendig, mehrere Messungen (Pulse, Scans) zu akkumulieren, um ein Spektrum mit geeignetem S/N zu erhalten. Außerdem muss die T_1 -Relaxation der Kerne berücksichtigt werden (siehe Kapitel 2.2.2a und 2.4.1).

Die genannten Einschränkungen der NMR-Detektion spielen bei der Messung einer statischen Probe abgesehen von einer eventuell hohen Messzeit keine Rolle, weil die Messparameter an die Konzentration und die Relaxation angepasst werden können. Bei der onflow-Kopplung mit der SEC erfolgt die NMR-Messung jedoch in einem fließenden Medium. Die Probe befindet sich daher nur eine bestimmte Zeit lang im Probenkopf, und innerhalb dieses Zeitraums verändert sich zudem die Konzentration der zu detektierenden Kerne. Die

Schwierigkeit besteht darin, innerhalb des genannten Zeitraums eine hinreichende Anzahl quantitativer Spektren zu erzeugen, um die zur Darstellung des Konzentrationsprofils des Peaks nötige chromatographische Auflösung zu erhalten, und gleichzeitig für jedes Spektrum so viele Scans zu akkumulieren, dass ein hinreichendes S/N erzielt wird.

Um diese Probleme zu überwinden, können beispielsweise die chromatographischen Bedingungen an die NMR-Voraussetzungen angepasst werden. So kann die Flussrate herabgesetzt werden, um mehr Datenpunkte (NMR-Spektren) für das Chromatogramm zu erhalten oder mehr Scans pro NMR-Spektrum zu ermöglichen. Dies führt jedoch zu einer hohen Messzeit. Möglich wäre auch, mehr Probensubstanz auf die Säule zu bringen, um ein besseres S/N zu erzielen oder weniger Scans pro Spektrum akkumulieren zu müssen. Dadurch besteht jedoch die Gefahr, die Molmassenbestimmung durch Überladung der SEC-Säule zu verfälschen^[70]. Eine weitere Option ist die Verwendung deuterierter Lösungsmittel. Dadurch kann die Detektionsempfindlichkeit auf die Probensignale optimiert werden und es liegen kaum störende Signale aus dem Lösungsmittel in den ^1H -Spektren vor. Deuterierte Lösungsmittel sind jedoch kostenintensiv und bieten sich daher als mobile Phase für die Chromatographie in der Regel nicht an. Dennoch kamen solche Anpassungen in früheren SEC-NMR-Kopplungen zum Einsatz^[11-14,129,130].

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Realisierung der *online*-Kopplung von SEC und NMR mit chromatographisch üblichen Flussbedingungen. Aus diesem Grund stellen die oben genannten Anpassungen keine Option dar; einzig die Probenkonzentration kann nach Feststellung des Beladungsmaximums der Säulen angepasst werden. Ansonsten muss hier die Frage geklärt werden, ob eine geeignete Wahl der NMR-Messparameter in Abhängigkeit von der Flussrate zum gegebenen Ziel führt.

3.1.2 Relevante NMR-Parameter und ihre Wirkung

Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, gilt es sowohl S/N als auch die chromatographische Auflösung der NMR-Detektion zu optimieren und dabei quantitative Resultate zu erzielen. Dabei sind folgende beeinflussbare NMR-Parameter wichtig:

- der Spektralbereich (engl. spectral width, sw);
- die Aufnahmezeit (engl. acquisition time, at);
- die Wartezeit (engl. delay time, dt);
- die Pulswiederholungszeit (engl. repetition time, t_{rep})

- die Anregungsdauer eines Pulses (angegeben durch den Pulswinkel, p);
- die Anzahl der Scans pro Spektrum (engl. number of scans, ns).

Der Spektralbereich hat Auswirkung auf S/N . Für eine Vergrößerung von S/N wird effektiv ein deutlich größerer Spektralbereich aufgenommen als dem Verschiebungsbereich der Signale entspricht („oversampling“). Anschaulich wird dadurch bewirkt, dass das Rauschen auf einen großen Frequenzbereich verteilt wird und im betrachteten kleineren Verschiebungsbereich der Signale weniger intensiv ist^[27].

Die Aufnahmezeit hängt mit dem Spektralbereich und der Anzahl an aufgenommenen Punkten pro Scan zusammen^[27]. Durch Veränderung von at können S/N und die chromatographische Auflösung in gleicher Richtung beeinflusst werden. Um S/N zu optimieren, ist die T_2 -Relaxation von Bedeutung (siehe Kapitel 2.2.2b). Je kleiner T_2 der ausgelenkten Kerne ist, desto schneller ist das FID-Signal abgefallen. Mit der zeitlichen Verringerung des Anteils der Kernmagnetisierung am Signal der freien Induktion nimmt der Rauschanteil zu^[28], bis nur noch Rauschen aufgenommen werden kann. Die Aufnahmezeit sollte dementsprechend an das FID-Profil angepasst werden. Die Verkürzung von at wirkt sich zudem auf die Pulswiederholungszeit aus (s. u.).

Mit der Wartezeit dt wird die T_1 -Relaxation berücksichtigt. Dadurch wird letztlich die Pulswiederholungszeit beeinflusst (s. u.).

Das vollständige Zeitmaß, mit dem der T_1 -Relaxation Rechnung getragen wird, ist die Pulswiederholungszeit t_{rep} . Diese ist die Summe aus Aufnahmezeit, Wartezeit und einer eventuell vorkommenden, durch die NMR-Pulssequenz bedingten Präparationszeit. Nach Festlegung von at ist in der Regel dt die beste Möglichkeit, um t_{rep} zu beeinflussen. Die Pulswiederholungszeit ist damit der effektive Parameter, mit der die chromatographische Auflösung gesteuert werden kann.

Schließlich hat auch die Anregungsdauer eines Pulses Einfluss sowohl auf das Verhältnis von Signal zu Rauschen als auch auf die Anzahl der Spektren, die innerhalb des Elutionszeitraums aufgenommen werden können. Das maximale Signal wird dabei detektiert, wenn die makroskopische Magnetisierung aus der Magnetfeldrichtung vollständig um 90° in y -Richtung ausgelenkt wird. Durch Verkürzung der Anregungsdauer (Verringerung des Pulswinkels) wird die Zeit zur Relaxation in z -Richtung verringert, was eine Verkürzung von t_{rep} zulässt. Allerdings verkleinert eine kürzere Anregung auch die y -Komponente der ausgelenkten Magnetisierung, wodurch weniger Signalintensität erhalten wird.

Die Anzahl der Scans hat direkten Einfluss sowohl auf S/N als auch auf die chromatographische Auflösung. Eine Erhöhung von ns führt zu einer Verbesserung des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses eines Spektrums, verlängert aber auch die Gesamt-Messzeit für eine SEC-NMR-Spur, wodurch die SEC-Auflösung verringert wird. Daher muss die Anzahl an Scans so gewählt werden, dass beiden gegenläufigen Effekten Rechnung getragen werden kann.

Die Optimierung von NMR-Messungen in Abhängigkeit von der Flussgeschwindigkeit erfolgt in erster Linie über die Pulswiederholungszeit und die Anregungsdauer. Die Anzahl der Scans wird dann in Abhängigkeit von diesen Parametern und der zu messenden Konzentration festgelegt. Eine Kenntnis der T_1 -Relaxationskonstanten für das zu untersuchende System ist dabei von großer Wichtigkeit.

3.1.3 Messmethode zur Optimierung von NMR-Parametern

Als Maß für die getesteten Parameter dienen Spektren eines in der mobilen Phase der SEC gelösten Block-Copolymers. Dabei wird in Abhängigkeit der Messparameter unter Flussbedingungen die chemische Zusammensetzung der Probe ermittelt. Aus einer vorhergehenden Messung im NMR-Röhrchen ist die korrekte Zusammensetzung bekannt. Unter Flussbedingungen können nur solche Parametersätze, die quantitative NMR-Signale produzieren, die gleiche chemische Zusammensetzung des Copolymers ergeben. Um daher die Vergleichbarkeit zur Messung im NMR-Röhrchen zu gewährleisten, müssen folgende experimentelle Randbedingungen berücksichtigt werden:

- Die durch Röhrchenmessung bestimmte Zusammensetzung der Probe stellt einen Mittelwert sämtlicher Polymerketten dar. Den Messungen unter Flussbedingungen darf daher kein chromatographisches Trennverfahren vorangestellt sein.
- Je nach Parametern kann die Aufnahme eines Spektrums mehrere Minuten dauern. Während dieser Zeit muss sich ständig Probe in der Messzelle des Probenkopfes befinden.
- Die Signalintensitäten unter Flussbedingungen dürfen nur durch die NMR-Parameter beeinflussbar sein. Aus diesem Grund muss dafür gesorgt werden, dass sich die Konzentration der Probe während der Messungen nicht verändert.

Der experimentelle Aufbau, der diesen Randbedingungen gerecht wird, sieht wie folgt aus: Es wird eine Stammlösung des Copolymers im gewünschten Lösungsmittel hergestellt. Diese Lösung dient als Reservoir, aus dem die Pumpe die Lösung direkt in den NMR-Probenkopf befördert. Vom Ausgang des Flusskopfes wird die Probe ins Reservoir zurückgeführt, sodass letztlich ein Kreislaufsystem entsteht.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Ermittlung der maximalen Probenkonzentration

Die Ansprüche der Trennmethode (SEC) und der Messmethode (NMR) an die Probenkonzentration sind gegenläufig. Während in der NMR größere Konzentrationen bessere S/N bedeuten und damit kürzere Messungen ermöglichen, werden für die SEC kleine Konzentrationen bevorzugt, um die Säulen nicht zu überladen. Es ist bekannt, dass die Ergebnisse für die Molmassen ansonsten in Richtung kleinerer Werte beeinflusst werden^[70].

Aus diesem Grund war es sinnvoll, die für die Säulen maximal mögliche Probenmenge zu ermitteln. Dazu wurden Lösungen verschiedener Konzentrationen eines PS-Homopolymers (Probe S-7) in THF hergestellt. Diese wurden dann auf die SEC-Säulen gegeben. Die Chromatogramme wurden mit einem UV-Detektor ($\lambda = 254 \text{ nm}$) aufgenommen. Mithilfe einer PS-Kalibrierung wurden die zahlenmittleren Molmassen M_n ermittelt.

Das PS-Homopolymer hatte dabei laut Hersteller eine zahlenmittlere Molmasse von $M_n = 50,0 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Das Trennsystem bestand aus zwei SEC-Säulen mit Vorsäule (siehe Kapitel 10.3.1). Die gewählten Konzentrationen in $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ waren 0,03, 0,22, 0,64, 1,15, 2,11, 3,02, 5,74 und 10,56. Es wurde jeweils 0,1 mL der Probenlösung auf die Säule gegeben. Abbildung 3.1 zeigt die resultierenden M_n -Werte im Vergleich zur Herstellerangabe. Es ist zu erkennen, dass ab einer Konzentration von etwa $3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ der Überladungseffekt einsetzt. Dies entspricht pro Messung einer Gesamtmenge von 0,3 mg Probe auf der Säule. SEC-NMR-Messungen mit dem vorliegenden Säulensystem sollten mit Probenmengen in der Größenordnung dieses Maximums durchgeführt werden.

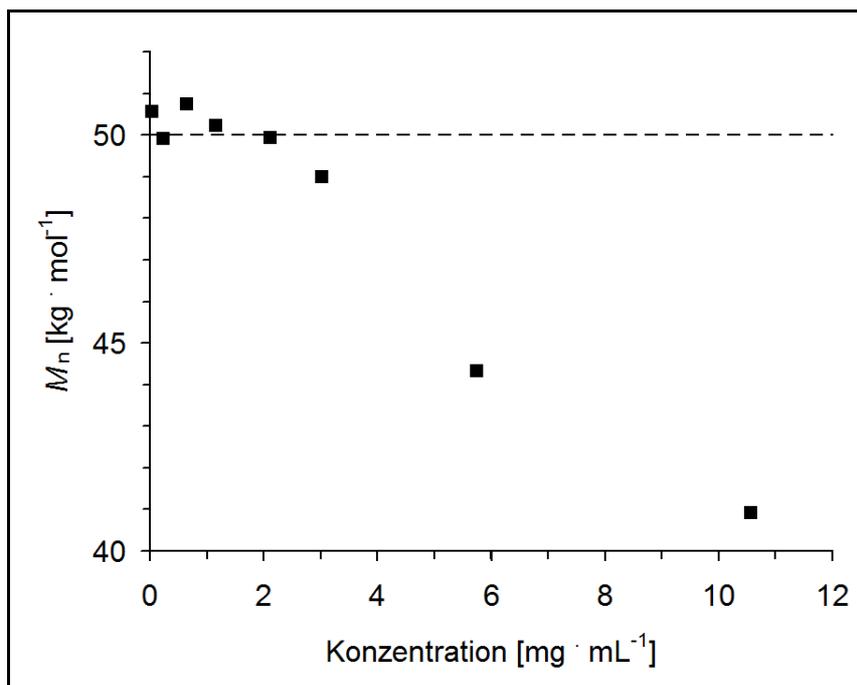


Abbildung 3.1. Ermittlung von M_n für verschiedene Konzentrationen des Homopolymers S-7 in THF.

3.2.2 Bestimmung der Zielvorgaben und Messbedingungen

Als mobile Phase wurde Tetrahydrofuran (THF) gewählt, welches ein in der Größenausschlusschromatographie häufig verwendetes Lösungsmittel ist. Die Probe war ein Block-Copolymer aus Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) (PS-*b*-PMMA, Probe SM-6). Die Messung im NMR-Röhrchen (500,13 MHz, CD₂Cl₂) ergab eine chemische Zusammensetzung von 42,5 mol-% PS und 57,5 mol-% PMMA. PS-*b*-PMMA ist in Abbildung 3.2 dargestellt; Abbildung 3.3 zeigt als Beispiel die ¹H-NMR-Spektren von SM-6 in THF mit WET-Lösungsmittelunterdrückung und in CD₂Cl₂.

Die Signale der Phenylgruppe von PS und der α -Methylgruppe von PMMA konnten zur Auswertung der NMR-Spektren verwendet werden, da diese separat voneinander betrachtet werden konnten und nicht durch Lösungsmittelsignale überlagert waren. Die α -Methylgruppe von PMMA zeigte dabei eine Triadenaufspaltung (Taktizität, vergleiche Kapitel 2.1.2); aufgrund der sehr geringen Intensität des Signals der mm-Triade wurde dieses in den folgenden Untersuchungen nicht ausgewertet.

Für die Messungen unter Flussbedingungen wurde eine Stammlösung von 40 mg des Copolymers in 200 mL THF hergestellt. Die Aufnahmezeit war $at = 0,38$ s. THF-Signale wurden durch die WET-Pulssequenz unterdrückt, wodurch sich eine im Vorfeld zum Auslenkungspuls bedingte Zeit von 0,11 s ergab.

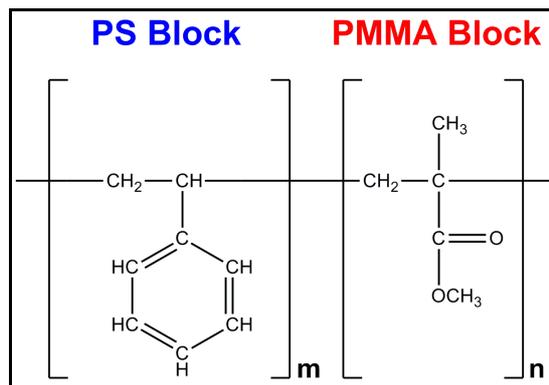


Abbildung 3.2. Allgemeine Struktur eines PS-*b*-PMMA Copolymers.

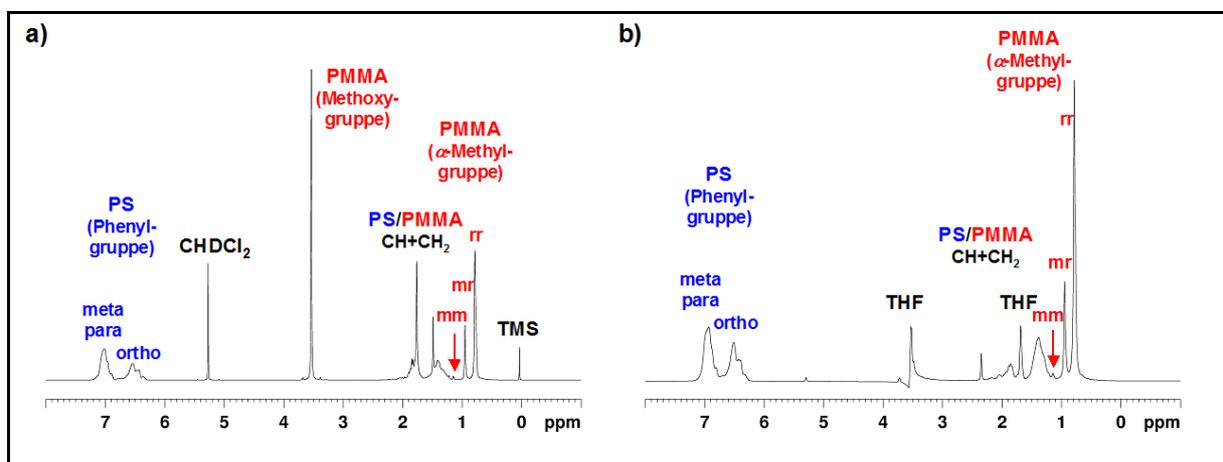


Abbildung 3.3. ^1H -NMR Spektren (500,13 MHz) von Probe SM-6; a) in CD_2Cl_2 , b) in THF mit WET Lösungsmittelunterdrückung.

Um die Zielvorgaben bezüglich der Pulswiederholungszeiten klarer zu definieren, wurde das Copolymer zunächst durch zwei SEC-Säulen mit Vorsäule (siehe Kapitel 10.3.1) bei einer Fließgeschwindigkeit von $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ getrennt. Das resultierende Chromatogramm wurde mit einem UV-Detektor ($\lambda = 254 \text{ nm}$) aufgenommen (siehe Abbildung 3.4). Wie der Abbildung zu entnehmen ist, eluiert das Copolymer über einen Zeitraum von etwa 3,5 Minuten. Um hierfür ein SEC-NMR-Chromatogramm mit 20 Datenpunkten zu erzeugen, muss folglich alle 10,5 s ein NMR-Spektrum aufgenommen werden. Bei 16 Scans je NMR-Spektrum ergibt sich daraus beispielsweise eine Pulswiederholungszeit von $t_{\text{rep}} = 0,66 \text{ s}$. Dies diente im Folgenden als Richtwert für die chromatographische Auflösung.

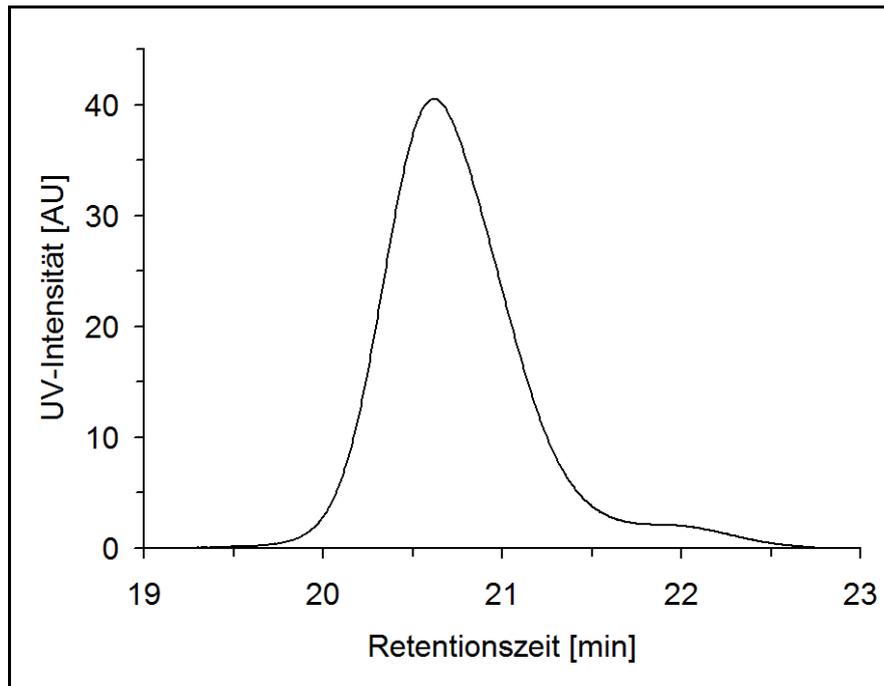


Abbildung 3.4. SEC-UV-Chromatogramm ($\lambda = 254 \text{ nm}$) des Block-Copolymers SM-6 bei einer Flussrate von $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

3.2.3 Untersuchung der T_1 -Relaxation in Abhängigkeit von der Flussrate

Wie in Kapitel 2.4.1 angegeben ist die effektive T_1 -Relaxation unter Flussbedingungen ($T_{1,\text{Fluss}}$) nicht nur durch die statische Relaxation ($T_{1,\text{statisch}}$) gegeben, sondern auch durch die Erneuerung der Spins (siehe Gleichung 2.24a). Die $T_{1,\text{Fluss}}$ -Relaxationskonstante hat daher für jede Flussrate einen anderen Wert inne.

Die $T_{1,\text{Fluss}}$ -Konstanten der relevanten Protonen des PS-*b*-PMMA-Copolymers wurden für verschiedene Flussraten bestimmt. Dazu wurden inversion-recovery-Experimente mit implementierter WET-Lösungsmittelunterdrückung durchgeführt. Durchführung und Auswertung des Versuchs erfolgten wie in Kapitel 2.2.2a und Gleichung 2.12 beschrieben.

Zur Auswertung der resultierenden Kurven wurde die Pulswiederholungszeit $t_{\text{rep},0}$ für $M_z = 0$ graphisch bestimmt. Dann folgt aus Gleichung 2.12:

$$T_1 = \frac{t_{\text{rep},0}}{\ln 2} \quad (3.01)$$

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.5 für die Signale der Phenylgruppe des PS-Blocks und der α -Methylgruppe des PMMA-Blocks aufgetragen. Zudem enthält die Abbildung auch theoretische Werte für $T_{1,\text{Fluss}}$, die durch Verwendung der bei $0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ bestimmten

T_1 -Relaxationskonstanten als $T_{1,\text{statisch}}$ und $V_{\text{Messzelle}} = 60 \mu\text{L}$ (siehe Kapitel 10.1) mithilfe der Formeln 2.23 und 2.24a berechnet wurden.

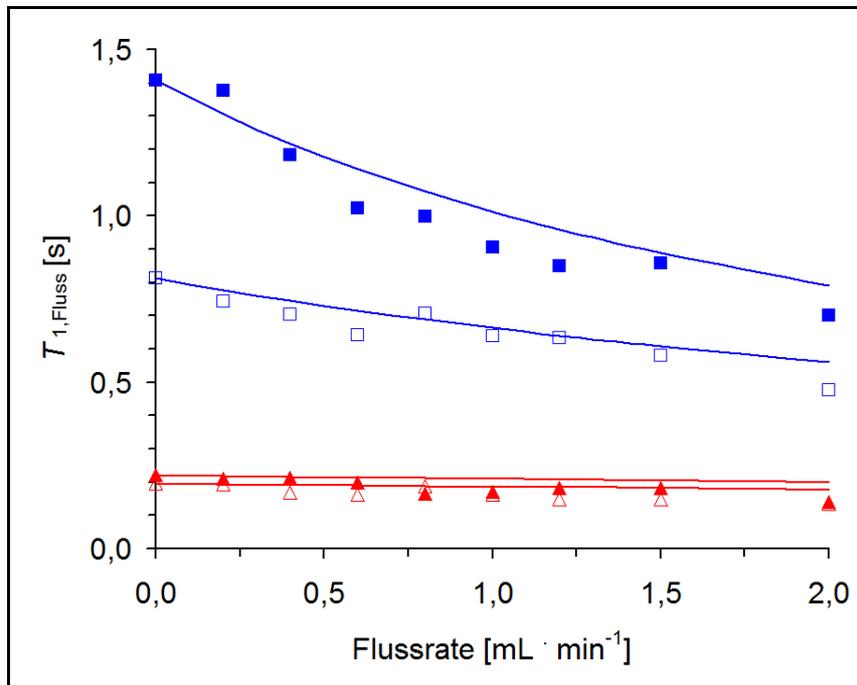


Abbildung 3.5. T_1 -Relaxationskonstanten in Abhängigkeit von der Flussrate; ■ = meta- und para-Protonen der Phenylgruppe von PS, □ = ortho-Protonen der Phenylgruppe von PS, ▲ = rr-Triade der α -Methylgruppe von PMMA, ▲ = mr-Triade der α -Methylgruppe von PMMA, die durchgezogenen Linien entsprechen den theoretischen $T_{1,\text{Fluss}}$ -Verläufen.

Aus Abbildung 3.5 können mehrere Schlüsse gezogen werden. So wird deutlich, dass sich bereits die statischen Relaxationszeiten der Kerne deutlich voneinander unterscheiden. Während die α -Methylgruppe schnell relaxiert, benötigen die Protonen der Phenylgruppe deutlich länger zur Rückkehr in den Ausgangszustand. Insbesondere gilt das für die meta- und para-Protonen; das zugehörige Signal verlangt somit die längste t_{rep} , um quantitativ integriert werden zu können. Durch die Spinerneuerung verringert sich T_1 mit zunehmender Flussrate. Dieser Effekt ist für die langsam relaxierenden Phenylgruppen-Protonen klar zu erkennen und entspricht damit der theoretischen Annahme. Für die $\alpha\text{-CH}_3$ -Signale ist dies aufgrund der ohnehin schnellen Relaxation im Rahmen der Messgenauigkeit nicht deutlich zu erkennen. Im Vergleich zu den theoretischen Verläufen tendieren die Messpunkte zu geringeren $T_{1,\text{Fluss}}$ -Werten. Dies kann darin begründet liegen, dass das aktive Volumen der Messzelle im NMR-Probenkopf kleiner ist als angenommen.

Da nun die statischen und die flussabhängigen T_1 -Werte bekannt waren, konnte die Erneuerungszeit τ aus diesen Messdaten berechnet werden. Abbildung 3.6 zeigt diese im Vergleich zur theoretisch ausgerechneten Kurve.

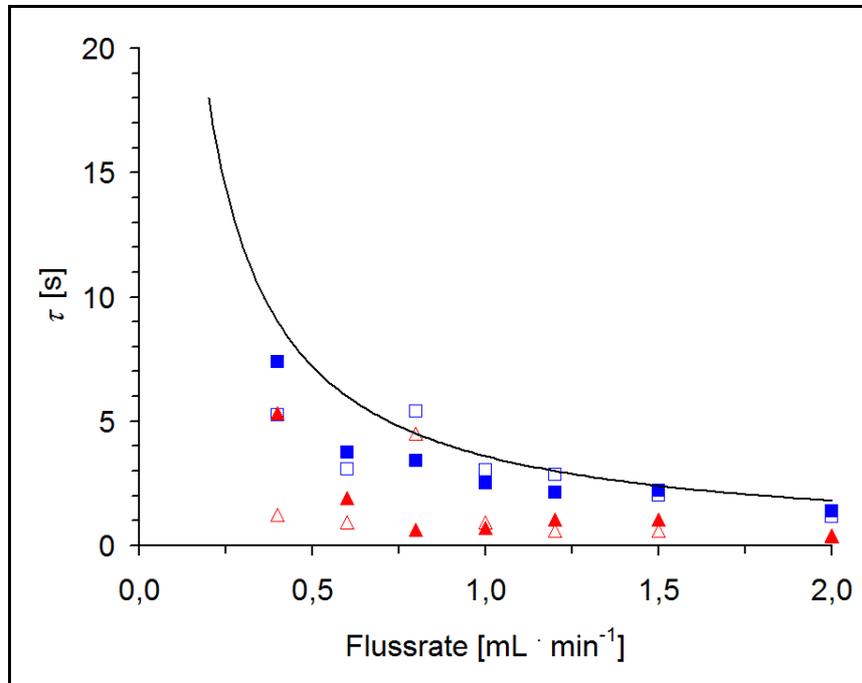


Abbildung 3.6. τ -Werte in Abhängigkeit von der Flussrate; — = theoretischer Verlauf, ■ = meta- und para-Protonen der Phenylgruppe von PS, □ = ortho-Protonen der Phenylgruppe von PS, ▲ = rr-Triade der α -Methylgruppe von PMMA, △ = mr-Triade der α -Methylgruppe von PMMA.

Die experimentellen Befunde unterscheiden sich von der Theorie. Die unpräzise Annahme des aktiven Detektionsvolumens kann aber zumindest nicht der einzige Grund für die Abweichung sein, weil sich die gemessenen Erneuerungszeiten sogar für die verschiedenen Signale unterscheiden. Da alle Kerne mit der gleichen Flussrate durch die gleiche Messzelle fließen, ist diese Beobachtung auf Basis der Theorie nicht zu begründen. Die Klärung dieses Befunds verdient weitere Aufmerksamkeit, war jedoch nicht Teil der vorliegenden Arbeit.

3.2.4 Untersuchung der Signalintensitäten in Abhängigkeit von der Flussrate

Die Pulswiederholungszeit wurde durch Veränderung der Wartezeit dt variiert. Für dt wurden folgende Werte verwendet: 0,0 s; 0,1 s; 0,2 s; 0,3 s; 0,5 s; 0,7 s; 1,0 s; 2,0 s; 3,0 s; 5,0 s; 15,0 s. Insgesamt galt damit: $t_{\text{rep}} = dt + 0,38 \text{ s}$ (Aufnahmezeit) + 0,11 s (pulssequenzbedingt). Dann wurden für verschiedene t_{rep} -Werte die Signalintensitäten in Abhängigkeit von der

Flussrate betrachtet. Um größtmögliche Intensitäten zu erhalten, wurde mit einem 90° -Puls gearbeitet. Abbildung 3.7 zeigt die Ergebnisse für die Signale der meta/para-Protonen (Phenylgruppe, PS) und der rr-Triade (α -CH₃-Gruppe, PMMA). Die Intensitätswerte sind dabei relativ zur maximal möglichen Intensität dargestellt.

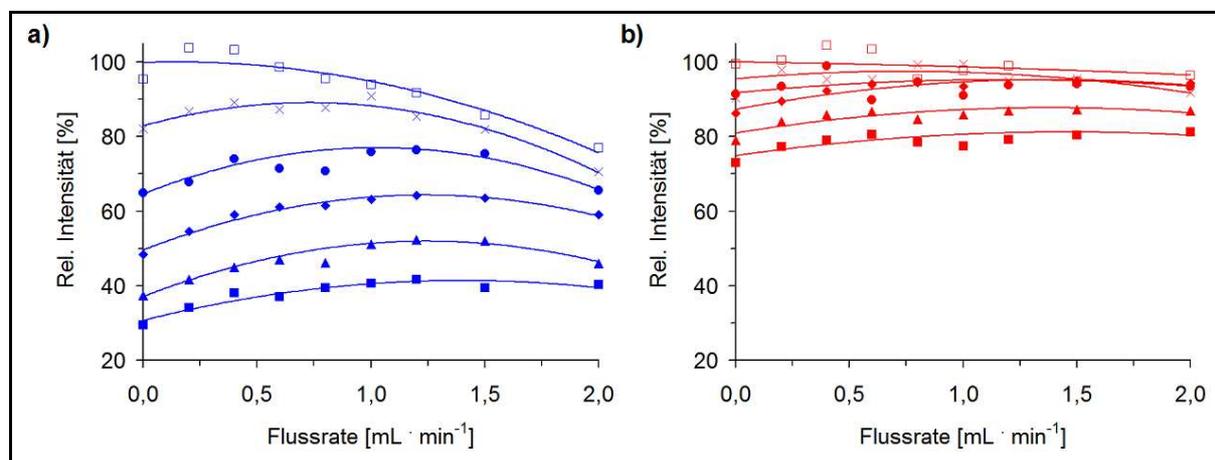


Abbildung 3.7. Signalintensitäten bei verschiedenen Pulswiederholungszeiten in Abhängigkeit von der Flussrate für a) meta/para-Protonen (Phenylgruppe, PS), b) rr-Signal (α -Methylgruppe, PMMA); ■ = 0,49 s, ▲ = 0,69 s, ◆ = 0,99 s, ● = 1,49 s, x = 2,49 s, □ = 15,49 s.

Aufgrund der stärker sichtbaren Effekte bei den langsamer relaxierenden Phenylprotonen wird im Folgenden Abbildung 3.7a interpretiert. Zu erkennen ist, dass die Intensität bei der höchsten Pulswiederholungszeit $t_{\text{rep}} = 15,49$ s und einer Flussrate von $0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ den höchsten Wert besitzt. Innerhalb dieser t_{rep} können auch die langsamen meta/para-Protonen wieder in ihre Ausgangsmagnetisierung zurückkehren. Es wäre daher zu erwarten, dass unabhängig von der Flussrate stets die gleiche Signalintensität gemessen würde. Dennoch sinkt diese ab einem Fluss von $0,4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ab. Diese Beobachtung erscheint ungewöhnlich. Eine Erklärung dafür liegt in der Tatsache, dass alle Protonen von außerhalb in den Magneten einströmen und dort eine bestimmte Zeit zur Ausrichtung im Magnetfeld B_0 und damit zum Aufbau der Magnetisierung benötigen. Durch eine Erhöhung der Flussrate wird dies im Zeitraum vom Einströmen bis zur Auslenkung nicht mehr gewährleistet, was in einer Verringerung der gemessenen Intensität resultiert. Bei chromatographisch üblichen Flussraten sind die hieraus entstehenden Fehler jedoch vertretbar; so liefert eine Messung bei $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ noch 97 % der maximalen Intensität für das meta/para-Protonen-Signal. Dies spricht dafür, dass diese Flussraten für die Kopplung der SEC mit einem NMR-Detektor eingesetzt werden können. Hohe Flussraten bringen dagegen starke Verringerungen: bei $2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ werden nur noch etwa 76 % gemessen.

Werden nun für die kürzeren Pulswiederholungszeiten in Abbildung 3.7a die Intensitäten betrachtet, so ist zunächst bei einer gegebenen Flussrate zu sehen, dass diese im Vergleich zu 15,49 s verringert sind. Dies liegt daran, dass t_{rep} kleiner ist als das Fünffache der T_1 -Relaxationskonstante (siehe Gleichung 2.11). Nach einer Auslenkung erfolgt der zweite Puls also, bevor die Kerne in ihren Ausgangszustand im Magnetfeld zurückkehren konnten. Aus den Messdaten geht hervor, dass die Signalintensität mit sinkender Pulswiederholungszeit abnimmt. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 3.2.5 diskutiert.

Mit steigender Flussrate erfahren die Intensitätsverläufe für kurze Pulswiederholungszeiten zunächst einen Anstieg. Dieser ist durch die Spinerneuerung unter Flussbedingungen verursacht und kommt denjenigen HPLC-NMR-Messungen zugute, die mit kurzen t_{rep} -Werten arbeiten müssen. Die Kurven erreichen aufgrund des gegenläufigen Effekts der unvollständigen Ausgangsmagnetisierung jedoch stets einen Punkt maximaler Intensität und fallen anschließend wieder ab. Es ist zu erkennen, dass diese Maxima mit kürzeren Pulswiederholungszeiten zu höheren Flussraten verschoben werden.

Die hier beschriebenen Effekte gelten für schnell relaxierende Protonen wie die der $\alpha\text{-CH}_3$ -Gruppe des PMMA grundsätzlich ebenfalls, sind in Abbildung 3.7b aufgrund der Messungenauigkeit jedoch nicht immer klar zu erkennen.

Als Maß für die Verwendbarkeit von bestimmten Parametersätzen in der onflow SEC-NMR-Analytik wurde die chemische Zusammensetzung der Probe in der Stammlösung benannt (siehe Abschnitt 3.1.3). Als Beispiel wurde diese bei einer Pulswiederholungszeit von $t_{\text{rep}} = 0,69$ s berechnet, die der Zielvorgabe aus Abschnitt 3.2.2 nahekommt. Diese t_{rep} war allerdings kürzer als die zur vollständigen Relaxation benötigte Zeit insbesondere für die aromatischen Protonen.

Abbildung 3.8 zeigt die Intensitätsverläufe für die einzelnen Strukturelemente der Probe (meta/para- und ortho-Signale der Phenylgruppe von PS, Signale der mr- und rr-Triaden der $\alpha\text{-CH}_3$ -Gruppe von PMMA) sowie die daraus ermittelte Zusammensetzung des Block-Copolymers aus Styrol und MMA in Abhängigkeit von der Flussrate.

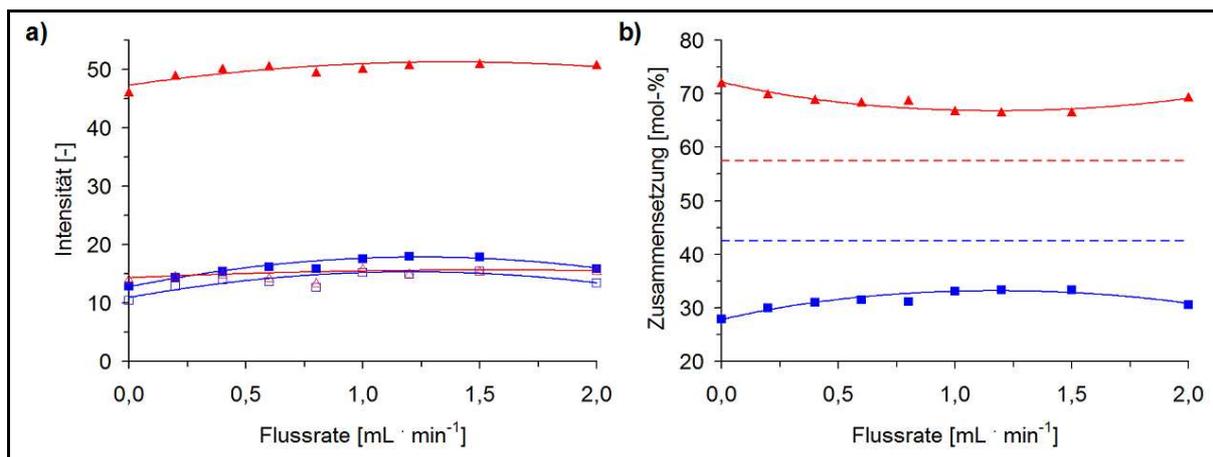


Abbildung 3.8. Signalanalyse der Probe SM-6 bei $t_{\text{rep}} = 0,69$ s in Abhängigkeit von der Flussrate; a) Verlauf der Signalintensitäten, ■ = meta/para-Protonen (Phenylgruppe, PS), □ = ortho-Protonen (Phenylgruppe, PS) ▲ = rr-Signal (α -CH₃-Gruppe, PMMA), ▴ = mr-Signal (α -CH₃-Gruppe, PMMA); b) chemische Zusammensetzung in mol-%, ■ = PS, ▲ = PMMA, gestrichelte Linien markieren die korrekte chemische Zusammensetzung.

Für alle Strukturelemente ist wie bereits oben diskutiert mit steigender Flussrate zunächst ein Anstieg der Intensität zu erkennen. Die Kurven erreichen einen Maximalwert und fallen anschließend wieder ab. Die relativen Intensitätsgewinne sind dabei für die langsam relaxierenden Phenylprotonen größer als für die Methylprotonen. Das bedeutet, dass der berechnete PS-Anteil der Probe mit steigender Flussrate bis zum Intensitätsmaximum zunimmt. Dies findet sich in Abbildung 3.8b wieder. Dort ist allerdings auch zu erkennen, dass durch Veränderung der Flussrate bei der gegebenen Pulswiederholungszeit (0,69 s) kein Zustand erreicht werden kann, der in der korrekten chemischen Zusammensetzung der Probe resultiert.

Somit wird für kurze Pulswiederholungszeiten deutlich, dass bei keiner Flussrate quantitative Ergebnisse produziert werden. Allerdings sind die Fehler im Bereich chromatographisch üblicher Flussraten (um $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) geringer als bei sehr kleinem oder hohem Fluss. Daher wurde für die folgenden Untersuchungen (Variationen weiterer Messparameter) eine Flussrate von $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ gewählt.

3.2.5 Untersuchung der Signalintensitäten in Abhängigkeit von der Pulswiederholungszeit

Durch eine andere Darstellung der Messdaten können die Signalintensitäten in Abhängigkeit von t_{rep} betrachtet werden. Abbildung 3.9 zeigt als Beispiel Verläufe der Signale der

meta/para-Protonen der Phenylgruppe (PS) und der rr-Triade der α -CH₃-Gruppe (PMMA) bei verschiedenen Flussraten.

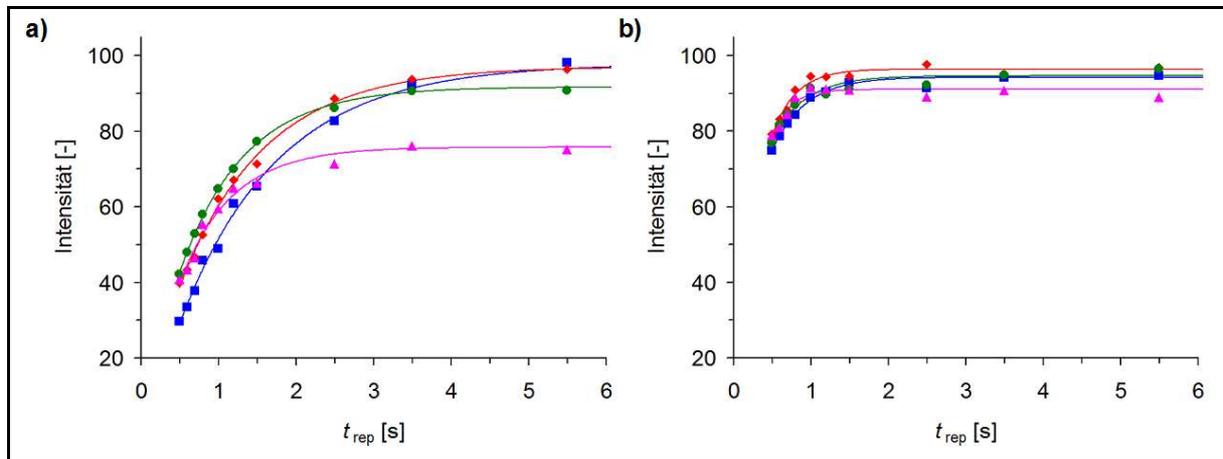


Abbildung 3.9 Signalintensitäten bei verschiedenen Flussraten in Abhängigkeit von t_{rep} für a) meta/para-Protonen der Phenylgruppe (PS), b) rr-Signal der α -Methylgruppe (PMMA); ■ = 0 mL · min⁻¹, ◆ = 0,8 mL · min⁻¹, ● = 1,2 mL · min⁻¹, ▲ = 2,0 mL · min⁻¹.

Für alle Flussraten ist zu erkennen, dass die Signalintensitäten I mit Erhöhung von t_{rep} zunehmen, bis sie einen maximalen Wert I_0 erreicht haben. Die Verläufe folgen dabei der Gesetzmäßigkeit (3.02).

$$I(t_{\text{rep}}) = I_0 \left(1 - e^{-\frac{t_{\text{rep}}}{T_1}} \right) \quad (3.02)$$

Für die langsam relaxierenden aromatischen Protonen kann in Abbildung 3.9a beobachtet werden, dass im Bereich kleiner Wiederholungszeiten die Messungen ohne Fluss die kleinsten Intensitäten aufweisen, da der positive Effekt der Spinerneuerung fehlt. Unter Flussbedingungen wird die Intensität höher, da die Spinerneuerung mit steigender Flussrate zu abnehmenden T_1 -Relaxationszeiten führt (siehe Gleichung 2.24a). Grundsätzlich steigt der Integralwert eines Signals mit Erhöhung der Flussrate, was der Vergleich der Flussraten von 0 mL · min⁻¹ bis 1,2 mL · min⁻¹ auch bestätigt. Bei der höchsten Flussrate wird dieser Trend jedoch nicht fortgesetzt. Dies ist auf die unvollständige Ausgangsmagnetisierung zurückzuführen (siehe Abschnitt 3.2.4).

Die hier beschriebenen Effekte gelten für schnell relaxierende Protonen wie die der α -CH₃-Gruppe des PMMA ebenfalls, sind aufgrund der Messungenauigkeit in Abbildung 3.9b jedoch nicht immer klar zu erkennen.

Die bisherigen Betrachtungen haben verdeutlicht, wie sich die Intensität von Signalen in Abhängigkeit von der Flussrate und der Pulswiederholungszeit verhält. Für $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und damit im Bereich chromatographisch üblicher Fließgeschwindigkeiten wurde nun die Abhängigkeit der ermittelten chemischen Zusammensetzung des Copolymers von t_{rep} bestimmt. Abbildung 3.10 zeigt diese und die Intensitätsverläufe der einzelnen Strukturelemente.

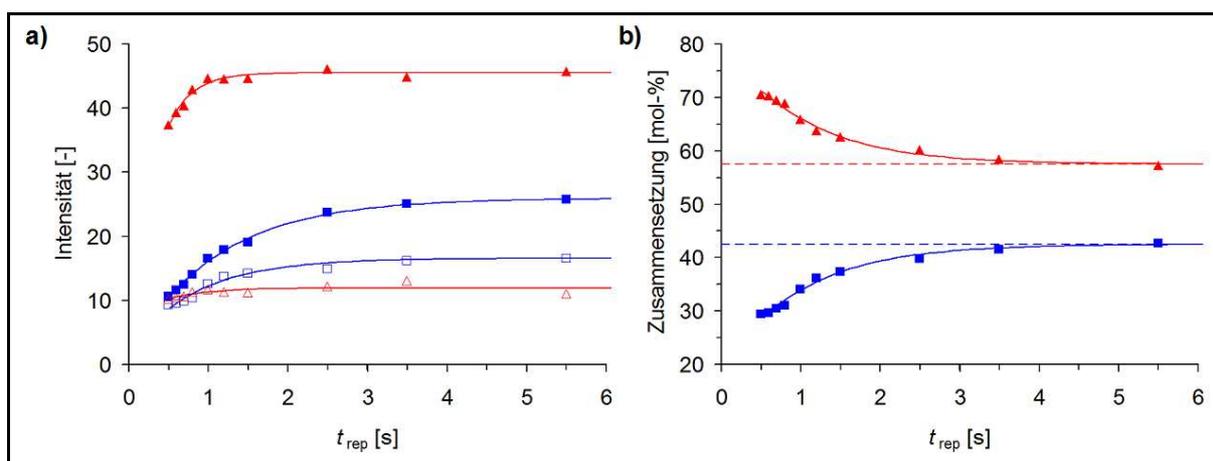


Abbildung 3.10. Signalanalyse der Probe SM-6 bei $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Pulswiederholungszeit; a) Verlauf der Signalintensitäten, ■ = meta/para-Protonen (Phenylgruppe, PS), □ = ortho-Protonen (Phenylgruppe, PS) ▲ = rr-Signal ($\alpha\text{-CH}_3$ -Gruppe, PMMA), △ = mr-Signal ($\alpha\text{-CH}_3$ -Gruppe, PMMA); b) chemische Zusammensetzung in mol-%, ■ = PS, ▲ = PMMA, gestrichelte Linien markieren die korrekte chemische Zusammensetzung.

Wie aus den Betrachtungen bezüglich der T_1 -Relaxation bereits zu erwarten war, erreichen die Protonen der Methylgruppe ihre maximale Intensität schneller als die der Phenylgruppe (siehe Abbildung 3.10a). Darum bestimmen letztere (insbesondere die meta- und para-Protonen), wie lange zwischen zwei Pulsen für eine quantitative Messung gewartet werden muss. Abbildung 3.10b zufolge müsste dazu eine Pulswiederholungszeit von mindestens 5,5 s eingestellt werden. Die chromatographische Auflösung entspräche somit jedoch nur dem 8^{-1} -fachen im Vergleich zu $t_{\text{rep}} = 0,69 \text{ s}$ oder es könnten nur 2 Scans pro Spektrum aufgenommen werden (vergleiche Richtwert aus Abschnitt 3.2.2). Das in Abschnitt 3.1.1 gesetzte Ziel wäre in beiden Fällen nicht erreichbar.

Die Variation von Flussraten und Pulswiederholungszeiten ergab keinen Parametersatz, der sowohl chromatographischen als auch spektroskopischen Gesichtspunkten gerecht wurde. Im

Folgendes wird daher der NMR-Pulswinkel und damit letztlich die für die Kerne benötigte Zeit bis zur Rückgewinnung der Ausgangsmagnetisierung variiert.

3.2.6 Untersuchung der Signalintensitäten in Abhängigkeit vom Pulswinkel

Bei gegebener Flussrate ($0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) und $t_{\text{rep}} = 0,69 \text{ s}$ war unter Verwendung einer 90° -Auslenkung der Kerne aus der z-Richtung in die y-Richtung keine quantitative Messung möglich. Es stellte sich daher die Frage, ob ein anderer Pulswinkel passende Resultate liefern könnte.

Abbildung 3.11 zeigt die Intensitätsverläufe für die einzelnen Strukturelemente der Probe (meta/para- und ortho-Signal der Phenylgruppe von PS, Signale der mr- und rr-Triaden der $\alpha\text{-CH}_3$ -Gruppe von PMMA) sowie die daraus ermittelte Zusammensetzung des Block-Copolymers in Abhängigkeit vom Grad der Auslenkung (Pulswinkel).

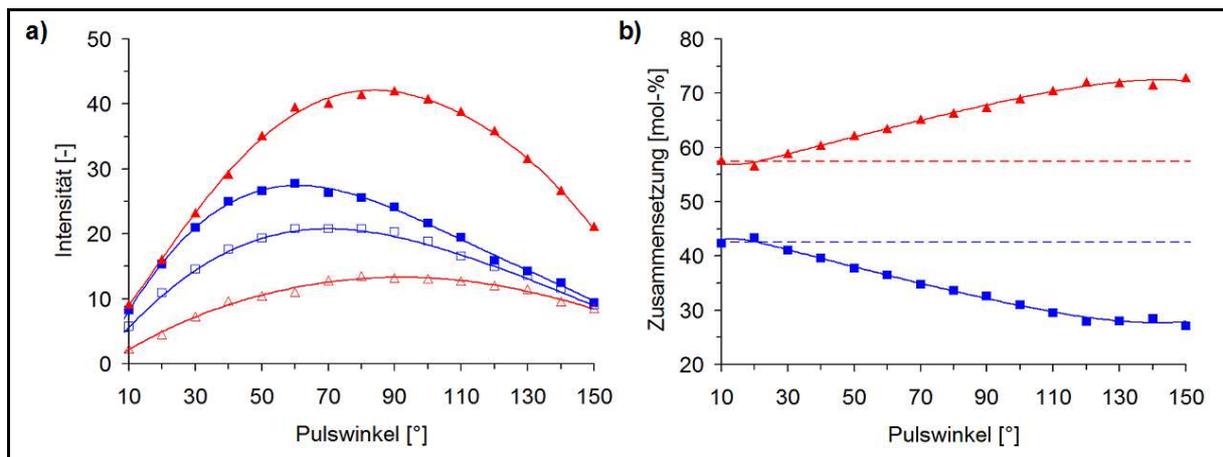


Abbildung 3.11. Signalanalyse der Probe SM-6 bei $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und $t_{\text{rep}} = 0,69 \text{ s}$ in Abhängigkeit vom Pulswinkel; a) Verlauf der Signalintensitäten, ■ = meta/para-Protonen (Phenylgruppe, PS), □ = ortho-Protonen (Phenylgruppe, PS) ▲ = rr-Signal ($\alpha\text{-CH}_3$ -Gruppe, PMMA), △ = mr-Signal ($\alpha\text{-CH}_3$ -Gruppe, PMMA); b) chemische Zusammensetzung in mol-%, ■ = PS, ▲ = PMMA, gestrichelte Linien markieren die korrekte chemische Zusammensetzung.

Die Intensitätsverläufe aus Abbildung 3.11a verdeutlichen insbesondere für die langsam relaxierenden Phenylprotonen den Effekt zu kurzer Pulswiederholungszeiten: Normalerweise würde die maximale Intensität für eine 90° -Auslenkung erwartet werden. Die benötigte Zeit zur Rückkehr in den Ausgangszustand ist jedoch nicht vorhanden und der nächste Puls liefert nicht mehr die volle Intensität. Das Maximum ist hier stattdessen bei etwa 60° zu finden, wo

sich somit der Intensitätsgewinn durch die Erhöhung des Pulswinkels und der Intensitätsverlust durch die zu kurze t_{rep} genau kompensieren. Für schneller relaxierende Kerne ist das Maximum dagegen in Richtung des 90° -Winkels verschoben, weil der Intensitätsverlust durch t_{rep} geringer ausfällt.

Wird aus den Messergebnissen die chemische Zusammensetzung des Copolymers in Abhängigkeit vom Pulswinkel berechnet (Abbildung 3.11b), so fällt auf, dass bei der gewählten Flussrate und Pulswiederholungszeit eine quantitative Messung möglich ist, wenn die Kerne um nicht mehr als 20° ausgelenkt werden. Problematisch ist dann aber der hohe Intensitätsverlust. Beispielsweise werden für das rr-Signal von PMMA bestenfalls noch 39 % der Intensität im Vergleich zur Verwendung eines 90° -Winkels gemessen. Für die Verwendung der unempfindlichen NMR-Methode als onflow-Detektor für die analytische SEC ist dieser Verlust nicht tragbar.

3.2.7 Lösungsvorschlag: Bestimmung von Korrekturfaktoren

Die vorangegangenen Untersuchungen haben die Diskrepanz der Voraussetzungen für die konventionelle analytische SEC und die quantitative NMR-Detektion offengelegt. Wird als Flussrate $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ eingesetzt, so kann die korrekte chemische Zusammensetzung des Copolymers nur dann bestimmt werden, wenn zwischen zwei 90° -Pulsen mindestens 5,5 s liegen oder wenn bei kurzer t_{rep} (0,69 s) maximal mit 20° -Pulsen gemessen wird. Beide Varianten sind jedoch nicht verwendbar, da entweder die chromatographische Auflösung oder die NMR-Intensität zu stark verringert würden. Somit scheint keine Möglichkeit gegeben, die analytische SEC mit der NMR-Spektroskopie unter chromatographisch üblichen Bedingungen zu koppeln.

Dennoch wurde auf Basis der vorliegenden Messdaten eine Lösung für das beschriebene Problem gefunden, bei der die nicht quantitativen Integralwerte auf einfachem Wege korrigiert werden konnten. Der Lösungsvorschlag basiert auf den in den Abschnitten 3.2.4 und 3.2.5 diskutierten Resultaten. Aus diesen war bekannt, wie viel Intensität ein Signal sowohl unter quantitativen als auch unter nicht quantitativen Bedingungen hat. Mit diesem Wissen wurde nun der quantitativ korrekte Signalwert I_0 bei $0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ durch den fehlerbehafteten Rohsignalwert I_{roh} unter Flussbedingungen bei kurzer Pulswiederholungszeit dividiert, um den Faktor f zu erhalten, der das Verhältnis zwischen quantitativer und nicht quantitativer Messung angibt (siehe Gleichung 3.03).

$$f = \frac{I_0}{I_{\text{roh}}} \quad (3.03)$$

Die relaxationsbedingten Messfehler konnten somit für alle relevanten Signale bestimmt werden. Abbildung 3.12 zeigt die Faktoren in Abhängigkeit von verschiedenen Flussraten und Pulswiederholungszeiten für das meta/para-Signal (Phenylgruppe, PS) sowie bei einer Flussrate von $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und $t_{\text{rep}} = 0,69 \text{ s}$ für alle Struktureinheiten.

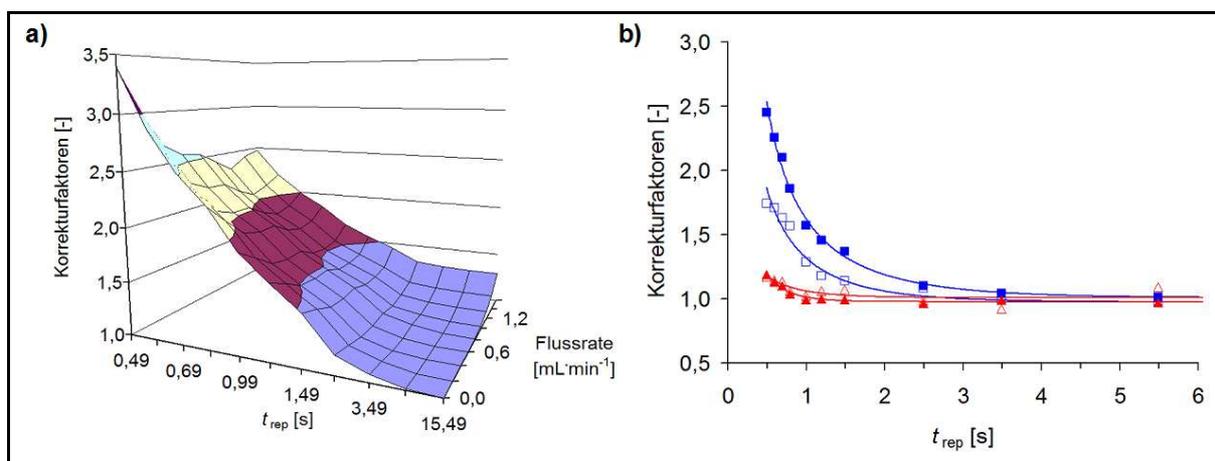


Abbildung 3.12. Faktoren zur Korrektur der Relaxationsfehler; a) Korrekturfaktoren für das meta/para-Signal (Phenylgruppe, PS) in Abhängigkeit von der Flussrate und der Pulswiederholungszeit (die farblich gekennzeichneten Bereiche beziehen sich auf die der Faktorenachse zugehörigen Intervalle); b) Korrekturfaktoren bei $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, ■ = meta/para-Protonen (Phenylgruppe, PS), □ = ortho-Protonen (Phenylgruppe, PS) ▲ = rr-Signal (α -CH₃-Gruppe, PMMA), △ = mr-Signal (α -CH₃-Gruppe, PMMA).

In Abbildung 3.12a sind die in den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels beschriebenen Effekte klar zu erkennen. Mit Erhöhung von t_{rep} wird der Relaxationsfehler geringer und die Korrekturfaktoren somit kleiner. Bei kurzen Pulswiederholungszeiten äußert sich die Erhöhung der Flussrate durch die Spinerneuerung in höheren Intensitäten und damit in geringerem Korrekturbedarf. Bei hohen Fließgeschwindigkeiten steigt dieser jedoch durch die unvollständige Ausgangsmagnetisierung wieder an.

Durch die für jedes integrierte Strukturelement des Copolymers individuell berechneten Korrekturfaktoren (Abbildung 3.12b) war es möglich, die erhaltenen Rohdaten bei den beschriebenen Messbedingungen zu requantifizieren. Die Effizienz dieser Methode wird in Kapitel 4 bestätigt.

3.2.8 Theoretische Betrachtung der Magnetisierung unter Flussbedingungen

Wie in Kapitel 2.4.1 dargelegt existieren einige Arbeiten, die sich mit dem Verhalten von Kernen beim Durchfließen eines Magnetfeldes beschäftigen.

Hier soll eine einfache physikalische Betrachtung präsentiert werden, die es ermöglichen soll, die Magnetisierungsverläufe unter Flussbedingungen zu berechnen. Unter statischen Bedingungen gilt für die Magnetisierung M_z eines aus seiner Ausgangsmagnetisierung $M_{0,\text{statisch}}$ ausgelenkten Kerns in Abhängigkeit von der Zeit t :

$$M_z(t) = M_{0,\text{statisch}} \left(1 - e^{-\frac{t}{T_{1,\text{statisch}}}} \right) \quad (3.04)$$

Fließen die Kerne durch die Detektionszelle, so ist M_0 durch die maximale Verweildauer in der Detektionszelle τ limitiert. Es folgt:

$$M_{0,\text{Fluss}} = M_{0,\text{statisch}} \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_{1,\text{statisch}}}} \right) \quad (3.05)$$

In Abhängigkeit von der Pulswiederholungszeit t_{rep} gilt damit bei gegebenem Flusszellenvolumen unter Flussbedingungen:

$$M_{z,\text{Fluss}} = M_{0,\text{Fluss}} \left(1 - e^{-\frac{t_{\text{rep}}}{T_{1,\text{Fluss}}}} \right) \quad (3.06)$$

$T_{1,\text{Fluss}}$ wird dabei mit Gleichung 2.24a berechnet. Der nun vorliegende Ausdruck ermöglicht es, die relative Kernmagnetisierung (da $M_{0,\text{statisch}} = 100\%$ angenommen wird) während des Durchflusses durch die Messzelle im Probenkopf für verschiedene Detektionsvolumina, Flussraten, statische T_1 -Relaxationskonstanten und Pulswiederholungszeiten zu kalkulieren.

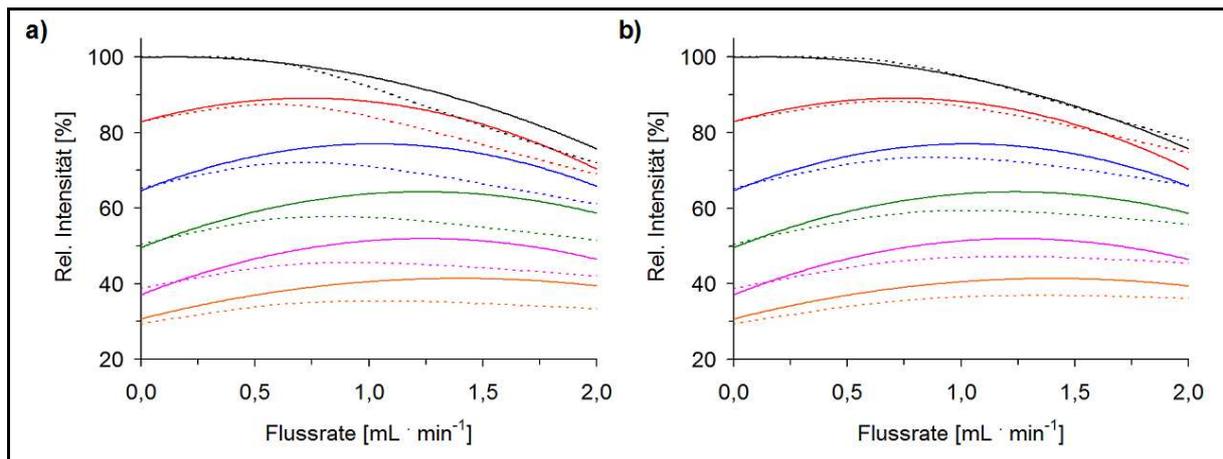


Abbildung 3.13. Signalintensitäten bei verschiedenen Pulswiederholungszeiten in Abhängigkeit von der Flussrate für die meta/para-Protonen (Phenylgruppe, PS), a) experimentell und berechnet (ohne Δt -Korrektur), b) experimentell und berechnet (mit Δt -Korrektur); — = experimentell, ••• = berechnet, $t_{rep} = 0,49 \text{ s}, 0,69 \text{ s}, 0,99 \text{ s}, 1,49 \text{ s}, 2,49 \text{ s}, 15,49 \text{ s}$.

Abbildung 3.13a zeigt die berechneten relativen Intensitätsverläufe im Vergleich zu den experimentell festgestellten für das Signal der meta/para-Protonen (Phenylgruppe, PS). Die berechneten Verläufe stimmen nur im Bereich kleiner Flussraten mit den experimentellen Kurven überein. Dies ist insbesondere für $t_{rep} = 15,49 \text{ s}$ unerwartet. Nach dieser Wartezeit zwischen den Pulsen sind die Protonen vollständig relaxiert, sodass die dargestellte Funktion ausschließlich $M_{0,\text{Fluss}}$ entsprechen sollte (Gleichung 3.05).

Die Abweichung ist dadurch zu erklären, dass die Probe nicht nur innerhalb von τ magnetisiert wird, sondern auch innerhalb eines bestimmten vorherigen Zeitraums. Anders ausgedrückt durchfließen die Kerne innerhalb des Probenkopfes zunächst ein inaktives Volumen, bis sie das für die Messung aktive Volumen der Detektionszelle erreichen. Dieses zusätzliche Volumen befindet sich bereits im Magnetinneren, sodass Kernmagnetisierung stattfindet. Die in diesem Bereich vorherrschenden Magnetfelder sind vom Magneten und dem Aufbau des Probenkopfes abhängig. Da sie aber nicht bekannt sind, wird dieses gesamte Vorvolumen in Bezug auf das im Detektionsbereich vorherrschende Feld an dieser Stelle als *effektives Vorvolumen* ΔV bezeichnet. Durch Einbeziehung der Flussrate F ergibt sich die effektive Vormagnetisierungszeit Δt :

$$\Delta t = \frac{\Delta V}{F} \quad (3.07)$$

ΔV kann als eine Gerätekonstante angesehen werden und über Δt aus den vorliegenden Messdaten berechnet werden. Dazu wird der experimentelle Verlauf für den ausrelaxierten Zustand ($t_{\text{rep}} = 15,49$ s) aus Abbildung 3.13a mit dem berechneten verglichen. Es gilt:

$$M_{0,\text{Fluss}}^{\text{theoretisch}} = M_{0,\text{statisch}} \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_{1,\text{statisch}}}} \right) \quad (3.08a)$$

und
$$M_{0,\text{Fluss}}^{\text{experimentell}} = M_{0,\text{statisch}} \left(1 - e^{-\frac{\tau + \Delta t}{T_{1,\text{statisch}}}} \right) \quad (3.08b)$$

Mit $M_{0,\text{statisch}} = 1$ folgt:

$$e^{-\frac{\tau}{T_{1,\text{statisch}}}} = 1 - M_{0,\text{Fluss}}^{\text{theoretisch}} \Rightarrow -\frac{\tau}{T_{1,\text{statisch}}} = \ln(1 - M_{0,\text{Fluss}}^{\text{theoretisch}}) \quad (3.09a)$$

und
$$e^{-\frac{\tau + \Delta t}{T_{1,\text{statisch}}}} = 1 - M_{0,\text{Fluss}}^{\text{experimentell}} \Rightarrow -\frac{\tau + \Delta t}{T_{1,\text{statisch}}} = \ln(1 - M_{0,\text{Fluss}}^{\text{experimentell}}) \quad (3.09b)$$

Durch Teilen von (3.09b) durch (3.09a) wird erhalten:

$$\begin{aligned} \frac{\tau + \Delta t}{\tau} &= \frac{\ln(1 - M_{0,\text{Fluss}}^{\text{experimentell}})}{\ln(1 - M_{0,\text{Fluss}}^{\text{theoretisch}})} \Leftrightarrow 1 + \frac{\Delta t}{\tau} = \frac{\ln(1 - M_{0,\text{Fluss}}^{\text{experimentell}})}{\ln(1 - M_{0,\text{Fluss}}^{\text{theoretisch}})} \\ \Leftrightarrow \Delta t &= \tau \cdot \left(\frac{\ln(1 - M_{0,\text{Fluss}}^{\text{experimentell}})}{\ln(1 - M_{0,\text{Fluss}}^{\text{theoretisch}})} - 1 \right) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Für die theoretische Berechnung der Intensitätsverläufe muss Δt in Gleichung 3.05 berücksichtigt werden, sodass folgt:

$$M_{0,\text{Fluss}} = M_{0,\text{statisch}} \left(1 - e^{-\frac{\tau + \Delta t}{T_{1,\text{statisch}}}} \right) \quad (3.11)$$

Abbildung 3.13b zeigt die resultierenden Funktionen. Die Kurven für den ausrelaxierten Zustand stimmen nun überein, während für kürzere Pulswiederholungszeiten die theoretischen Intensitäten niedriger sind als die experimentell bestimmten. Dieser Fehler korreliert mit der in Abschnitt 3.2.3 festgestellten Diskrepanz von theoretischen und experimentellen $T_{1,\text{Fluss}}$ und τ -Werten; die Aufklärung dieser Abweichung war jedoch nicht Teil der vorliegenden Arbeit.

Für ein gegebenes System (bekannte Detektionszelle, Probe und statische T_1 -Werte) können mithilfe der vorgestellten Theorie auch Korrekturfaktoren $f_{\text{theoretisch}}$ berechnet werden. Diese ergeben sich durch:

$$f_{\text{theoretisch}} = \frac{M_{0,\text{statisch}}}{M_{z,\text{Fluss}}} \quad (3.12)$$

Die für $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ kalkulierten Faktoren sind in Abbildung 3.14 den aus den Messungen bestimmten gegenübergestellt. Trotz der ungeklärten Abweichung der oben diskutierten Theorie vom experimentellen Befund ergeben sich für $f_{\text{experimentell}}$ und $f_{\text{theoretisch}}$ gute Übereinstimmungen.

Die Ergebnisse der Verwendung theoretischer Korrekturfaktoren für die Auswertung von SEC-NMR-Daten werden in Kapitel 4 diskutiert.

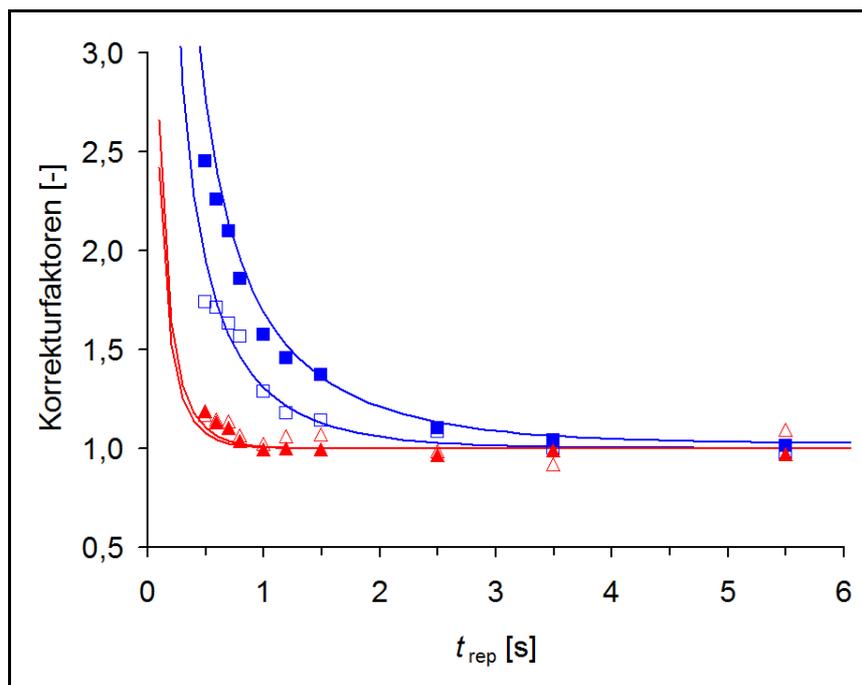


Abbildung 3.14. Faktoren zur Korrektur der Relaxationsfehler bei einer Flussrate von $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, ■ = meta/para-Protonen (Phenylgruppe, PS) (experimentell), □ = ortho-Protonen (Phenylgruppe, PS) (experimentell), ▲ = rr-Signal (α -CH₃-Gruppe, PMMA) (experimentell), △ = mr-Signal (α -CH₃-Gruppe, PMMA) (experimentell), — = theoretische Korrekturfaktoren.

3.3 Fazit von Kapitel 3

In diesem Kapitel wurde mithilfe eines PS-*b*-PMMA-Copolymers demonstriert, wie sich Kerne unter Flussbedingungen im Magnetfeld verhalten.

Die makroskopische T_1 -Relaxationskonstante nahm mit zunehmender Flussrate ab. Dies ist durch die Spinerneuerung zu erklären. Es ergaben sich jedoch insbesondere für die Berechnung der Aufenthaltsdauer τ der Kerne in der aktiven Messzelle Abweichungen zur Theorie, deren Klärung nicht Teil dieser Arbeit war.

Die Signalintensitäten bei verschiedenen Pulswiederholungszeiten konnten durch Veränderung der Flussrate beeinflusst werden. Wenn t_{rep} kürzer war als die T_1 -Relaxationszeit, so erhöhte sich die Signalintensität zunächst durch die Spinerneuerung. Ab einer bestimmten Flussrate nahmen die Integralwerte jedoch wieder ab. Diese Beobachtung konnte durch einen Zustand unvollständiger Ausgangsmagnetisierung erklärt werden.

Die Erhöhung der Pulswiederholungszeit bei verschiedenen Flussraten führte zu größer werdenden Signalintensitäten. Die Kurven konnten mathematisch beschrieben werden und liefen auf Plateauwerte hinaus, die sich flussratenbedingt voneinander unterschieden.

Durch die Veränderung des Pulswinkels bei gegebenem kurzen t_{rep} wurde festgestellt, dass die maximalen Intensitäten von Kernen mit zunehmender T_1 -Relaxationszeit zu kleineren Pulswinkeln im Vergleich zur 90° -Auslenkung verschoben sind.

Die chemische Zusammensetzung des Copolymers konnte durch Variation der Messdaten nur dann korrekt berechnet werden, wenn entweder die Pulswiederholungszeit hinreichend groß oder der Auslenkungsgrad hinreichend klein gewählt wurde. Beide Optionen waren jedoch nicht zielführend, um die SEC mit der NMR-Spektroskopie unter chromatographisch üblichen Bedingungen zu koppeln.

Zur Lösung des Problems wurden Korrekturfaktoren vorgeschlagen, die sich aus den Messdaten der in diesem Kapitel durchgeführten Experimente berechnen ließen. Diese Faktoren sollen dazu dienen, nicht quantitative Daten in quantitative zu überführen. Die Anwendung von Korrekturfaktoren wird in Kapitel 4 demonstriert.

Schließlich wurde ein theoretischer Ansatz entwickelt, der die Ergebnisse der Messungen gut wiedergeben konnte. Einzig die oben angeführte Abweichung limitierte die Theorie. Für die Ermittlung von theoretischen Korrekturfaktoren fiel dieses Problem jedoch nicht stark ins Gewicht.

Insgesamt werden somit folgende Parameter für die onflow SEC-NMR-Kopplung vorgeschlagen: Die Probenkonzentration soll $2,7 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ bei einem Injektionsvolumen von $0,1 \text{ mL}$ betragen. Es soll bei einer Fließgeschwindigkeit von $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ gearbeitet werden, die im chromatographisch üblichen Bereich liegt. Die Pulswiederholungszeit soll $t_{\text{rep}} = 0,69 \text{ s}$ sein, sodass bei 16 Scans alle 11 s ein SEC-NMR-Spektrum (also ein Datenpunkt eines Chromatogramms) aufgenommen werden kann. Der Pulswinkel soll 90° betragen. Für diese Parameter ergeben sich dann folgende Faktoren zur Korrektur des Intensitätsverlusts durch die kurze Pulswiederholungszeit:

- a) experimentell bestimmte Faktoren: PS(meta/para) = 2,09; PS(ortho) = 1,58; PMMA(mr) = 1,22; PMMA(rr) = 1,18.
- b) theoretische Faktoren: PS(meta/para) = 2,16; PS(ortho) = 1,58; PMMA(mr) = 1,03; PMMA(rr) = 1,04.

4 Anwendung und Test der onflow SEC-NMR-Kopplung: Charakterisierung von PS-PMMA Block-Copolymeren

4.1 Zielsetzung und Vorbereitung

4.1.1 Zielsetzung

In Kapitel 3 wurde gezeigt, wie sich Kerne unter Flussbedingungen im Magnetfeld verhalten. Unter der Maßgabe, SEC und NMR unter normalen SEC-Bedingungen zu koppeln, wurde eine Möglichkeit geschaffen, Spektren mit kurzen Pulswiederholungszeiten zu akkumulieren und die entstehenden Relaxationsfehler im Anschluss an die Datenaufnahme zu korrigieren. Dies soll nun erstmalig auf die neue onflow SEC-NMR-Kopplung angewendet werden. Hierfür sollen Block-Copolymere aus Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) untersucht werden. Aus den onflow NMR-Spektren sollen die Chromatogramme der einzelnen Blöcke und der Copolymere sowie deren chemische Heterogenitäten ermittelt werden. Schließlich soll demonstriert werden, wie aus den vorliegenden Messdaten und Homopolymer-Kalibrierungen die Molmassen M_n , M_w und M_p bestimmt werden können. Um die Qualität der Ergebnisse aus den onflow SEC-NMR-Messungen zu bewerten, wurden die Proben auch mittels der bekannten Multidetektor-SEC-Methode^[9] charakterisiert. Diese SEC-RI-UV-Analysen^[133] wurden durch die PSS GmbH (Mainz, Deutschland) durchgeführt.

4.1.2 Vorbereitung: Proben und mobile Phase

Die fünf PS-*b*-PMMA-Proben SM-1 bis SM-5 wurden zunächst durch ¹H-NMR-Messungen (500,13 MHz, CD₂Cl₂) untersucht. Die Spektren lieferten als Informationen die mittlere Zusammensetzung der Copolymere (mol-% PS, mol-% PMMA) und die mittlere Taktizität der PMMA-Blöcke (mol-% mm-Triaden (Isotaktizität), mol-% mr-Triaden (Ataktizität), mol-% rr-Triaden (Syndiotaktizität)). Die Ergebnisse sind mit denen aus den SEC-NMR-Messungen in den Tabellen 4.1 und 4.3 (Abschnitte 4.2.1 und 4.2.3) zusammengefasst. Die allgemeine Struktur von PS-*b*-PMMA und ¹H-NMR-Spektren eines solchen Copolymers wurden im vorangegangenen Kapitel gezeigt (siehe Abbildung 3.2 und 3.3).

Die mobile Phase für die SEC-NMR-Kopplung musste zwei wichtige Eigenschaften besitzen. Zum Einen sollte sie die Probe gut lösen, um mögliche Wechselwirkungen derselben mit der stationären Phase zu minimieren; zum Anderen durften die Lösungsmittelsignale in den NMR-Spektren nicht so mit denen des Copolymers überlappen, dass dieses nicht mehr charakterisiert werden konnte.

Als Lösungsmittel wurde das in der SEC häufig verwendete Tetrahydrofuran (THF) gewählt, dessen zwei Signale chemische Verschiebungen von $\delta = 1,75$ ppm und $\delta = 3,6$ ppm hatten. Dies führte dazu, dass die Methoxygruppe des MMA durch das tieffeldige Lösungsmittelsignal überlagert wurde und schließlich durch die Lösungsmittelunterdrückung verloren ging (siehe Abbildungen 3.3 und 4.1). Der PMMA-Block konnte dennoch über die nach Taktizität aufgeteilten Signale der α -CH₃-Gruppe (0,8 ppm – 1,2 ppm) identifiziert werden. Der PS-Block ließ sich über die aromatischen Protonen charakterisieren.

Die SEC-NMR-Analyse von PS-*b*-PMMA-Copolymeren in THF war somit für beide Blöcke möglich und konnte zudem Informationen über die Taktizität des PMMA-Blocks liefern.

4.2 SEC-NMR-Messungen

4.2.1 Datenprozessierung, Chromatogramme und chemische Heterogenität

Die fünf Proben SM1-SM5 wurden nun mit der neuen onflow SEC-NMR-Kopplung untersucht. Während der Chromatographie wurden dabei fortwährend NMR-Spektren des fließenden Mediums aufgenommen, denen dementsprechend Retentionszeiten zugeordnet werden konnten. Die chromatographischen und NMR-spektroskopischen Parameter sind in Kapitel 3.3 angegeben. Abbildung 4.1 zeigt die onflow SEC-NMR-Spektren von Probe SM-4 im Zeitbereich ihrer Elution als Konturdarstellung und das daraus entnommene Spektrum des Elutionsmaximums. Die weitere Prozessierung der Spektren unterschied sich zunächst nicht von den in der NMR-Analytik üblichen Schritten und beinhaltete eine Phasen- und Basislinienkorrektur sowie die Integration der relevanten Signale.

Nach Korrektur der Relaxationsfehler (für die Korrekturfaktoren siehe Kapitel 3.3) und Normierung der Integrale auf ein Proton wurden die SEC-NMR-Chromatogramme ermittelt.

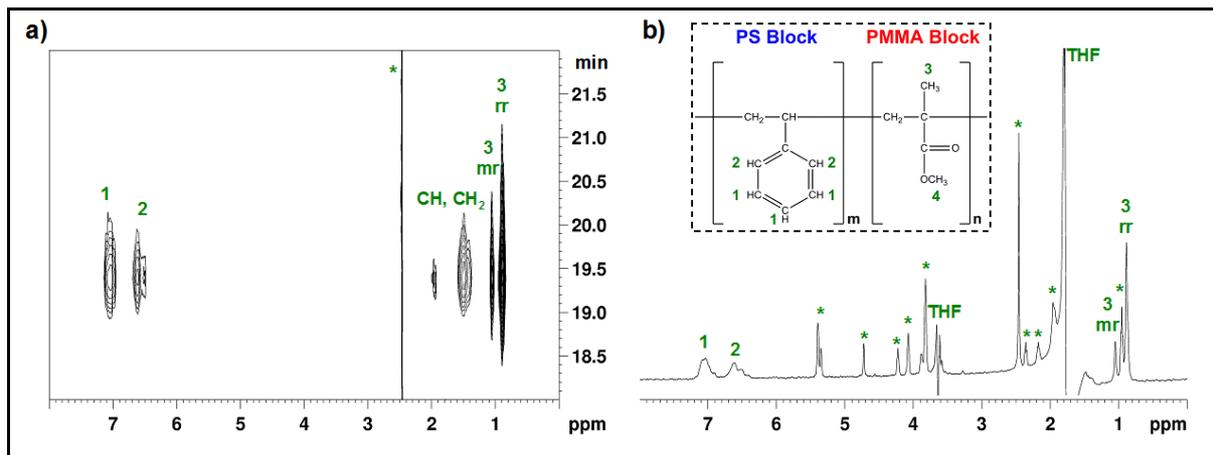


Abbildung 4.1. a) Onflow SEC- ^1H /NMR-Spektrum (500,13 MHz, THF, $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) von Probe SM-4 mit WET-Lösungsmittelunterdrückung; b) Spektrum des Elutionsmaximums; * = Verunreinigung im THF; aus Übersichtsgründen wurden in (a) Verunreinigungen und THF-Restsigale subtrahiert.

Die Wirkung der Korrektur wird in Abbildung 4.2a verdeutlicht. Hier sind die unkorrigierten SEC-NMR-Chromatogramme von Probe SM-1 den mit experimentell bestimmten Faktoren korrigierten gegenübergestellt. Besonders die aromatischen Protonen des PS werden durch die kurze Pulswiederholungszeit beeinflusst, sodass deren Intensitäten deutlich stärker verringert sind als die der $\alpha\text{-CH}_3$ -Gruppe des PMMA. Folglich erscheint das PS-Chromatogramm ohne Korrektur weniger intensiv als mit Korrektur, während die Abweichung für PMMA geringer ausfällt. Abbildung 4.2b vergleicht die Korrekturmethode mit experimentellen und mit theoretischen Faktoren. Es ergeben sich Abweichungen zu Ungunsten von PMMA, was durch die kleineren theoretischen PMMA-Koeffizienten bedingt ist.

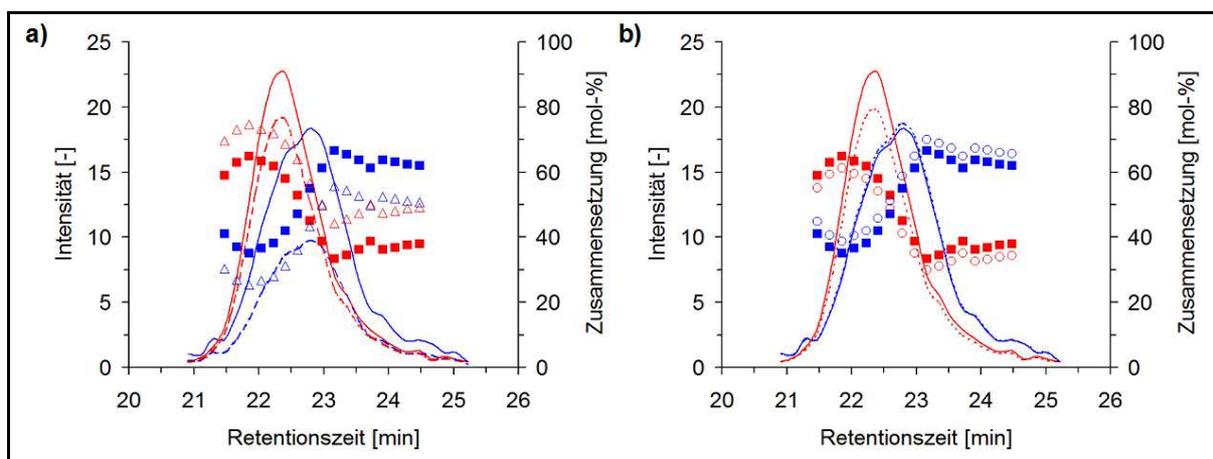


Abbildung 4.2. Chromatogramme und chemische Heterogenität von Probe SM-1; a) unkorrigiert und mit exp. Faktoren korrigiert, b) mit exp. und theor. Faktoren korrigiert; Chromatogramme: --- = PS-/PMMA (unkorr.), — = PS-/PMMA (exp.), ••• = PS-/PMMA (theor.); chemische Heterogenität: Δ = mol-% PS-/PMMA (unkorr.), \blacksquare = mol-% PS-/PMMA (exp.), \circ = mol-% PS-/PMMA (theor.).

Schließlich wurden die Spektren aller Proben wie oben beschrieben prozessiert. Unter Verwendung der experimentell bestimmten Korrekturfaktoren ergaben sich die in Abbildung 4.3 dargestellten SEC-NMR-Chromatogramme und chemische Heterogenitäten. Die Chromatogramme wurden dabei relativ zu den Intensitäten an den Elutionsmaxima der Copolymerkurven berechnet.

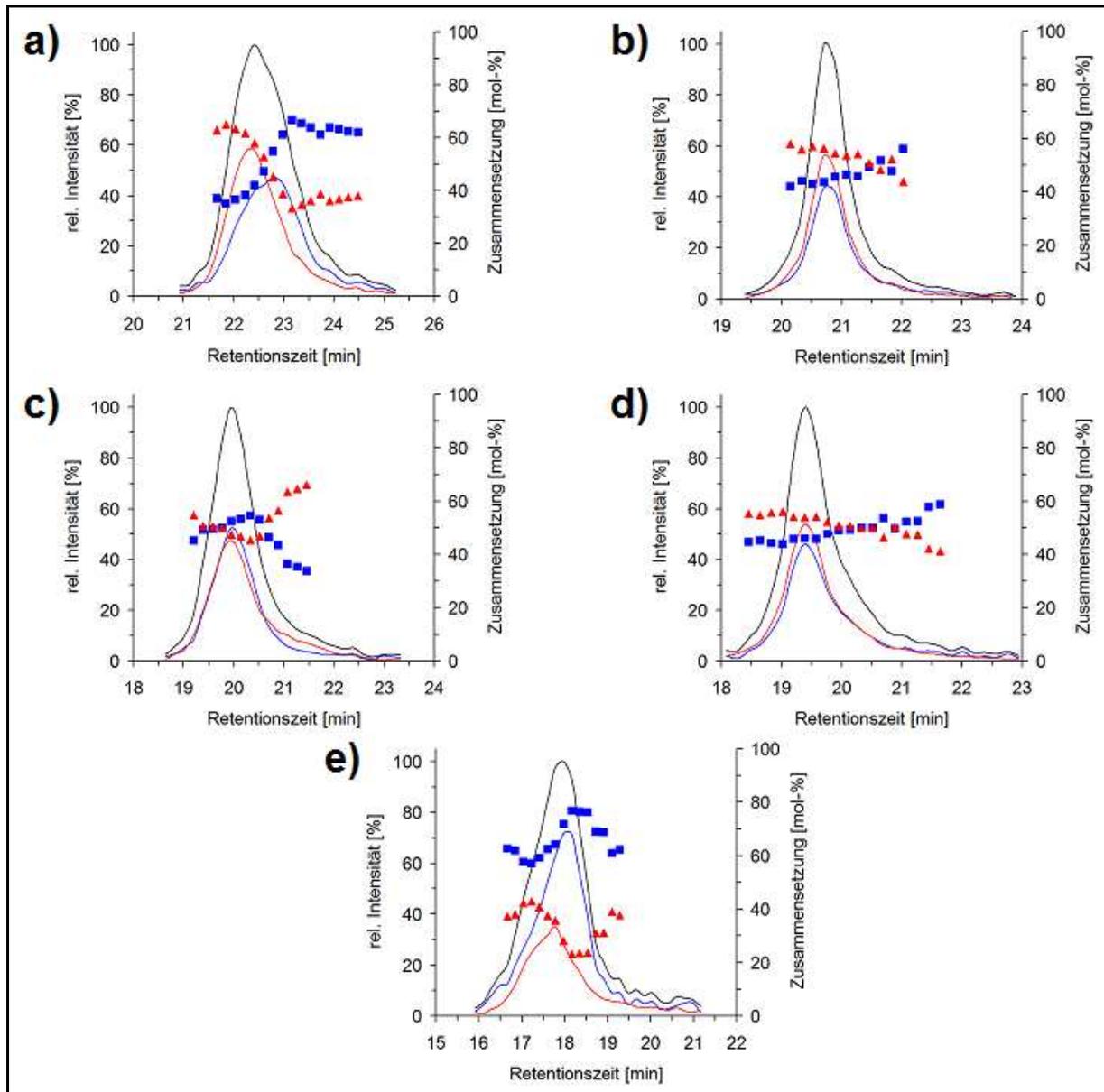


Abbildung 4.3. Onflow SEC-NMR-Chromatogramme und chemische Heterogenität für Probe a) SM-1, b) SM-2, c) SM-3, d) SM-4, e) SM-5; — = PS-Chromatogramm, — = PMMA-Chromatogramm, — = Copolymer-Chromatogramm (Summe aus PS und PMMA), ■ = mol-% PS, ▲ = mol-% PMMA.

Aus Abbildung 4.3 können mehrere Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Probe SM-1 zeigt für den PS- und den PMMA-Block unterschiedliche Kurvenformen. Während der PMMA-Block monomodal eluiert, hat der PS-Block eine bimodale Tendenz. Das deutet darauf hin, dass die Probe neben dem Copolymer auch PS-Homopolymer enthält. Dessen Existenz kann auf terminierte PS-Ketten aus der sequenziell durchgeführten anionischen Block-Copolymer-Synthese zurückgeführt werden (die MMA-Polymerisation wurde durch den PS-Block gestartet). PS-Homopolymer wurde in dieser Probe bereits mittels Chromatographie unter kritischen Bedingungen und NMR-Detektion (LCCC-NMR) nachgewiesen^[136]. Das Elutionsmaximum von PS ist durch den Homopolymer-Anteil im Vergleich zum PMMA-Chromatogramm zu kleineren Molmassen verschoben. Die Coelution der beiden Fraktionen wird durch die chemische Heterogenität verdeutlicht. Mit höheren Retentionszeiten (und damit kleineren Molmassen) nimmt der Styrol-Anteil in der Probe zu.
- Die Proben SM-2 und SM-4 eluieren monomodal mit übereinstimmenden Elutionsmaxima der jeweiligen PS- und PMMA-Blöcke. Die chemische Heterogenität zeigt mit zunehmender Retentionszeit einen geringen Anstieg des Styrol-Anteils.
- Bei Probe SM-3 ist in Richtung kleiner Molmassen ein deutlicher Anstieg des PMMA-Anteils zu sehen. Es ist bekannt, dass Probe SM-3 PMMA-Homopolymer enthält^[137]. Dadurch ist der Befund aus den hier präsentierten SEC-NMR-Messungen erklärbar.
- Bei Probe SM-5 ist zu sehen, dass die Chromatogramme und dementsprechend die Elutionsmaxima der Blöcke im Vergleich zueinander verschoben sind. Das PS-Chromatogramm zeigt dabei höhere Retentionszeiten. Folglich nimmt der Styrol-Anteil in Richtung kleinerer Molmassen zu. Die SEC-NMR-Analyse lässt daher die Annahme zu, dass die Probe auch PS-Homopolymer enthält. Dies wurde bereits mittels LCCC-NMR nachgewiesen^[136].

Um die Qualität der SEC-NMR-Resultate beurteilen zu können, wurden die Proben auch mit SEC-Messungen mit multipler Detektion (SEC-RI-UV) analysiert. Die Chromatogramme und die Zusammensetzungs-Verteilungen zeigten dabei gute Übereinstimmungen^[133].

Die SEC-NMR-Chromatogramme des PS- und PMMA-Blocks sowie des Copolymers wurden dazu verwendet, die mittleren Gesamt-Zusammensetzungen der Proben zu berechnen, indem die Intensitätswerte aller Spuren signalweise aufsummiert und zueinander ins Verhältnis

gesetzt wurden. Die hieraus erhaltenen Ergebnisse geben im Vergleich zu denen aus Messungen im NMR-Röhrchen (siehe Abschnitt 4.1.2) an, welche Genauigkeit mit der Methode zur Korrektur des Relaxationsfehlers für SEC-NMR-Daten erzielt werden kann. In Tabelle 4.1 sind die berechneten mittleren Gesamt-Zusammensetzungen gegenübergestellt. Aus den SEC-NMR-Messungen wurden sowohl unkorrigierte als auch mit experimentellen und theoretischen Faktoren korrigierte Werte berechnet.

Tabelle 4.1. Mittlere Zusammensetzungen der Proben aus ^1H -NMR- und SEC-NMR-Messungen.

Probe	^1H -NMR	SEC-NMR (unkorrigiert)	SEC-NMR (exp.)	SEC-NMR (theor.)
	PS/PMMA [mol-%]	PS/PMMA [mol-%]	PS/PMMA [mol-%]	PS/PMMA [mol-%]
SM-1	47,0 / 53,0	38,8 / 61,2	50,2 / 49,8	54,1 / 45,9
SM-2	45,1 / 54,9	35,3 / 64,7	46,3 / 53,7	50,2 / 49,8
SM-3	48,1 / 51,9	38,5 / 61,5	49,8 / 50,2	53,8 / 46,2
SM-4	47,4 / 52,6	36,3 / 63,7	47,6 / 52,4	51,5 / 48,5
SM-5	64,8 / 35,2	55,7 / 44,3	66,6 / 33,4	70,0 / 30,0

Wie zu erwarten war, ist die aus den unkorrigierten SEC-NMR-Daten berechnete chemische Zusammensetzung deutlich zu Ungunsten von PS verschoben. Erst die Korrektur des Relaxationsfehlers mit den experimentell bestimmten Faktoren brachte eine gute Übereinstimmung zu den Messungen im NMR-Röhrchen. Dadurch wurde der Beweis erbracht, dass die Relaxationsfehler-Korrektur mit experimentell bestimmten Koeffizienten funktioniert. Weiterhin stimmten die Zusammensetzungen sehr gut mit denen aus SEC-RI-UV-Messungen überein^[133].

Abbildung 4.2b entsprechend wurden nach Korrektur mithilfe der Theorie etwas höhere PS-Anteile berechnet als bei Verwendung der experimentellen Faktoren. Daraus resultiert eine mittlere Abweichung von 11 % gegenüber der ^1H -NMR-Zusammensetzung der Proben. Dennoch ist die Genauigkeit deutlich höher als bei Verzicht auf die Korrektur, sodass die Theorie-Methode sinnvoll eingesetzt werden kann, wenn keine experimentelle Bestimmung von Korrekturfaktoren möglich ist.

4.2.2 Molmassenbestimmung

Zur Molmassenbestimmung wurde das SEC-NMR-System mit definierten Standards kalibriert. Auf diese Weise konnte jeder Retentionszeit sowohl für Polystyrol (PS) als auch

für Polymethylmethacrylat (PMMA) eine entsprechende Molmasse zugeordnet werden. Die hierfür verwendeten Polymere sind in Kapitel 10.5.1 aufgeführt. Die erhaltenen Kalibrierkurven sind in Abbildung 4.4a dargestellt.

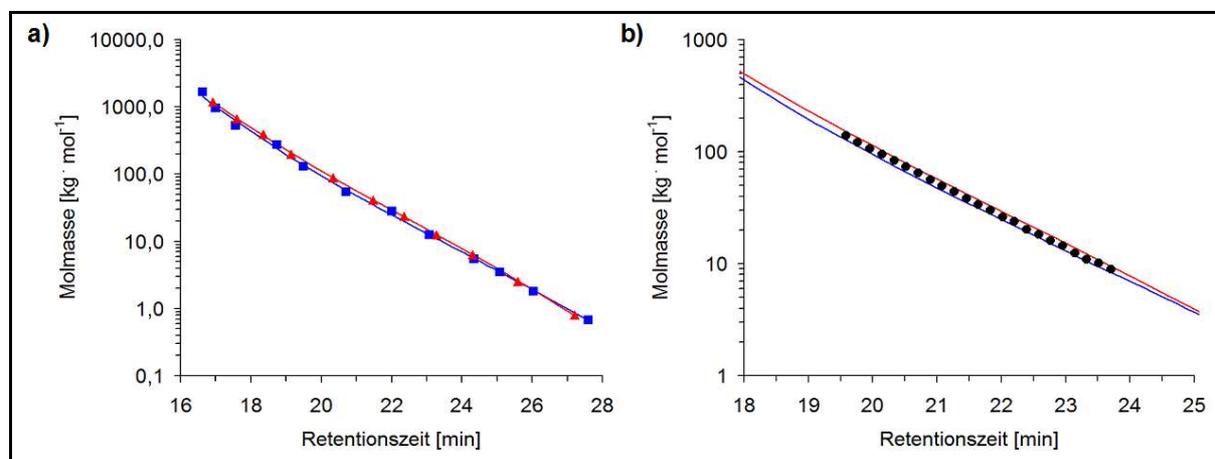


Abbildung 4.4. Ergebnisse der Kalibrierung der SEC-Säulen; a) PS und PMMA-Homopolymerstandards, $\blacksquare/\blacktriangle$ = PS-/PMMA-Datenpunkte, $\text{---}/\text{---}$ = PS-/PMMA-Kalibrierfunktion (Anpassung: Polynom dritter Ordnung); b) mithilfe der Zusammensetzungs-Verteilung aus den Homopolymer-Kalibrierungen generierte Copolymerkalibrierung für Probe SM-2 (\bullet).

Es fällt auf, dass das zu einer gegebenen Retentionszeit eluierende PS eine kleinere Molmasse aufweist als PMMA. Anders formuliert verlässt eine PS-Probe zu einem früheren Zeitpunkt die Säulen als eine PMMA-Probe gleicher Molmasse. Für ein gegebenes Molekulargewicht nimmt PS in THF also ein größeres hydrodynamisches Volumen ein als PMMA.

Um aus den onflow SEC-NMR-Messungen der Copolymere die Molmassen M_n , M_w und M_p zu berechnen, wurden die stoffmengenbezogenen chemischen Heterogenitäten aus Abbildung 4.3 mithilfe der Molmassen von Styrol und MMA ($M_S = 104,15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{MMA}} = 100,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) in massenbezogene Verteilungen konvertiert. Anschließend konnte mit Gleichung 2.21^[9] auf Basis der Homopolymer-Kalibrierungen (Abbildung 4.4a) für jede Probe eine individuelle Copolymer-Molmassenskala berechnet werden. Exemplarisch ist dies in Abbildung 4.4b für Probe SM-2 dargestellt. Aus diesen Funktionen und den Copolymer-Chromatogrammen wurden schließlich die Molmassenverteilungen $w(\lg(M_{\text{Copolymer}}))$ (siehe Abbildung 4.5), die mittleren Molmassen M_n und M_w (siehe Gleichungen 2.19a und 2.19b) und die Molmassen an den Elutionsmaxima M_p berechnet. Die Ergebnisse in Abhängigkeit von der verwendeten Kalibrierung (PS/PMMA/Copolymer) sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

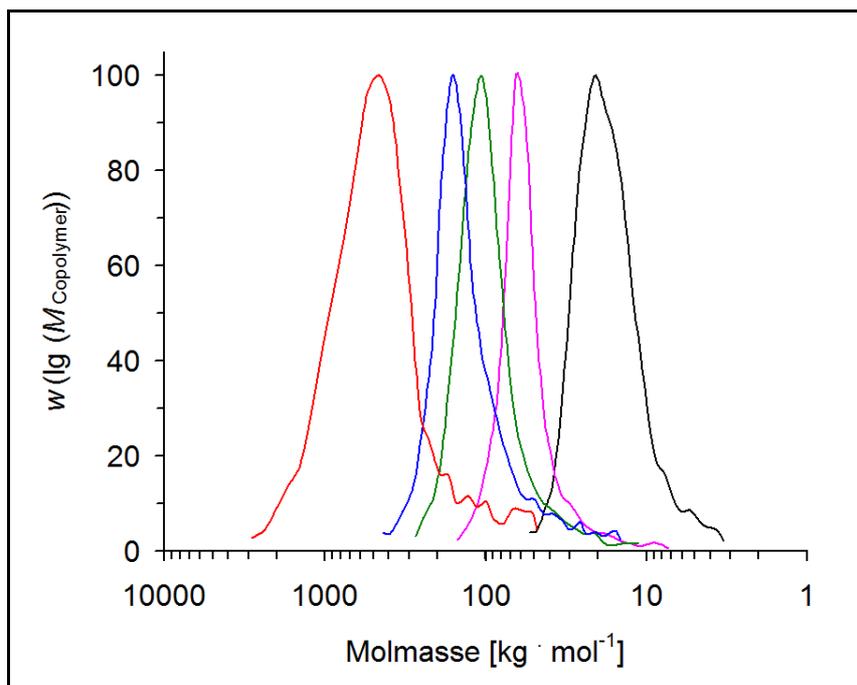


Abbildung 4.5. Molmassenverteilungen der Copolymere; — = Probe SM-1, — = Probe SM-2, — = Probe SM-3, — = Probe SM-4, — = Probe SM-5.

Tabelle 4.2. Mittlere Molmassen M_n und M_w und Molmasse am Elutionsmaximum M_p der Copolymere in Abhängigkeit von der Kalibrierung.

Probe	PS-Kalibrierung	PMMA-Kalibrierung	Copolymer-Kalibrierung
	$M_n / M_w / M_p$ [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	$M_n / M_w / M_p$ [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	$M_n / M_w / M_p$ [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]
SM-1	15,1 / 17,8 / 17,7	17,4 / 20,9 / 20,8	16,1 / 19,4 / 19,4
SM-2	47,0 / 54,1 / 52,4	56,2 / 65,0 / 63,0	51,6 / 59,8 / 58,1
SM-3	72,9 / 90,7 / 91,1	87,1 / 108,6 / 109,4	80,8 / 99,4 / 99,4
SM-4	106,3 / 131,7 / 135,9	127,0 / 156,5 / 162,0	116,4 / 144,5 / 149,4
SM-5	395,0 / 519,6 / 428,0	454,8 / 583,5 / 489,3	413,2 / 540,6 / 444,5

In Einklang mit Abbildung 4.4 sind die mittels PS-Kalibrierung berechneten Molmassen signifikant kleiner als bei Verwendung der PMMA-Kalibrierung. Mit der vorgeschlagenen Näherung durch die Copolymer-Skala^[9] liegen die Molmassen M_n , M_w und M_p entsprechend zwischen diesen Werten. Um diese Skala berechnen zu können, muss die chemische Heterogenität zugänglich sein und in Massenanteile konvertiert werden. Diese Aussage demonstriert den Vorteil des NMR-Spektrometers als Detektor in der SEC-Trennung von Block-Copolymeren, weil in den Spektren Elemente beider Blöcke unterscheidbar voneinander zu finden sind. Die als Alternative genannte Methode der multiplen Detektion benötigt dafür mindestens zwei voneinander verschiedene in Reihe geschaltete Detektoren (z. B. UV und RI) und weitere Kalibrierungen, die verschiedene Konzentrationen der

beteiligten Polymertypen mit den detektierten Intensitäten aller Detektoren in Verbindung bringen^[9].

Um die Qualität der SEC-NMR-Ergebnisse einordnen zu können, kann auf die mittels SEC-RI-UV bestimmten Molmassen zurückgegriffen werden^[133]. Es stellte sich heraus, dass beide Methoden zu vergleichbaren Ergebnissen bezüglich M_w kommen^[133]. Für M_n wurden jedoch in den onflow SEC-NMR-Messungen um bis zu 10 % kleinere Werte in Bezug auf SEC-RI-UV berechnet. Dies ist maßgeblich auf das Durchströmen der im Vergleich zu anderen Detektoren größeren Messzelle im NMR-Probenkopf zurückzuführen.

4.2.3 Charakterisierung der PMMA-Blöcke hinsichtlich ihrer Strukturelemente

Die Abhängigkeit der Taktizität von der SEC-Retentionszeit (und damit von der Molmasse) kann Informationen über den Polymerisationsvorgang enthalten, beispielsweise die Reaktivität der propagierenden Spezies betreffend. Dies wurde bereits für anionisch mit Grignardreagenz-Initiierung polymerisiertes MMA mittels SEC-NMR gezeigt^[13].

Für die Lithiumorganyl-initiierten PMMA-Blöcke der hier vorliegenden Proben konnten entsprechende Taktizitäts-Verteilungen ebenfalls ermittelt werden. Die α -CH₃-Gruppe ist durch drei Signale im Verschiebungsbereich von 0,8 ppm bis 1,2 ppm in ihre Taktizitäten (syndiotaktisch (rr), ataktisch (mr), isotaktisch (mm)) unterteilt. Bei den SEC-NMR-Messungen konnten die mm-Triaden jedoch aufgrund ihrer geringen Intensitäten nicht in die Auswertung mit einbezogen werden. Die Zusammensetzungen des PMMA-Blocks aus ataktischen und syndiotaktischen Elementen in Abhängigkeit von der Retentionszeit sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

Bei allen Proben blieben die Verteilungen unabhängig von der Retentionszeit und damit von der Molmasse, so dass die Synthesen der PMMA-Blöcke mit gleichbleibenden Reaktivitäten verlaufen sein müssen. Die mittleren mikrostrukturellen Zusammensetzungen der PMMA-Blöcke sind in Tabelle 4.3 zusammen mit Ergebnissen aus ¹H-NMR-Messungen zu finden. Aufgrund der konstanten Verläufe der detektierbaren Triaden (mr, rr) wurden die mm-Werte aus den ¹H-NMR-Messungen in die Berechnungen der SEC-NMR-Mittelwerte einbezogen. Der Vergleich der Röhrenmessungen mit SEC-NMR zeigt gute Übereinstimmungen.

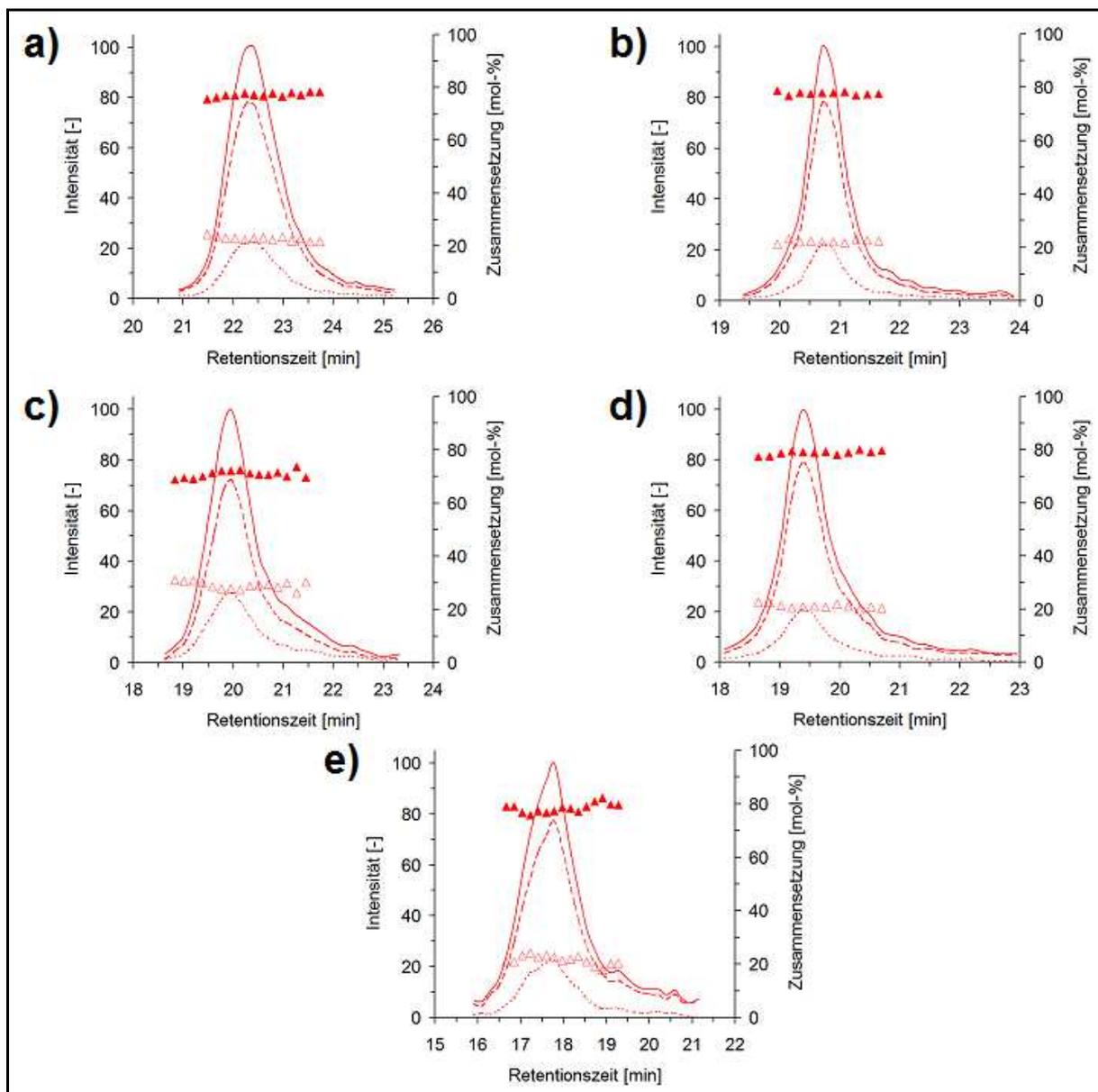


Abbildung 4.6. PMMA-Mikrostruktur in Abhängigkeit von der Retentionszeit von Probe a) SM-1, b) SM-2, c) SM-3, d) SM-4, e) SM-5; - - - = rr-Kurve, ••• = mr-Kurve, — = PMMA-Kurve (Summe aus rr und mr), ▲ = mol-% rr, △ = mol-% mr.

Tabelle 4.3. Mittlere Taktizitäts-Zusammensetzung der PMMA-Blöcke.

Probe	¹ H-NMR	SEC-NMR
	mm / mr / rr [mol-%]	mm / mr / rr [mol-%]
SM-1	2,4 / 23,0 / 74,6	2,4 / 22,0 / 75,6
SM-2	1,7 / 21,1 / 77,2	1,7 / 22,0 / 76,3
SM-3	3,0 / 26,1 / 70,9	3,0 / 27,6 / 69,4
SM-4	1,4 / 20,7 / 77,9	1,4 / 20,9 / 77,7
SM-5	2,3 / 24,3 / 73,4	2,3 / 21,8 / 75,9

4.3 Fazit von Kapitel 4

Mithilfe der in Kapitel 3 geschaffenen Voraussetzungen bezüglich der Quantifizierung von im onflow-Modus gemessenen NMR-Daten wurde das NMR-Spektrometer als onflow-Detektor für die SEC-Trennung von fünf PS-PMMA Block-Copolymeren genutzt. Dabei wurde Wert darauf gelegt, unter chromatographischen Bedingungen zu arbeiten. Aus den aufgenommenen Spektren ergaben sich in Abhängigkeit von der Retentionszeit die Chromatogramme der PS-Blöcke, der PMMA-Blöcke und der Copolymere. Weiterhin konnten sowohl die chemischen Heterogenitäten als auch die mittleren Gesamt-Zusammensetzungen der Proben bestimmt werden. Für letztere ergaben sich bei Verwendung experimentell bestimmter Korrekturfaktoren (Abschnitt 3.2.7) sehr gute und bei Nutzung der mit der Theorie berechneten Koeffizienten (Abschnitt 3.2.8) brauchbare Übereinstimmungen mit Ergebnissen aus ^1H -NMR-Messungen der ungetrennten Proben. Dadurch wurde die Verwendbarkeit von Korrekturfaktoren für nicht quantitative onflow-Daten bewiesen und für die vorgestellte neue onflow SEC-NMR-Methode eine hohe Präzision in Bezug auf die ermittelbare chemische Zusammensetzung festgestellt.

Die onflow SEC-NMR-Kopplung konnte auf Basis von Homopolymer-Kalibrierungen dazu verwendet werden, mithilfe der chemischen Heterogenitäten Copolymer-Molmassenskalen für jede Probe zu ermitteln. Diese wurden zur Berechnung der mittleren Molmassen M_n und M_w und der Molmasse des Elutionsmaximums M_p herangezogen. Durch Vergleich dieser Molmassen mit solchen, die nur auf Basis von Homopolymer-Kalibrierungsfunktionen berechnet wurden, konnte gezeigt werden, dass die Copolymerskalen zu realistischeren Ergebnissen führen. Die hierfür notwendigen chemischen Heterogenitäten konnten mit dem NMR-Detektor leicht ermittelt werden, was eine besondere Stärke der Methode ist. Die bekannte Alternative (SEC mit multipler Detektion) benötigt dafür weitere Kalibrierungen für jedes Stoffsystem. Zur Verifikation der mittels der onflow SEC-NMR-Methode berechneten Molmassen lagen auch Ergebnisse aus SEC-RI-UV-Messungen vor. Es ergaben sich für M_w gute Übereinstimmungen und für M_n Abweichungen von bis zu 10 % in Richtung kleinerer Werte bei der onflow SEC-NMR-Methode. Dies wurde auf die große Messzelle im Probenkopf zurückgeführt.

Schließlich war für die PMMA-Blöcke die Untersuchung der Mikrostruktur in Abhängigkeit von der Retentionszeit möglich. Diese ließ Rückschlüsse auf den zugehörigen Syntheseschritt zu. Die Möglichkeit, die Taktizität eines Polymers aufzuklären, ist eine besondere Stärke der NMR-Spektroskopie in der Polymeranalytik.

5 Charakterisierung von PI-PMMA Block-Copolymeren mittels onflow SEC-NMR

5.1 Zielsetzung und Vorbereitung

5.1.1 Zielsetzung

In den Kapiteln 3 und 4 wurde eine neue onflow SEC-NMR-Methode entwickelt und getestet, die mit chromatographischen Bedingungen arbeitete. Für die dort untersuchten PS-PMMA Block-Copolymere wurde dabei eine hohe Präzision in Bezug auf die chemische Zusammensetzung der Copolymere und eine gute Genauigkeit bei der Bestimmung von deren Molmassen im Vergleich zu bekannten Methoden erreicht.

Innerhalb dieses Kapitels soll die Charakterisierung von sieben Polyisopren-PMMA Block-Copolymer-Proben mittels onflow SEC-NMR erfolgen. Dies beinhaltet zunächst die Bestimmung der chemischen Heterogenitäten und der Molmassen M_n und M_w wie in Kapitel 4 demonstriert. Für die PI-PMMA-Proben ist dies deshalb anspruchsvoll, weil hier nicht nur für die PMMA-Blöcke Unterstrukturen detektiert werden (Taktizität), sondern gleichzeitig auch für die PI-Blöcke (verschiedene isomere Formen in der Polymerkette). Dadurch soll auch der Vorteil des NMR-Detektors genutzt werden, dass verschiedene sehr ähnliche Strukturelemente simultan untersucht werden können.

Weiterhin soll die Molmassenbestimmung mit Copolymer-Skalen denen mit einer PS-Kalibrierung gegenübergestellt werden. Letztere Variante ist aufgrund der hohen Verfügbarkeit von eng verteilten und wohldefinierten PS-Homopolymeren eine routinemäßig verwendete Kalibrierung in der SEC, unabhängig vom zu untersuchenden System. Durch den getroffenen Vergleich mit den Copolymer-Skalen soll herausgestellt werden, welche Fehler bei Verwendung von PS-Skalen in Kauf genommen werden.

5.1.2 Charakterisierung der Proben mittels $^1\text{H-NMR}$ und SEC-RI

Alle Proben wurden zunächst mittels $^1\text{H-NMR}$ (500,13 MHz, CD_2Cl_2) untersucht. Aus den Spektren wurden folgende Informationen gewonnen:

- a) Mittlere Isomeren-Zusammensetzung der PI-Blöcke (mol-% 1,4-/3,4-/1,2-Isopren),
- b) mittlere Taktizität der PMMA-Blöcke (mol-% mm-/mr-/rr-Triaden),
- c) mittlere Copolymer-Zusammensetzung (mol-% PI/PMMA).

PI-*b*-PMMA ist in Abbildung 5.1 dargestellt; Abbildung 5.2 zeigt die Spektren von einem PI(1,4)-*b*-PMMA (Probe IM-6) und einem PI(3,4)-*b*-PMMA (Probe IM-4) in CD₂Cl₂. Dabei kann festgestellt werden, dass die PI-Blöcke nicht aus nur einer isomeren Form bestehen. Durch die Wahl der Syntheseparameter für die anionische Polymerisation von Isopren wird eine isomere Spezies zwar begünstigt, die Bildung von anderen Formen aber nicht vollständig verhindert^[147]. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 5.2.3 näher erläutert. Das Signal der mr-Triade des PMMA-Blocks im Spektrum von PI(3,4)-*b*-PMMA (Abbildung 5.2b) wird durch die Methylgruppe der PI(1,2)-Spezies überlagert. Da deren Anteil am Copolymer durch die olefinischen Signale bekannt ist, kann die Methylgruppe subtrahiert werden, um die mr-Intensität zu erhalten.

Weiterhin wurden die Proben mittels SEC getrennt, wobei die Chromatogramme mit einem Brechungsindexdetektor (refractive index, RI) aufgenommen wurden. Die Berechnung der mittleren Molmassen M_n und M_w erfolgte auf Basis einer PS-Kalibrierung.

Die Ergebnisse der ¹H-NMR- und SEC-RI-Messungen sind zusammen mit den in den Abschnitten 5.2.1 und 5.2.3 beschriebenen Resultaten aus den SEC-NMR-Messungen in den Tabellen 5.1 und 5.3 zusammengefasst.

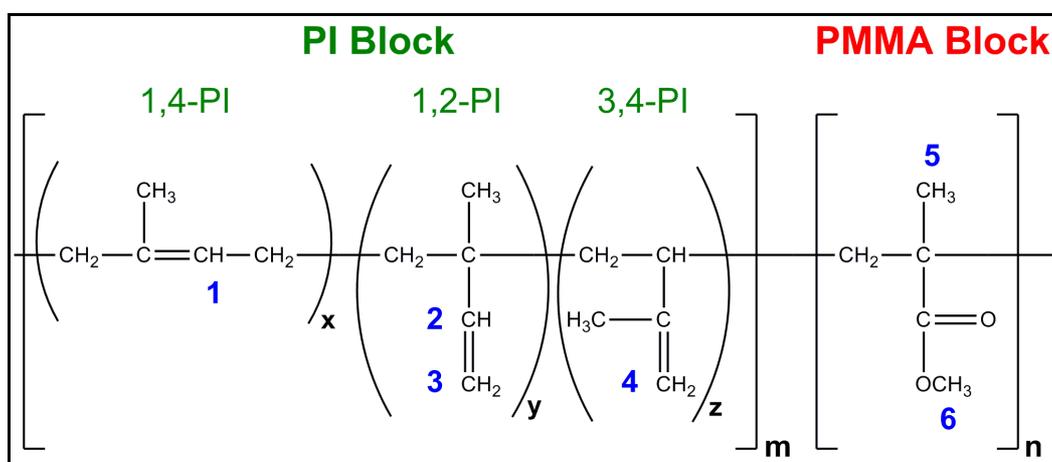


Abbildung 5.1. Allgemeine Struktur eines PI-*b*-PMMA Copolymers; die Nummerierungen beziehen sich auf die markierten Signale in den Abbildungen 5.2 und 5.4.

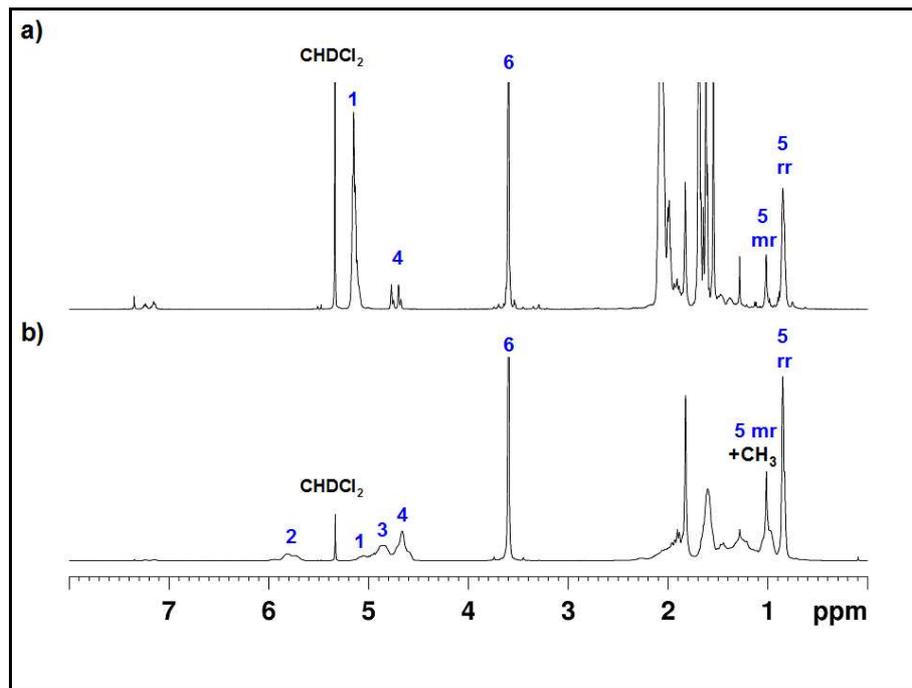


Abbildung 5.2. ^1H -NMR-Spektren (500,13 MHz, CD_2Cl_2) von a) PI(1,4)-*b*-PMMA (Probe IM-6) und b) PI(3,4)-*b*-PMMA (Probe IM-4); die Nummerierung bezieht sich auf die Strukturelemente gemäß Abbildung 5.1.

5.1.3 Wahl des Lösungsmittels für die SEC-NMR-Analytik

Neben den guten Eigenschaften für die chromatographische Trennung war darauf zu achten, dass trotz möglicher Überlappungen der Lösungsmittelsignale mit denen des Copolymer die Charakterisierung sowohl von PI als auch von PMMA gewährleistet war. Daher wurde THF gewählt. PMMA konnte über die Signale der α -Methylgruppe detektiert werden. Für PI boten sich die Signale der olefinischen Protonen zur Auswertung an, da diese von den THF-Resonanzen unbeeinflusst im Tieffeld aufzufinden sind (siehe Abbildung 5.4). Die SEC-NMR-Charakterisierung von PI-*b*-PMMA-Copolymeren war somit für beide Blöcke möglich und konnte weiterhin Informationen sowohl über die Isomeren-Zusammensetzung des PI-Blocks als auch über die Taktizität des PMMA-Blocks liefern.

5.1.4 Kalibrierung des SEC-NMR-Systems mit PI- und PMMA-Homopolymerstandards

Das SEC-NMR-System wurde mit definierten Standards kalibriert. Auf diese Weise konnte jeder Retentionszeit sowohl für Polyisopren (PI) als auch für Polymethylmethacrylat

(PMMA) eine entsprechende Molmasse zugeordnet werden. Die hierfür verwendeten Polymere finden sich in Kapitel 10.5; die Ergebnisse der Kalibrierungen sind in Abbildung A.1 (siehe Anhang) dargestellt. Darin ist zu sehen, dass für eine bestimmte Retentionszeit PI eine kleinere Molmasse hat als PMMA. Bei gleicher Molmasse eluiert PI früher als PMMA und hat daher in THF ein größeres hydrodynamisches Volumen.

5.1.5 Ermittlung des Relaxationsfehlers und der Korrekturfaktoren

Um bei den geringen Probenmengen ($2,7 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, $0,1 \text{ mL}$ Injektionsvolumen) genügend Scans pro Spektrum zu akkumulieren und dabei eine gute chromatographische Auflösung zu erhalten, wurde erneut mit einer Pulswiederholungszeit von $0,69 \text{ s}$ gearbeitet. Infolgedessen mussten die entstehenden Relaxationsfehler korrigiert werden. Der in Kapitel 3.2 beschriebenen Lösung folgend wurden für PI(1,4)-*b*-PMMA und PI(3,4)-*b*-PMMA die Abhängigkeit der Signalintensitäten von der Pulswiederholungszeit bei den Flussraten $0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ bestimmt. Für letztere Flussrate müsste zwischen zwei Pulsen eine Wartezeit von mindestens sechs Sekunden liegen, damit alle Signale mit akzeptablem Fehler quantitative Intensitäten lieferten (siehe Abbildung 5.3). Bei dieser Fließgeschwindigkeit und 16 NMR-Pulsen pro aufgenommener Spur wäre eine SEC-NMR-Analytik so jedoch nicht möglich. Daher wurden aus den Intensitätsmessungen Korrekturfaktoren ermittelt, die es ermöglichten, die nicht quantitativen SEC-NMR-Rohdaten bei einer Pulswiederholungszeit von $t_{\text{rep}} = 0,69 \text{ s}$ in quantitative Werte umzurechnen. Es ergaben sich dabei folgende Koeffizienten:

- a) olefinische Signale:
- PI(1,4) = 2,10;
 - PI(3,4) = 1,42;
 - CH von PI(1,2) = 1,58;
 - CH₂ von PI(1,2) und CH von PI(1,4) = 1,55;
- b) aliphatische Signale:
- PMMA(mr) = 1,12;
 - PMMA(rr) = 1,13;
 - PMMA(mr) und CH₃ von PI(1,2) = 1,08.

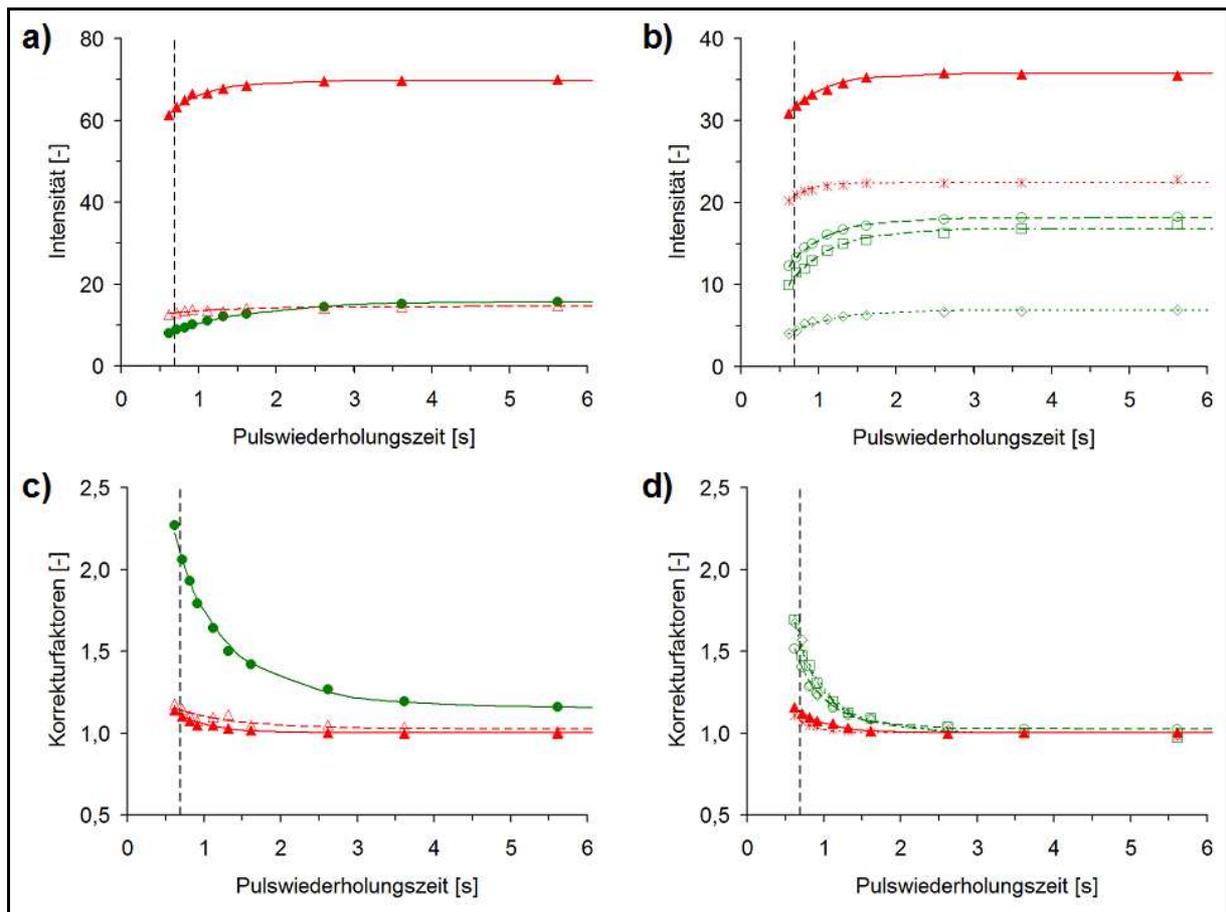


Abbildung 5.3. Abhängigkeit der Signalintensitäten (a/b) und der Korrekturfaktoren (c/d) von der Pulswiederholungszeit für a/c PI(1,4)-*b*-PMMA und b/d PI(3,4)-*b*-PMMA bei einer Flussrate von $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; olefinische Signale: ● = PI(1,4), ○ = PI(3,4), ◇ = CH von PI(1,2), □ = CH₂ von PI(1,2) und CH von PI(1,4); aliphatische Signale: ▲ = PMMA(rr), △ = PMMA(mr), * = PMMA(mr) und CH₃ von PI(1,2), die schwarze gestrichelte Linie markiert die in den SEC-NMR-Messungen verwendete Zeit.

5.2 SEC-NMR-Messungen

5.2.1 Charakterisierung der Copolymere: Chemische Heterogenität und Molmassen

Alle Proben wurden mittels onflow SEC-NMR untersucht. Als Beispiel sind in Abbildung 5.4 die onflow-Spektren und die Spuren der Elutionsmaxima für die Proben IM-4 und IM-6 dargestellt.

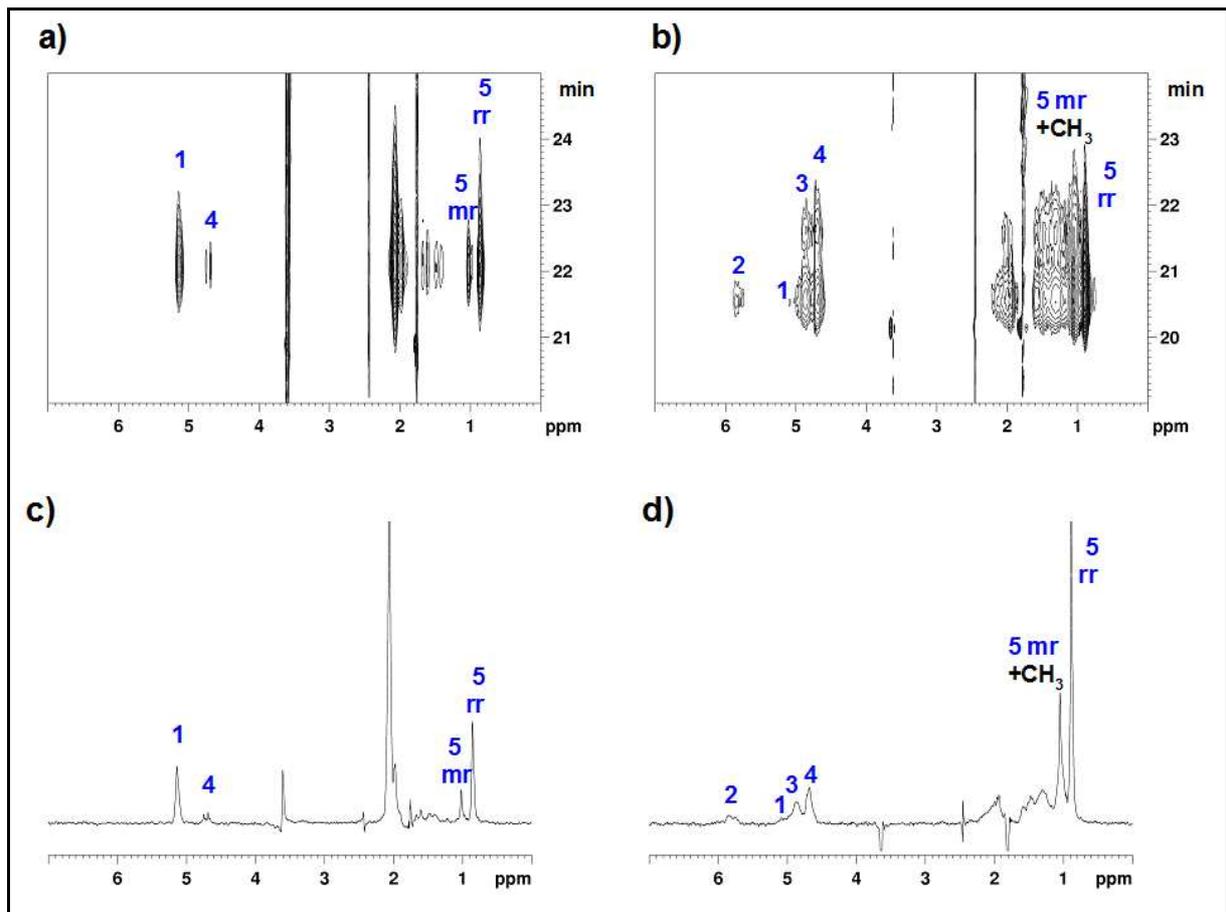


Abbildung 5.4. Onflow SEC-¹H/NMR-Spektren (a/b) und die Spuren der Elutionsmaxima (c/d) in THF mit WET-Lösungsmittelunterdrückung bei 500,13 MHz für a/c) Probe IM-6 (PI(1,4)-*b*-PMMA) und b/d) Probe IM-4 (PI(3,4)-*b*-PMMA); Nummerierung gemäß Strukturelementen aus Abbildung 5.1.

Zunächst wurden in den Spuren der Copolymerelution die relevanten Signale (siehe Abbildung 5.4) integriert. Nach Korrektur der Relaxationsfehler und Signalnormierungen auf ein Proton ergaben sich die Chromatogramme der einzelnen Strukturelemente (PI-Isomere und PMMA-Triaden). Durch Summierung wurden die Kurven für den PI-Block, den PMMA-Block und das Copolymer erhalten; aus diesen wiederum wurde die chemische Heterogenität berechnet. Abbildung 5.5 zeigt die Resultate für alle Proben.

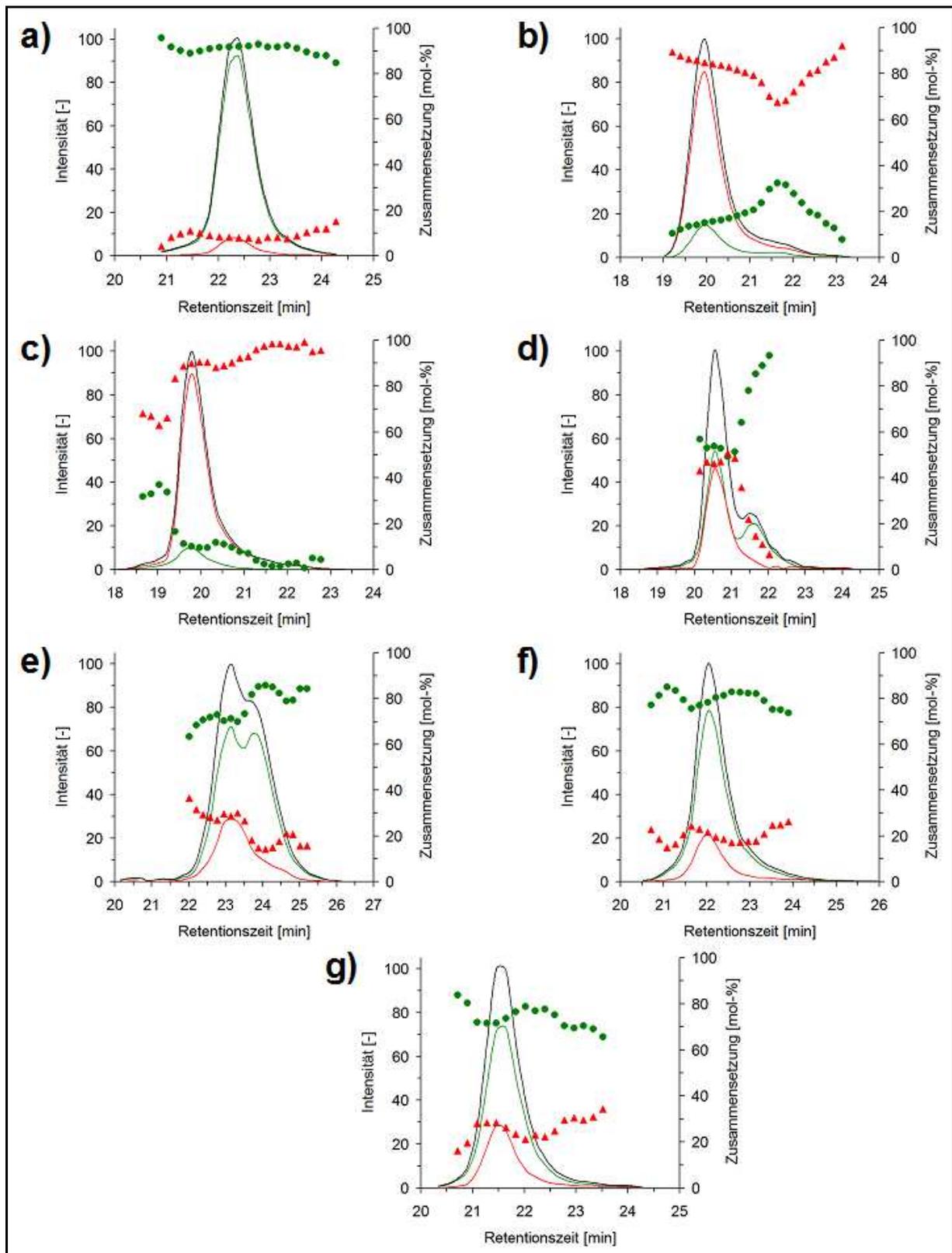


Abbildung 5.5. SEC-NMR-Chromatogramme und chemische Heterogenität für Probe a) IM-1, b) IM-2, c) IM-3, d) IM-4, e) IM-5, f) IM-6, g) IM-7; — = PI-Chromatogramm, — = PMMA-Chromatogramm, — = Copolymer-Chromatogramm (Summe aus PI- und PMMA-Chromatogrammen), ● = mol-% PI, ▲ = mol-% PMMA.

Es ist zu erkennen, dass beide Blöcke der Probe IM-1 monomodal eluieren. Die chemische Zusammensetzung verändert sich in Abhängigkeit von der Retentionszeit und damit letztlich von der Molmasse kaum. Diese Probe ist somit sehr homogen.

Probe IM-2 weist hingegen deutlich Heterogenität auf. Neben der Hauptfraktion deutet eine Schulter in allen Chromatogrammen bei 21,7 Minuten auf eine zweite Copolymerfraktion hin. Die Chromatogramme von Probe IM-3 verlaufen monomodal mit Ausnahme einer auch durch den Zusammensetzungs-Verlauf indizierten zweiten Fraktion im hochmolekularen Bereich bei 18,7 Minuten. Die Hauptfraktion selbst ist leicht heterogen mit einer Tendenz zu einem höheren PMMA-Anteil bei höherer Retentionszeit.

Besonders deutlich wird das Vorhandensein mehrerer Fraktionen bei den Proben IM-4 und IM-5, die bimodale Chromatogramme liefern. In Probe IM-4 ist diese Elutionsform nur für PI zu erkennen, während die PMMA-Kurve nach der Hauptfraktion wieder auf die Basislinie abfällt. Gestützt durch die sich stark zugunsten von PI verändernde Zusammensetzung in diesem Bereich kann die Nebenfraktion als homopolymeres PI identifiziert werden. Graphisch unterteilt eluiert das Copolymer zwischen 19,1 Minuten und 21,3 Minuten und das Homopolymer zwischen 21,3 Minuten und 23,3 Minuten. Weniger eindeutig ist eine solche Aussage jedoch für Probe IM-5 zu treffen. Die Zusammensetzung und die Form des PMMA-Chromatogramms bei höheren Retentionszeiten können anstelle von PI-Homopolymer auch auf eine zweite Copolymerfraktion hindeuten.

Die Proben IM-6 und IM-7 verlaufen in monomodalen Kurvenformen. Hinweise auf weitere Fraktionen sind nicht zu erkennen.

Aus den SEC-NMR-Chromatogrammen der PI- und PMMA-Blöcke wurden die mittleren chemischen Zusammensetzungen der Proben berechnet. Die hieraus erhaltenen Ergebnisse sollten denen aus Messungen im NMR-Röhrchen entsprechen und damit die Genauigkeit der entwickelten onflow SEC-NMR-Methode bestätigen. Wie in Tabelle 5.1 zu sehen ist, ergeben sich gute Übereinstimmungen.

Für die Molmassenbestimmung wurden die molaren retentionszeit-abhängigen Zusammensetzungen der Proben mithilfe der Monomermolmassen ($M_I = 68,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{MMA}} = 100,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) in Massenanteile konvertiert. Dann wurde auf Basis der PI- und PMMA-Kalibrierungen (siehe Abbildung A.1) für jede Probe eine individuelle Copolymer-Molmassenskala berechnet. Exemplarisch ist dies in Abbildung 5.6a für Probe IM-4 dargestellt. Aus diesen Skalen und den Copolymer-Chromatogrammen wurden schließlich die

mittleren Molmassen M_n und M_w berechnet. Die Resultate sind in Tabelle 5.1 wiedergegeben und den Werten aus den SEC-RI-Messungen (siehe Abschnitt 5.1.2) gegenübergestellt.

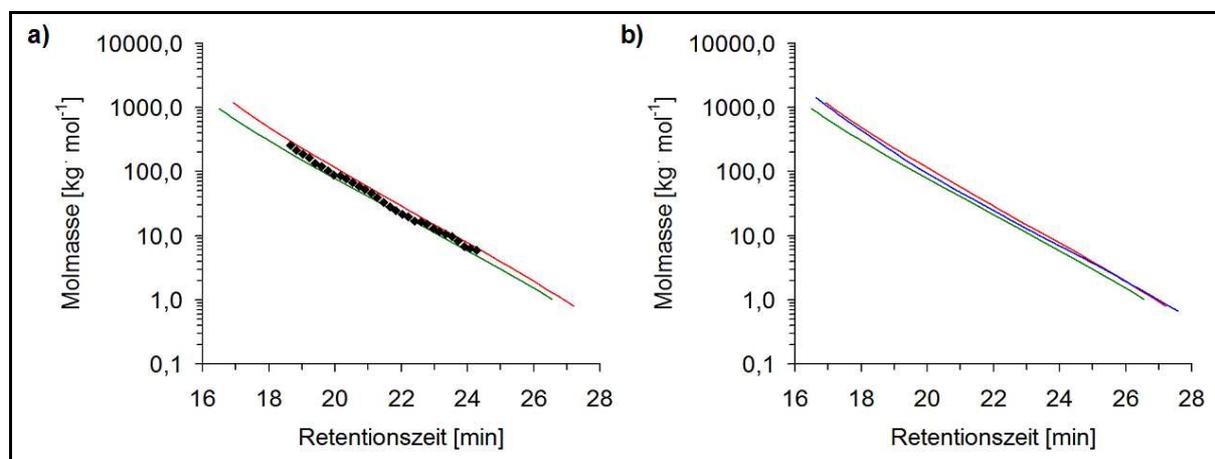


Abbildung 5.6. Ergebnisse der Molmassenkalibrierungen, a) Individuelle Copolymer-Molmassenskala für Probe IM-4 im Vergleich zur PI- und PMMA-Kalibrierung, b) Homopolymerkalibrierungen; \blacklozenge = Copolymer-Molmassenskala, — = PI-Kalibrierfunktion, — = PMMA-Kalibrierfunktion, — = PS-Kalibrierfunktion.

Tabelle 5.1. Mittlere chemische Zusammensetzungen der Proben aus $^1\text{H-NMR}$ - und SEC-NMR-Messungen und mittlere Molmassen M_n und M_w aus SEC-RI- und den SEC-NMR-Messungen.

Probe	Zusammensetzung PI / PMMA [mol-%]		Molmassen M_n / M_w [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	
	$^1\text{H-NMR}$	SEC-NMR	SEC-RI	SEC-NMR
IM-1	91,0 / 9,0	91,8 / 8,2	21,3 / 22,9	16,4 / 17,9
IM-2	15,3 / 84,7	16,4 / 83,6	72,8 / 80,1	84,4 / 103,1
IM-3	12,6 / 87,4	11,4 / 88,6	82,8 / 93,6	99,4 / 118,3
IM-4	54,8 / 45,2	60,2 / 39,8	45,4 / 50,4	44,6 / 56,5
IM-5	78,2 / 21,8	76,4 / 23,6	9,2 / 11,2	8,1 / 9,9
IM-6	79,6 / 20,4	79,0 / 21,0	19,8 / 21,5	18,3 / 21,4
IM-7	75,0 / 25,0	74,0 / 26,0	28,6 / 30,1	27,4 / 30,5

Der Vergleich der Molmassen lässt signifikante Abweichungen zwischen den verwendeten Methoden onflow SEC-NMR und SEC-RI erkennen, die im Wesentlichen auf die unterschiedlichen Kalibrierungen zurückzuführen sind. Während bei der SEC-NMR für jede Probe eine Copolymerskala verwendet wurde, lag den SEC-RI-Messungen nur eine PS-Kalibrierung zugrunde. Der RI-Detektor kann nicht zwischen PI und PMMA unterscheiden, weshalb keine Zusammensetzungs-Verteilungen berechnet werden können. Auf dem verwendeten Säulensystem verläuft eine PS-Kalibrierung zwischen PI und PMMA (siehe Abbildung 5.6b). Folglich würden für ein PI-Homopolymer zu große Molmassen

berechnet und zu klein für PMMA. Dieser Effekt findet sich in Abhängigkeit von den chemischen Zusammensetzungen auch bei den untersuchten Copolymeren wieder. So besteht beispielsweise Probe IM-1 zu über 90 mol-% aus Isopreneinheiten. Folglich sind die SEC-RI-Molmassen im Vergleich zu SEC-NMR zu hoch. Genau entgegengesetzt verhält es sich hingegen für die Proben IM-2 und IM-3, die überwiegend aus MMA bestehen.

Schlussfolgernd werden präzise und auf das Polymersystem passende Molmassen nur dann erhalten, wenn zu deren Berechnung die passende Copolymerskala herangezogen wird. Da diese nur dann erhalten werden kann, wenn die chemische Heterogenität bekannt ist, demonstriert die getroffene Feststellung den Vorteil des NMR-Spektrometers als Detektor in der SEC-Analytik.

5.2.2 Weiterführende Untersuchung der Proben IM-4 und IM-5

a) Probe IM-4

Wie oben festgestellt wurde, eluiert Probe IM-4 nach der SEC-Trennung bimodal (Abbildung 5.5d), was auf das Vorhandensein einer Copolymer- und einer PI-Homopolymer-Fraktion in der Probe zurückgeführt wurde. Insofern war es von Interesse, Informationen über den molaren Homopolymeranteil und über die Molmassen von reiner Co- und Homopolymerfraktion zu gewinnen.

Hierzu existieren mehrere Möglichkeiten. Zum Einen kann die kritische Chromatographie (LCCC) bei kritischen Bedingungen für PI mit der NMR gekoppelt werden, um das PI-Homopolymer abzutrennen. Zum Anderen kann die SEC-NMR-Messung durch Unterteilung in einen Copolymer- und einen Homopolymer-Bereich neu ausgewertet werden (siehe Abbildung 5.7a). Da hierbei allerdings der Bereich der Coelution beider Fraktionen quasi zerschnitten würde, wären fehlerbehaftete Ergebnisse wahrscheinlich.

Alternativ zur zweiten Variante sind Co- und Homopolymer durch eine mathematische Prozedur voneinander trennbar, sodass simulierte Chromatogramme beider Fraktionen erhalten werden. Dies ist möglich, weil der PMMA-Block in dieser Probe monomodal eluiert und somit dessen Chromatogramm ausschließlich Teil der Copolymer-Fraktion ist. Daher kann die PMMA-Kurve als Referenz genutzt werden, um das Chromatogramm des reinen PI-Blocks zu berechnen. Um dies zu erreichen, muss festgestellt werden, in welchem molaren Verhältnis PI- und PMMA-Block zueinander stehen. Da sich dieses in Abhängigkeit von der Retentionszeit ändert, muss für den Elutionsbereich des Copolymers eine Funktion gefunden

werden, die diesen Zusammenhang während Coelution von Co- und Homopolymer extrapoliert. Als einfache mathematische Anpassung wurden die molaren PI- und PMMA-Copolymeranteile $x_{PI/PMMA}$ als lineare Funktionen der Retentionszeit angenommen. Mit deren Hilfe wurde für jede SEC-NMR-Spur i die Intensität des PI-Blocks $I_{PI-Block,i}$ aus der PMMA-Intensität $I_{PMMA,i}$ gemäß Gleichung 5.01 berechnet.

$$I_{PI-Block,i} = \frac{x_{PI,i}}{x_{PMMA,i}} \cdot I_{PMMA,i} \quad (5.01)$$

Das so erhaltene Chromatogramm wurde von der gemessenen PI-Kurve abgezogen, wodurch das Chromatogramm des PI-Homopolymers erhalten wurde. Die hier beschriebene Prozedur ist in Abbildung 5.7b dargestellt.

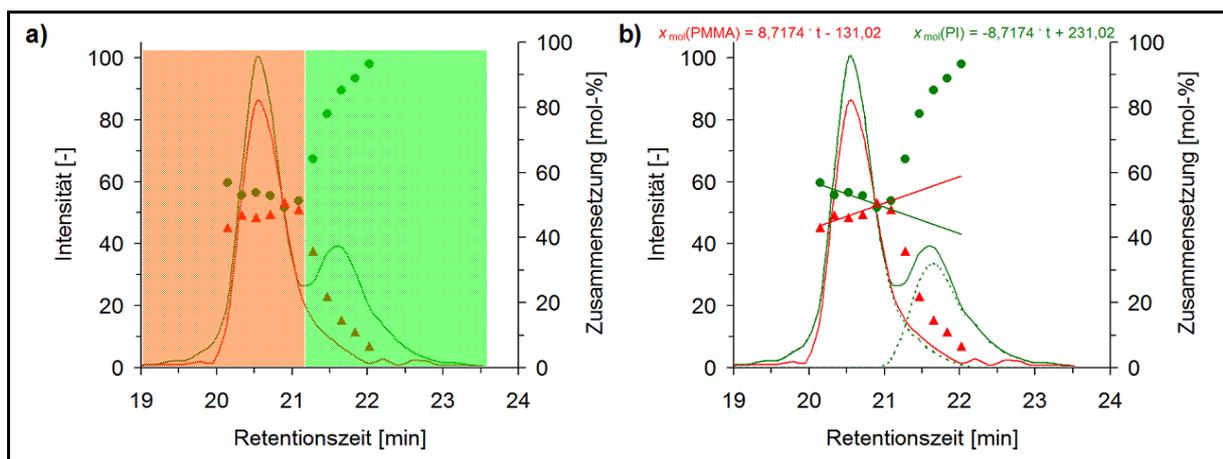


Abbildung 5.7. Prozeduren zur Unterscheidung zwischen Copolymer- und Homopolymerfraktion der SEC-NMR-Messung von Probe IM-4; a) graphische Trennung, roter Bereich = Copolymerfraktion, grüner Bereich = Homopolymerfraktion; b) simulierte Trennung, — = PI-Chromatogramm (gemessen), — = PMMA-Chromatogramm, ••• = PI-Chromatogramme (simuliert), • = mol-% PI (gemessen), ▲ = mol-% PMMA (gemessen), —/— (linear) = extrapolierte chemische Heterogenität der Copolymerfraktion.

Aus den simulierten Chromatogrammen wurde zunächst der Anteil an Homopolymer in der Probe bestimmt. Da die PI-Homopolymerketten terminierte Makroinitiatoren für die MMA-Polymerisation sind, müssen sie folglich den PI-Blöcken entsprechen. Daher kann das simulierte Chromatogramm des PI-Blocks als Maß für die Anzahl von Copolymer-Ketten und das simulierte Homopolymer-Chromatogramm als Maß für die Anzahl von Homopolymerketten betrachtet werden. Ein Vergleich der aufsummierten Intensitäten der genannten Bereiche bzw. Simulationen lieferte die gewünschte Aussage. Weiterhin wurde die

Zusammensetzung der Copolymer-Fraktion aus dem PMMA-Chromatogramm und dem simulierten Chromatogramm des PI-Blocks berechnet.

Schließlich konnten auch Molmassen bestimmt werden. Dies geschah zum Einen für das simulierte Copolymer, wobei auf Basis der durch die Extrapolation veränderten chemischen Heterogenität eine neue Copolymer-Molmassenskala berechnet wurde, und zum Anderen für das Homopolymer, dem die PI-Funktion als Kalibrierung zugrunde gelegt wurde.

Alle Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Zum Vergleich wurde auch die graphische Trennung (siehe Abbildung 5.7a) ausgewertet. Diese ergibt einen höheren Homopolymeranteil als die Simulation. Die Ursache hierfür liegt in der Coelution der beiden Fraktionen: Dem Homopolymerbereich werden dabei signifikante Anteile des Copolymers zugerechnet, während der umgekehrte Fall eine kleinere Rolle spielt. Im Gegensatz dazu können die simulierten Kurven vollständig voneinander getrennt betrachtet werden, wodurch der hieraus ermittelte Homopolymeranteil als realistischer zu betrachten ist.

Die Zusammensetzung des „reinen“ Copolymers ist erwartungsgemäß für beide Methoden vergleichbar, weil der Simulation der Zusammensetzungs-Verlauf des Copolymer-Bereichs zugrunde liegt.

Ein weiterer Unterschied wird jedoch bei Betrachtung der Copolymer-Molmassen M_n und M_w deutlich, für die sich durch die graphische Trennung höhere Werte ergeben als durch die mathematische. Dies liegt daran, dass eine Anzahl kurzer Copolymer-Ketten durch die Festlegung der Elutionsbereiche nicht in die Rechnungen für das Copolymer einfließen. Stattdessen werden diese beim Homopolymer berücksichtigt, wodurch dieses ebenfalls höhere Molmassen erhält als im Simulationsfall. Hieraus lässt sich wiederum schließen, dass die mathematische Prozedur realistischere Werte liefert.

Tabelle 5.2. Ergebnisse der Methoden zur differenzierten Charakterisierung der Co- und Homopolymerfraktionen in Probe IM-4.

	SEC-NMR (graphisch)	SEC-NMR (simuliert)	LCCC-SEC-NMR
Homopolymeranteil [mol-%]	34,1	29,3	28,9
Copolymer-Zusammensetzung [mol-%]	53,5 / 46,5	52,6 / 47,4	50,0 / 50,0
$M_n/M_w/M_p$ Copolymer [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	63,9 / 66,8 / 63,0	59,9 / 64,2 / 65,9	34,6 / 53,8 / 60,3
$M_n/M_w/M_p$ Homopolymer [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	23,3 / 25,2 / 27,5	21,6 / 24,1 / 26,6	-

Zur Verifikation der diskutierten Ergebnisse wurde die Probe auch mittels LCCC-SEC-NMR gemessen. Als stationäre Phase hierfür wurden vier Umkehr-Phasen-Säulen (C18-terminiert,

siehe Kapitel 10.3.2) verwendet, die mobile Phase war 1,4-Dioxan bei einer Flussrate von $F = 0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Bei $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ eluierte PI im kritischen Modus und PMMA im SEC-Modus (siehe Kapitel 9.1). Die gewählte Säulenkombination führte zu einer annähernd basisliniengetrennten Separierung der Fraktionen (siehe Abbildung 5.8). Folglich ließen sich die Menge an Homopolymer in der Probe und die Zusammensetzung des Copolymers präzise berechnen. Wie in Tabelle 5.2 zu sehen ist, ergaben sich sehr gute Übereinstimmungen zu den Resultaten der SEC-NMR-Simulation.

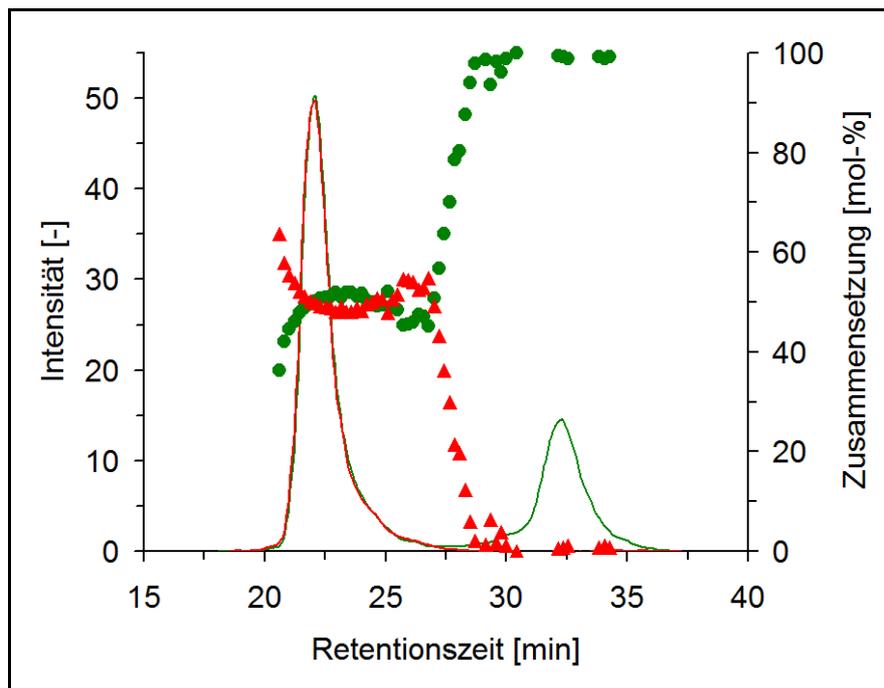


Abbildung 5.8. LCCC-SEC-NMR-Chromatogramme und Verlauf der chemischen Zusammensetzung von Probe IM-4 bei kritischen Bedingungen für PI; — = PI-Chromatogramm, — = PMMA-Chromatogramm, ● = mol-% PI, ▲ = mol-% PMMA.

Durch die gute LCCC-SEC-Trennung der Fraktionen stellte sich auch die Frage, ob für das Copolymer eine Molmassenbestimmung aus den hieraus erhaltenen Daten möglich sei. Für den die Elution des Copolymers bestimmenden PMMA-Block herrschten SEC-Bedingungen vor. Da das System mit PMMA-Homopolymeren kalibriert wurde, ergaben sich somit die Molmassen des PMMA-Blocks zu $M_n = 19,4 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w = 32,8 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $M_p = 36,3 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Hierbei fällt bereits die hohe Dispersität des Polymers auf ($M_n \cdot M_w^{-1} = 1,69$), die deutlich höher liegt als die des Copolymers laut simulierter SEC-NMR (1,07). Diese Abweichung ist darauf zurückzuführen, dass für das Copolymer zwei unterschiedliche chromatographische Bedingungen gleichzeitig vorliegen: Der PMMA-Block tendiert zu kürzeren Retentionszeiten mit steigender Molmasse (SEC-Modus), das PI im

Copolymer hingegen ist bestrebt, später am kritischen Punkt zu eluieren (LCCC-Modus). Daher wird das kovalent an PI gebundene PMMA in Richtung höherer Retentionszeiten gezogen. Dieser Effekt verbreitert das Chromatogramm des PMMA-Blocks im Bereich kleiner Molmassen, was sich wiederum stark auf M_n auswirkt. Dieses Resultat stellt die Wertigkeit der Molmassenbestimmung von Copolymeren aus LCCC-SEC-Messungen in Frage. Eine Aussage diesbezüglich lässt sich nur treffen, wenn auch die Molmassen für das gesamte Copolymer bestimmt und mit SEC-NMR-Ergebnissen verglichen werden können. Die Molmassen des PI-Blocks und somit des Copolymers sind bei den vorliegenden LCCC-SEC-Bedingungen jedoch nicht direkt zugänglich. Aus diesem Grunde wurden diese Daten indirekt bestimmt. Dabei spielte die Stärke des NMR-Detektors, den Zusammensetzungs-Verlauf des Copolymers liefern zu können, eine große Rolle.

Für die Berechnung wurde für jede NMR-Spur i zunächst die zugehörige PMMA-Molmasse M_{PMMA} (durch die Kalibrierung bekannt) mithilfe derer des Monomers (M_{MMA}) in die MMA-Einheitenzahl N_{MMA} umgewandelt (Gleichung 5.02). Dann wurde durch das Verhältnis der molaren Anteile von PI und PMMA $x_{PI/PMMA}$ die zugehörige Isopren-Einheitenzahl N_I berechnet (Gleichung 5.03), die mit der Isopren-Molmasse M_I wiederum in die PI-Molmasse M_{PI} konvertiert werden konnte (Gleichung 5.04). Diese ermöglichte schließlich die Bestimmung der Copolymer-Molmasse $M_{Copolymer}$ (Gleichung 5.05). Die so vorliegenden Molmassenfunktionen für PI, PMMA und das Copolymer sind in Abbildung 5.9 dargestellt.

$$N_{MMA,i} = \frac{M_{PMMA,i}}{M_{MMA}} \quad (5.02)$$

$$N_{I,i} = \frac{x_{PI,i}}{x_{PMMA,i}} \cdot N_{MMA,i} \quad (5.03)$$

$$M_{PI,i} = N_{I,i} \cdot M_I \quad (5.04)$$

$$M_{Copolymer,i} = M_{PMMA,i} + M_{PI,i} \quad (5.05)$$

Die Copolymer-Molmassen konnten somit indirekt bestimmt werden (siehe Tabelle 5.2). Für M_w und insbesondere M_n sind dabei deutliche kleinere Werte im Vergleich zur SEC-NMR-Auswertung zu erkennen. Lediglich M_p ist vergleichbar und kann damit als einziger relevanter Molmassenparameter aus LCCC-SEC-Messungen an Copolymeren gewonnen werden.

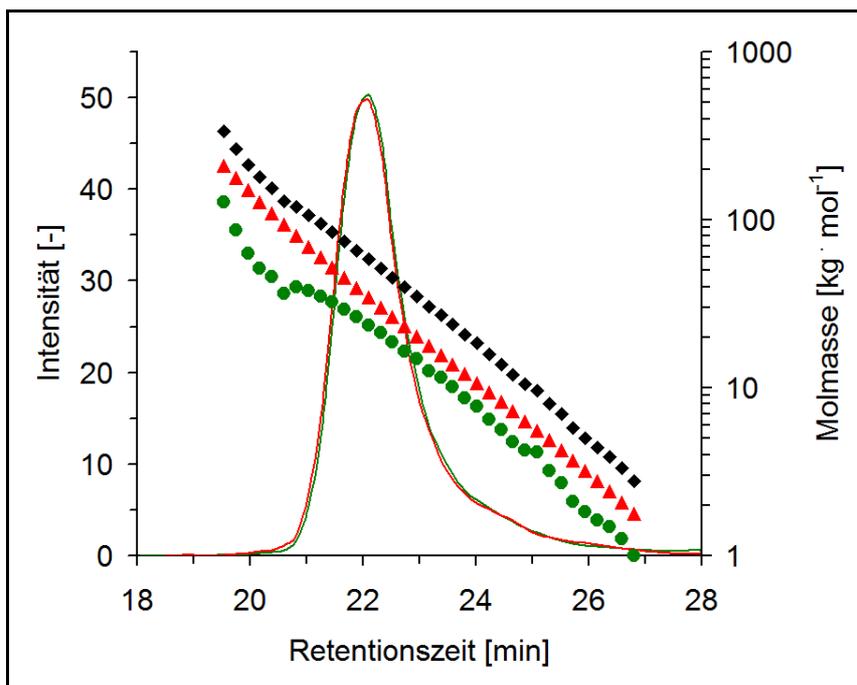


Abbildung 5.9. Molmassenskalen der LCCC-SEC-NMR-Messung von Probe IM-4; ▲ = PMMA-Skala (kalibriert), ● = PI-Skala (berechnet mit Gleichung 5.04), ◆ = Copolymer-Skala (berechnet mit Gleichung 5.05), — = PI-Chromatogramm, — = PMMA-Chromatogramm.

b) Probe IM-5

Wie in Abschnitt 5.2.1 diskutiert lässt sich für die SEC-NMR-Messung von Probe IM-5 keine eindeutige Aussage über die Beschaffenheit der dort auftretenden zweiten Fraktion treffen (siehe Abbildung 5.5e). Insofern war es sinnvoll, diese Probe mittels LCCC-SEC-NMR bei kritischen Bedingungen für PI zu untersuchen. Abbildung 5.10 zeigt die resultierenden LCCC-SEC-NMR-Chromatogramme und den Zusammensetzungs-Verlauf. Hieraus wird deutlich, dass die Probe insgesamt sogar aus drei Fraktionen besteht. Die erste erreicht ihr Elutionsmaximum bei 25,5 Minuten und hat die längsten PMMA-Ketten; gleichzeitig ist zu erkennen, dass das meiste polymerisierte MMA dieser Fraktion angehört. Bei 30,1 Minuten eluiert die zweite Fraktion, die deutlich weniger und kürzer polymerisiertes MMA enthält. Nach 31,3 Minuten erreicht die dritte Fraktion ihr Maximum. Hierbei handelt es sich nicht notwendigerweise um ein weiteres Copolymer. Stattdessen ist es ebenfalls möglich, dass hier PI-Homopolymer zu sehen ist, da die Schulter der PMMA-Kurve ein Subtraktionsartefakt sein kann. Dieses kann entstehen, weil das Signal der m_r -Triade der α -Methylgruppe des PMMA durch die Methylgruppe von PI(1,2)-Spezies überlagert ist (siehe Abbildung 5.2b); zur Berechnung der PMMA-Kurve muss diese Methylgruppe zunächst subtrahiert werden. Die LCCC-SEC-NMR-Kopplung liefert bei dieser Probe eine höhere Auflösung bezüglich der Trennung ihrer Fraktionen und somit mehr Informationen als SEC-NMR.

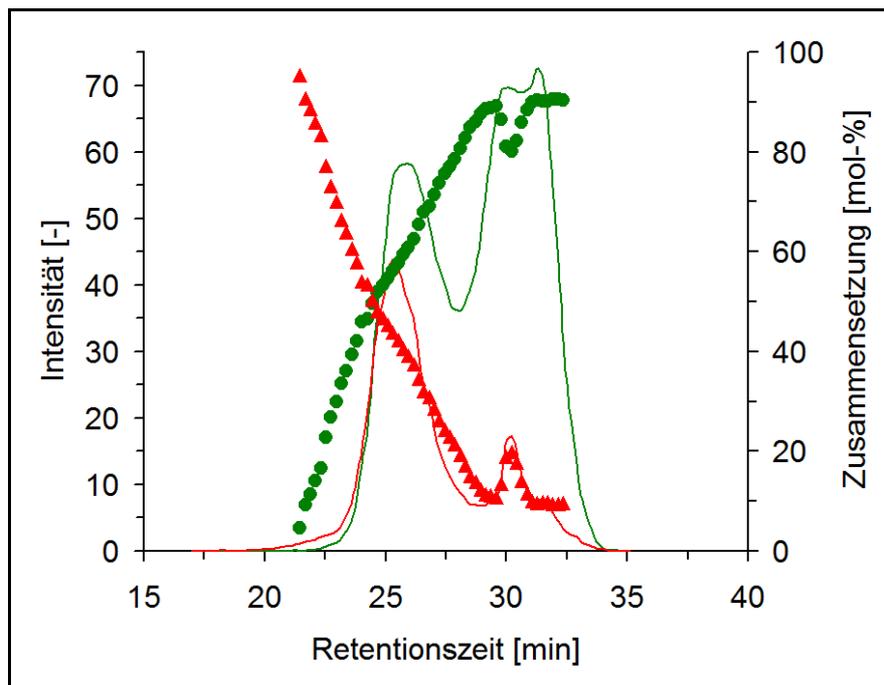


Abbildung 5.10. LCCC-SEC-NMR-Chromatogramme und Verlauf der chemischen Zusammensetzung von Probe IM-5 bei kritischen Bedingungen für PI; — = PI-Chromatogramm, — = PMMA-Chromatogramm, ● = mol-% PI, ▲ = mol-% PMMA.

5.2.3 Charakterisierung der Blöcke hinsichtlich ihrer Strukturelemente

Sowohl die PI- als auch die PMMA-Blöcke können in ihre Struktureinheiten weiter unterteilt werden (vergleiche Abbildung 5.2). Diese sind die isomeren Formen des polymerisierten Isopren (1,4-, 3,4- und 1,2-Einheiten) und die Taktizitäten des PMMA-Blocks (iso-, a- und syndiotaktisch). Die hierbei ermittelbaren Verteilungen in Abhängigkeit von der Molmasse können Informationen über den Polymerisationsvorgang enthalten.

Die Wahl des Lösungsmittels hat großen Einfluss auf die Isomeren-Zusammensetzung von anionisch synthetisiertem PI. In unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan werden bevorzugt 1,4-Einheiten gebildet, während in einem polaren Medium wie THF mehrheitlich 3,4-PI entsteht^[148]. Dennoch finden sich in beiden Fällen auch andere isomere Formen. 1,4-Isopren-Polymere enthalten in geringem Umfang 3,4-Einheiten, während 3,4-PI-Proben Anteile aller Spezies enthalten. Dies gilt ebenfalls für die PI-Blöcke in den vorliegenden Copolymeren. Mittels SEC-NMR konnten die PI-Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Molmasse untersucht werden. Aus den ¹H-NMR-Messungen im Röhrchen war bekannt, dass die

Proben IM-1 bis IM-3 und IM-6 bis IM-7 1,4-PI und 3,4-PI enthielten und die Proben IM-4 und IM-5 alle Spezies. In den SEC-NMR-Untersuchungen waren IM-2 und IM-3 nicht auswertbar, da die Signale für die 3,4-Einheiten in den SEC-NMR-Spektren nicht sichtbar waren. Die molaren Verteilungen der Isomeren-Zusammensetzung für die anderen Proben sind in Abbildung 5.11 zu sehen.

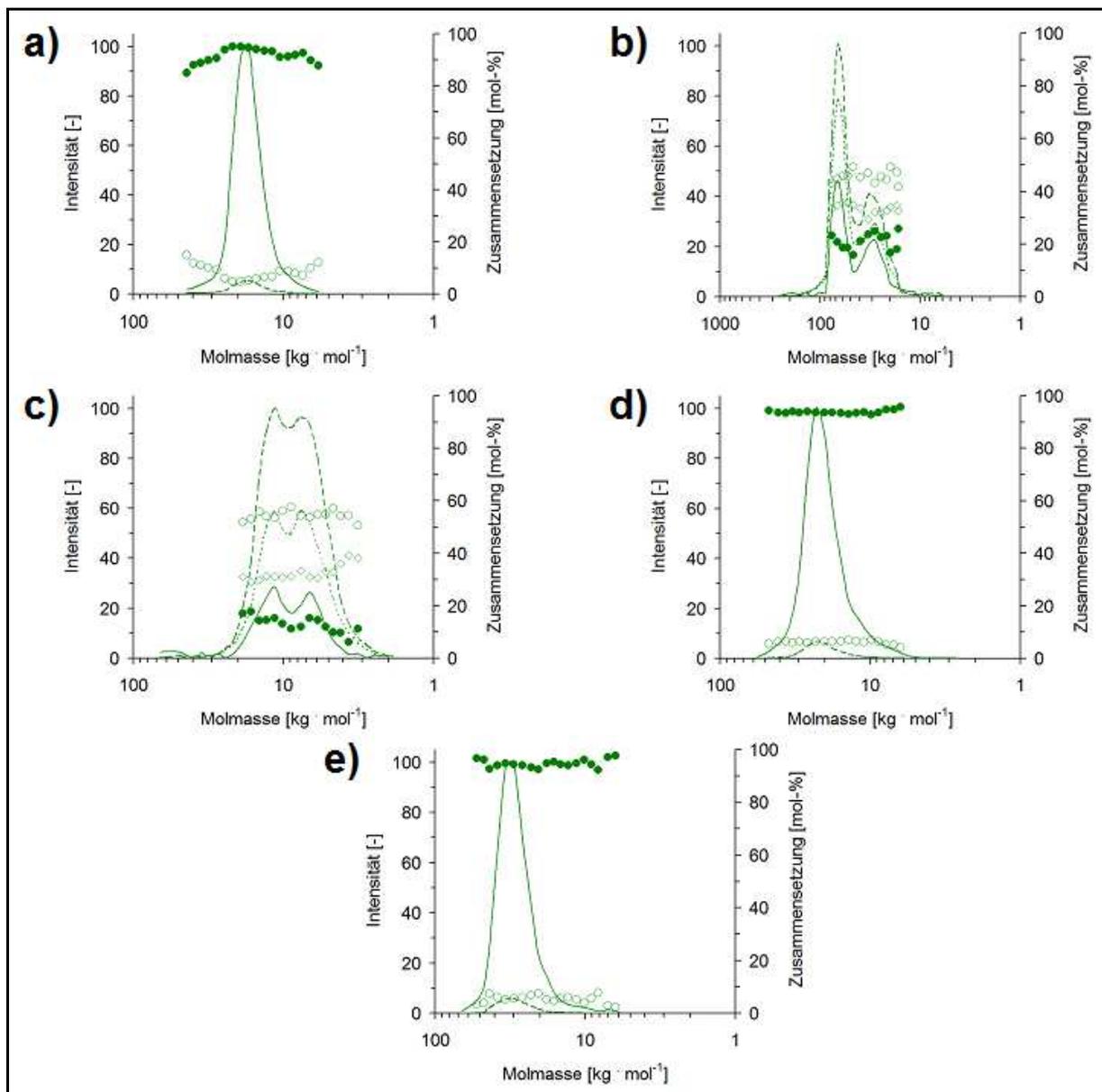


Abbildung 5.11. Verteilung der Isomeren-Zusammensetzung des PI-Blocks von Probe a) IM-1, b) IM-4, c) IM-5, d) IM-6, e) IM-7; — = 1,4-PI-Kurve, — = 3,4-PI-Kurve, ●● = 1,2-PI-Kurve, ● = mol-% 1,4-PI, ○ = mol-% 3,4-PI, ◇ = mol-% 1,2-PI.

Die PI-Blöcke der Proben IM-1, IM-6 und IM-7 zeigen keine Veränderung der Isomeren-Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Molmasse. Die Isopren-Polymerisationen verliefen folglich mit gleichbleibenden Reaktivitäten der propagierenden Spezies.

Obwohl die Proben IM-4 und IM-5 bimodale PI-Chromatogramme zeigen und somit aus mehreren Fraktionen bestehen, ändern sich die Verhältnisse der einzelnen PI-Spezies zueinander nicht und sind daher unabhängig von Molmassen und Copolymerfraktionen.

Da alle Verteilungen konstant verliefen, wurden diese gemittelt zusammengefasst und mit den Messungen aus den NMR-Röhrchen verglichen (siehe Tabelle 5.3). Die guten Übereinstimmungen sind Nachweis für die Genauigkeit der SEC-NMR-Methode.

Tabelle 5.3. Mittlere Zusammensetzungen der PI- und PMMA-Blöcke.

Probe	PI-Zusammensetzung		PMMA-Zusammensetzung	
	¹ H-NMR	SEC-NMR	¹ H-NMR	SEC-NMR
	1,4 / 3,4 / 1,2 [mol-%]		mr / rr [mol-%]	
IM-1	94.4 / 5.6 / 0.0	94.3 / 5.7 / 0.0	18.7 / 81.3	18.5 / 81.5
IM-2	94.6 / 5.4 / 0.0	-	18.7 / 81.3	19.6 / 80.4
IM-3	94.5 / 5.5 / 0.0	-	19.4 / 80.6	17.7 / 82.3
IM-4	19.0 / 46.0 / 35.0	21.0 / 45.5 / 33.5	18.8 / 81.2	18.2 / 81.8
IM-5	15.5 / 51.8 / 32.7	14.5 / 54.5 / 31.0	17.0 / 83.0	25.1 / 74.9
IM-6	93.5 / 6.5 / 0.0	93.9 / 6.1 / 0.0	21.0 / 79.0	20.9 / 79.1
IM-7	94.6 / 5.4 / 0.0	94.1 / 5.9 / 0.0	18.9 / 81.1	19.5 / 80.5

Die Mikrostruktur der PMMA-Blöcke konnte bei allen Proben untersucht werden. Das Signal der mm-Triade (Isotaktizität) wurde jedoch durch ihre geringen Intensitäten und Überlappungen mit Signalen der Copolymerkette nicht in die SEC-NMR-Auswertung einbezogen. Die Zusammensetzungen des PMMA-Blocks aus ataktischen (mr) und syndiotaktischen (rr) Elementen in Abhängigkeit von der Molmasse sind in Abbildung 5.12 dargestellt. In allen Fällen blieben die Verteilungen unabhängig von der Molmasse, so dass auch die Polymerisationen der PMMA-Blöcke mit gleichbleibenden Reaktivitäten verlaufen sein müssen. Die mittleren mikrostrukturellen Zusammensetzungen der PMMA-Blöcke sind in Tabelle 5.3 zusammen mit Ergebnissen aus Messungen in NMR-Röhrchen zu finden. Es ergeben sich gute Übereinstimmungen.

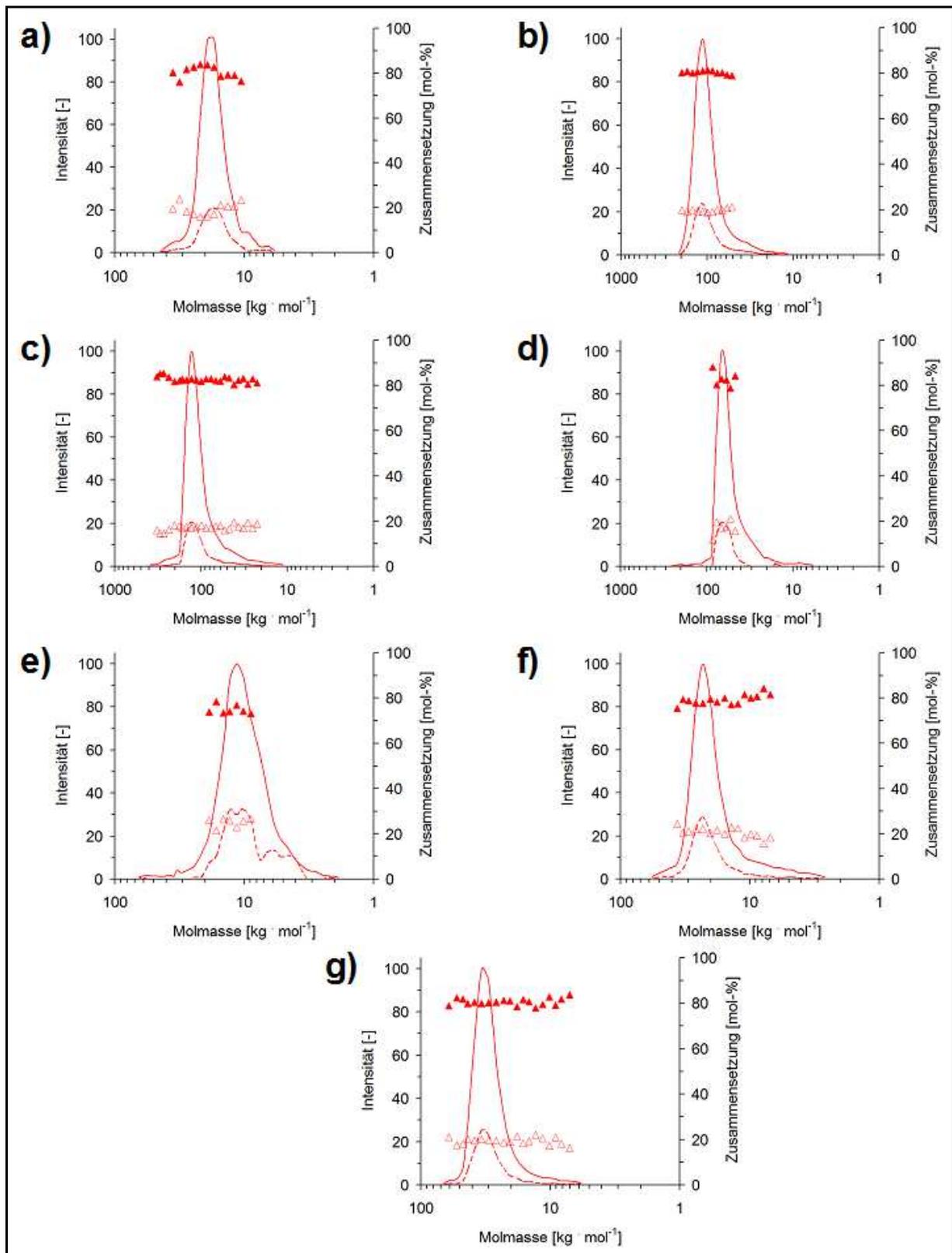


Abbildung 5.12. Mittlere Verteilung der PMMA-Mikrostruktur von Probe a) IM-1, b) IM-2, c) IM-3, d) IM-4, e) IM-5, f) IM-6, g) IM-7; — = rr-Kurve, - - - = mr-Kurve, ▲ = mol-% rr, △ = mol-% mr.

5.3 Fazit von Kapitel 5

Die entwickelte onflow SEC-NMR-Methode wurde auf sieben PI-*b*-PMMA-Copolymerproben angewendet. Diese konnten dadurch hinsichtlich ihrer Chromatogramme, chemischen Heterogenitäten und Molmassen charakterisiert werden. Anhand von M_n und M_w wurde ein Vergleich zwischen der durch onflow SEC-NMR möglichen Copolymer-orientierten Auswertung und einer konventionellen SEC-RI-Untersuchung mit PS-Kalibrierung gezogen. Dieser zeigte, dass mit SEC-RI zum Teil deutliche Abweichungen in Kauf genommen werden müssen.

Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Interpretation der Chromatogramme und der chemischen Heterogenität gelegt. Die Existenz verschiedener Fraktionen wurde bei mehreren Proben festgestellt. Für eine Probe wurde dabei eine Möglichkeit gefunden, die Copolymer- und Homopolymer-Fraktionen in den onflow SEC-NMR-Chromatogrammen durch eine mathematische Prozedur separiert darzustellen (simulierte Chromatogramme). Dadurch konnten Informationen über den Homopolymeranteil in der Probe, die Zusammensetzung der Copolymerfraktion und die Molmassen beider Fraktionen erhalten werden. Zum Vergleich wurde die Probe auch mittels LCCC-SEC-NMR bei kritischen Bedingungen für PI gemessen. Die Homopolymerfraktion konnte dabei chromatographisch vom Copolymer abgetrennt werden. Bezüglich der Proben- und Copolymer-Zusammensetzung wurde eine hohe Übereinstimmung zwischen SEC-NMR und LCCC-SEC-NMR gefunden. Die Nützlichkeit des Simulationsverfahrens für coeluiierende Fraktionen in SEC-NMR-Chromatogrammen wurde dadurch unterstrichen.

Sowohl die Isomeren-Zusammensetzung von PI als auch die Mikrostruktur von PMMA konnten in Abhängigkeit von der Copolymermolmasse untersucht werden. Alle dazu notwendigen Protonensignale der PI-*b*-PMMA-Copolymere waren in den NMR-Spektren vorhanden, wodurch die Effizienz von onflow SEC-NMR für derartige Charakterisierungen unterstrichen wurde.

6 Molmassenbestimmung von kurzen PI-PMMA-Block-Copolymeren mittels onflow SEC-NMR

6.1 Zielsetzung und Vorbereitung

6.1.1 Zielsetzung

Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchung ist es, einen Vergleich von Methoden der Molmassenbestimmung von Block-Copolymeren mittels SEC-NMR-Kopplung zu erbringen. Dabei handelt es sich zum Einen um die in den vorangegangenen Kapiteln angewendete *Relativ*-Methode, bei der das chromatographische System mit Homopolymerstandards bekannter Molmassen kalibriert wird. Diese Methode basiert auf der Bestimmung von Copolymer-Molmassen aus den entsprechenden Homopolymer-Kalibrierkurven mithilfe der chemischen Zusammensetzung wie von Runyon und Mitarbeitern für die Multidetektor-SEC vorgeschlagen^[9].

Zum Anderen soll die *Absolut*-Methode zur Molmassenbestimmung genutzt werden. Diese Methode wurde bereits von Hatada und Mitarbeitern bei SEC-NMR-Untersuchungen von PMMA-Homopolymeren vorgestellt, wobei die Signale von *tert*-Butyl-Endgruppen als *Absolut*-Referenzen dienen, um die PMMA-Kettenlängen direkt zu bestimmen^[14].

Für die in diesem Kapitel beschriebene Arbeit stehen vier PI-*b*-PMMA-Copolymere zur Verfügung, die mit dem Ziel produziert wurden, bei jeweils gleich großem PI-Block den PMMA-Block in seiner Länge zu variieren. Dabei weisen die Proben insgesamt kurze Kettenlängen auf. Der Vorteil bei diesen kleinen Copolymeren ist die Sichtbarkeit der die beiden Blöcke verbindenden Diphenylethylen-Einheit in den HPLC-NMR-Untersuchungen. Ein solches Block-Copolymer ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Das 10 Protonen wertige Signal des DPE kann als Referenz verwendet werden, um aus den Isopren- und MMA-Signalen die entsprechenden Blocklängen zu berechnen.

Somit können die Molmassen der Copolymere sowohl *relativ* als auch *absolut* bestimmt und miteinander verglichen werden.

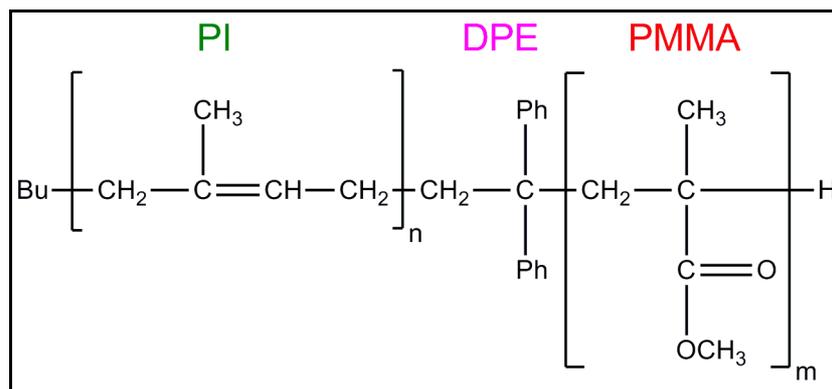


Abbildung 6.1. PI-*b*-PMMA mit verbrückender Diphenylethylen-Einheit (DPE).

6.1.2 Überblick: 1,1-Diphenylethylen in der PI-*b*-PMMA-Copolymerisation

Die Verwendung von 1,1-Diphenylethylen (DPE) in anionischen Polymerisationen ist umfangreich untersucht und beschrieben worden^[149]. Für die Block-Copolymerisation des hier untersuchten Systems besteht das Problem, dass das reaktive Isoprenyl-Anion an zwei verschiedene Funktionen des MMA-Monomers addieren kann (siehe Abbildung 6.2). So kann der nucleophile Angriff durch das Carbanion nicht nur an der olefinischen Funktion des MMA-Monomers erfolgen (A), sondern auch an der Carbonylgruppe (B).

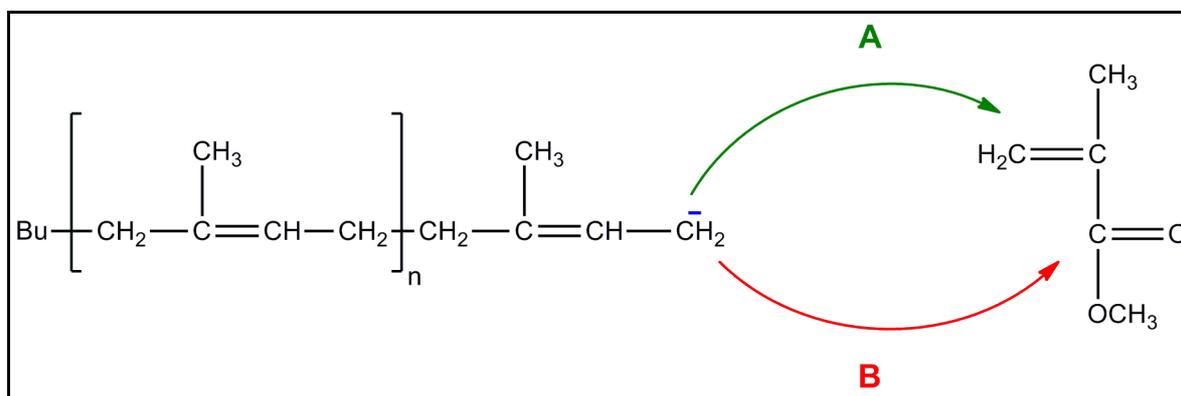


Abbildung 6.2. Konkurrierende nucleophile Additionen des Polyisoprenylanions an Methylmethacrylat.

Wird das anionische Kettenende durch Addition auf DPE übertragen, so wird ein stabileres und weniger reaktives Anion erhalten^[149], das nicht mehr an die Carbonylgruppe von MMA addiert.

Dieser Reaktionsschritt spielt somit in der Copolymerisation von Isopren und Methylmethacrylat eine wichtige Rolle, wirft jedoch auch weitere Fragen auf. So kann

spekuliert werden, dass die Möglichkeit besteht, mehr als eine DPE-Einheit zu addieren. Bei der direkten Reaktion von Butyllithium mit DPE in Benzol wurde festgestellt, dass selbst mit einem mehr als 6-fachen Überschuss an DPE im Verhältnis zum Initiator eine Spezies mit zwei aufeinander folgenden DPE-Einheiten nur als Nebenprodukt erhalten wurde; das Hauptprodukt enthielt nur eine DPE-Einheit^[150]. Bei einem 1,8-fachen Überschuss wurde hingegen generell nur eine DPE-Einheit addiert^[151]. Die Umsetzung von Butyllithium (BuLi) mit DPE verlief zudem langsam^[150], sodass im schnellsten Fall (2-facher Überschuss von DPE im Vergleich zu BuLi) die Reaktion erst nach etwa 50 Stunden abgeschlossen war.

Die Addition des Isoprenyl-Anions an DPE in Cyclohexan wurde mittels ⁷Li-NMR-Spektroskopie untersucht^[152]. Dabei wurde mit einer Zeit von 14 Tagen ebenfalls eine sehr langsame Reaktion beobachtet. Begründet wird dies mit der Struktur von Edukt und Produkt in unpolaren Lösungsmitteln: Das Isoprenylanion bildet hier Tetramere, während das Produkt mit DPE-anionischem Ende als Dimer vorliegt; die Aggregation des Edukts muss somit überwunden werden, bevor die eigentliche Addition stattfindet. Wird vor der Zugabe des DPE ein polares Lösungsmittel in die Reaktionslösung gebracht, so verkürzt sich die Reaktionszeit rapide auf etwa 10 Minuten^[152]; es wird hier die Verwendung von Diethylether im Volumenverhältnis von 1:9 im Vergleich zum Cyclohexan empfohlen.

Insgesamt wird festgehalten, dass DPE nicht homopolymerisiert^[149,153]; jedoch besteht die Möglichkeit der alternierenden Copolymerisation mit Isopren^[153]. Begünstigt wird eine solche durch die Verwendung von polaren Lösungsmitteln wie THF, während die Tendenz zur Copolymerisation in Cyclohexan deutlich geringer ist.

6.1.3 Charakterisierung der Proben mittels ¹H-NMR

Die vier PI-PMMA Block-Copolymer-Proben IM-K1 bis IM-K4 wurden am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz) synthetisiert. Der in allen Proben gleiche PI-Block wurde mit einer zahlenmittleren Molmasse von $2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ hergestellt. DPE wurde in 1,1-fachem Überschuss im Vergleich zum Initiator hinzugegeben; im Einklang mit der in Abschnitt 6.1.2 diskutierten Literatur kann daher davon ausgegangen werden, dass jede Polymerkette nur eine DPE-Einheit enthält. Die Verhältnisse der Blöcke wurden mit PI-Block : PMMA-Block = 4:1, 1:1, 2:3 und 1:4 angegeben, sodass den PMMA-Blöcken Molmassen von $0,5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (IM-K1), $2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (IM-K2), $3 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (IM-K3) und $8 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (IM-K4) zugeordnet werden konnten.

Die Proben wurden zunächst mittels $^1\text{H-NMR}$ (500,13 MHz, CD_2Cl_2) untersucht. Abbildung 6.3 zeigt als Beispiel das Spektrum der Proben IM-K1 und IM-K4. Aus den Spektren wurden folgende Informationen gewonnen:

- Mittlere Isomeren-Zusammensetzung der PI-Blöcke (mol-% 1,4-/3,4-Isopren), berechnet aus den integrierten Signalen der olefinischen Protonen,
- mittlere Taktizität der PMMA-Blöcke (mol-% mm-/mr-/rr-Triaden), berechnet aus den integrierten Signalen der $\alpha\text{-CH}_3$ -Gruppe,
- mittlere Copolymer-Zusammensetzung (mol-% PI/PMMA), berechnet aus den Signalen der unter a) und b) genannten Strukturelemente,
- mittlere Copolymer-Zusammensetzung unter Berücksichtigung des DPE (mol-% PI/PMMA/DPE), berechnet aus den Signalen der unter a) und b) genannten Strukturelemente sowie Signalen der aromatischen Protonen des DPE.

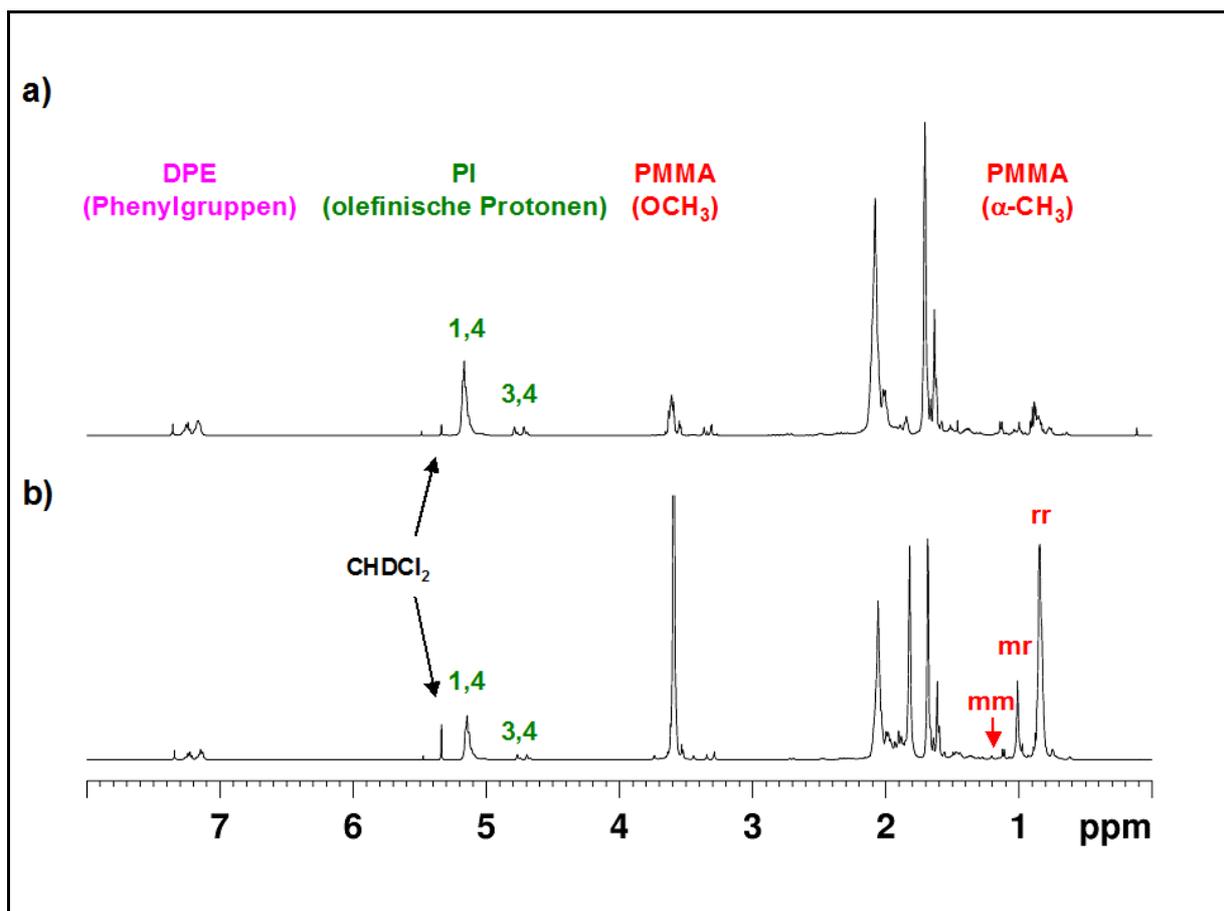


Abbildung 6.3. $^1\text{H-NMR}$ Spektren (500,13 MHz, CD_2Cl_2) von a) Probe IM-K1 und b) Probe IM-K4.

Bei allen Proben wurde festgestellt, dass die PI-Blöcke durch PI(1,4) dominiert sind und nur geringe PI(3,4)-Anteile enthalten. Da alle PI-Blöcke aus dem gleichen Ansatz in der

Synthesefolge stammen, zeigen sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -Messungen erwartungsgemäß die gleichen 1,4- und 3,4-Isopren-Anteile.

Die PMMA-Blöcke der Proben IM-K2 bis IM-K4 sind überwiegend syndiotaktisch aufgebaut. Für IM-K1 ist die Triadenstruktur im Spektrum dagegen nicht zu sehen, da der PMMA-Block der Probe theoretisch nur aus fünf Monomereinheiten aufgebaut ist.

Die mittleren Zusammensetzungen von PI und PMMA sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Tabelle 6.1. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bestimmte mittlere Zusammensetzungen der PI- und PMMA-Blöcke sowie die mittleren Blocklängen der kurz-kettigen PI-*b*-PMMA-Proben.

Probe	PI-Zusammensetzung	PMMA-Zusammensetzung	Blocklängen PI / PMMA
	1,4- / 3,4-Einheiten [mol-%]	mm- / mr- / rr-Einheiten [mol-%]	Monomereinheiten [-]
IM-K1	94,2 / 5,8	- / - / -	30 / 5
IM-K2	94,2 / 5,8	1,0 / 18,4 / 80,6	30 / 19
IM-K3	94,3 / 5,7	1,1 / 18,7 / 80,2	29 / 31
IM-K4	94,2 / 5,8	0,9 / 17,7 / 81,4	30 / 53

Die aus den $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bestimmten mittleren Zusammensetzungen der Copolymere sind zusammen mit den im Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Resultaten aus den onflow SEC-NMR-Messungen in der Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Messdaten lassen sich noch weitere Informationen gewinnen. Da jede Copolymerkette genau eine DPE-Einheit enthält, kann für jede Probe durch Vergleich der normierten Intensitäten die mittlere Anzahl der polymerisierten Isopren- und MMA-Monomereinheiten berechnet werden (mittlere Blocklängen, siehe Tabelle 6.1). Aus diesen wiederum können zunächst die zahlenmittleren Molmassen der Blöcke und anschließend die der Copolymere berechnet werden. Die resultierenden M_n -Werte der Blöcke und Copolymere sind in Tabelle 6.3 (siehe Abschnitt 6.2.2b) und Tabelle 6.4 (siehe Abschnitt 6.2.3) zusammen mit den entsprechenden Werten aus den onflow SEC-NMR-Messungen aufgeführt.

6.1.4 Maximal mögliche Beladung des Säulensystems

Die vier kurz-kettigen PI-*b*-PMMA-Copolymere weisen kleinere Molmassen auf als die bisher untersuchten Copolymere. Insofern konnte angenommen werden, dass die Säulen erst bei einer im Vergleich zu den vorangegangenen Kapiteln höheren Probenkonzentration zur Überladung neigten.

Die Überladung der Säulen wurde im Zuge der fraktionierten SEC-NMR (siehe Kapitel 7.4.1) getestet. Im Vergleich dazu war das Säulensystem für die Messungen in diesem Kapitel um eine SEC-Säule mit geringerer Porengröße ergänzt worden. Für die onflow SEC-NMR-Messungen der kurzkettingen PI-*b*-PMMA-Copolymere wurden daher Probenkonzentrationen von $7,3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ bei Injektionsvolumina von $0,1 \text{ mL}$ eingesetzt.

6.1.5 Ermittlung der Relaxationsfehler und der Korrekturfaktoren

In den in Abschnitt 6.2 beschriebenen onflow SEC-NMR-Messungen wurde mit einer Pulswiederholungszeit von $0,72 \text{ s}$ gearbeitet. Infolgedessen mussten die entstehenden Relaxationsfehler korrigiert werden. Daher wurden für die Proben entsprechende Korrekturfaktoren ermittelt. Diese wurden durch die Verhältnisse der Signalintensitäten im ausrelaxierten Zustand bei einer Fließgeschwindigkeit von $0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ zu den Intensitäten bei der verwendeten Pulswiederholungszeit und $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ bestimmt.

Allerdings musste ein weiterer Aspekt bedacht werden. Alle in den vorigen Kapiteln untersuchten Copolymere wiesen deutlich längere Ketten auf. Es ist bekannt, dass T_1 -Relaxationskonstanten von synthetischen Polymeren ab einer bestimmten Kettenlänge konstant sind^[154-156]. Bei sehr kleinen Polymeren gilt jedoch, dass T_1 mit kleiner werdender Molmasse zunimmt^[154,155]. Für die vorliegenden kurzen PI-PMMA Block-Copolymere folgt daher die Notwendigkeit, Korrekturfaktoren für alle vier Proben zu ermitteln. Abbildung 6.4 zeigt diese in Abhängigkeit von den Molmassen der PMMA-Blöcke (Herstellerangaben). Die PMMA-Korrekturfaktoren werden mit steigender PMMA-Blocklänge kleiner bis zu einer PMMA-Molmasse von etwa $3 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Danach bleiben die Faktoren konstant, was den durch die Literatur bezüglich T_1 hervorgerufenen Erwartungen entspricht^[155]. Die PI-Blöcke sind in allen Proben gleich, sodass dies auch für die PI-Korrekturfaktoren gilt. Für DPE wurde ein schwacher Trend zu kleineren Faktoren mit steigender PMMA-Molmasse gefunden. Dies mag durch den Einfluss der kovalent angebundenen PMMA-Blöcke bedingt sein.

Für die Auswertung der im Folgenden beschriebenen SEC-NMR-Messungen wurde die Abhängigkeit der Korrekturfaktoren von der PMMA-Molmasse berücksichtigt.

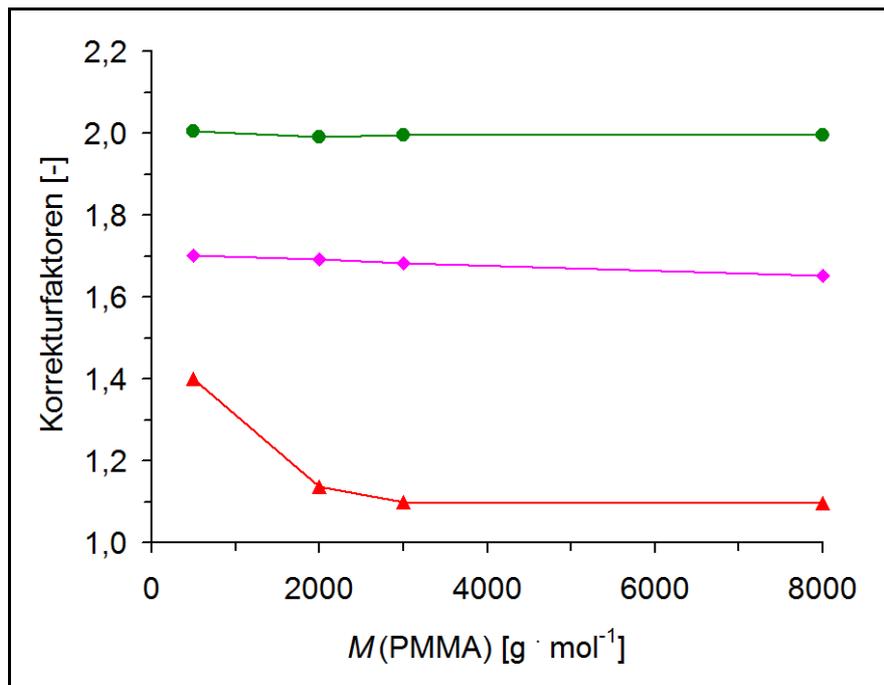


Abbildung 6.4. Faktoren zur Korrektur der Relaxationsfehler für die Proben IM-K1 ($M(\text{PMMA}) = 500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), IM-K2 ($M(\text{PMMA}) = 2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), IM-K3 ($M(\text{PMMA}) = 3000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und IM-K4 ($M(\text{PMMA}) = 8000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); ● — = olefinische PI(1,4)-Protonen, ▲ — = syndiotaktische $\alpha\text{-CH}_3$ -Protonen von PMMA, ◆ — = aromatische Protonen von DPE.

6.2 SEC-NMR-Messungen

6.2.1 Charakterisierung der Copolymere

a) Chromatogramme und chemische Heterogenität

Die Proben wurden mittels onflow SEC-NMR untersucht. Aus den PI- und PMMA-Signalen wurden die Chromatogramme der Blöcke und der Copolymere sowie deren chemische Heterogenitäten berechnet (siehe Abbildung 6.5).

Für Probe IM-K1 ergeben sich monomodale Chromatogramme, sodass von einer einzigen Copolymerfraktion ausgegangen werden kann. Die Zusammensetzung ändert sich mit sehr geringer Steigung zugunsten von PMMA mit steigender Molmasse, während PI- und DPE-Anteile gleichzeitig abnehmen.

Probe IM-K2 weist zwar ebenfalls monomodale Kurven auf, jedoch ist das PI-Chromatogramm gegenüber PMMA im Bereich niedrigerer Molmassen verbreitert. Dies kann auf eine PI-Homopolymerfraktion hindeuten. Die Zusammensetzung zeigt einen Trend zu mehr PMMA bei kürzeren Retentionszeiten.

Die PI-Verbreiterung bei kleinen Molmassen kann auch für Probe IM-K3 erkannt werden. Das besondere an dieser Probe ist allerdings die langgezogene Schulter des PMMA-Chromatogramms bei kurzen Retentionszeiten. Die Zusammensetzung in diesem Bereich deutet auf hochmolekulares PMMA-Homopolymer hin. Die Entstehung einer derartigen Fraktion lässt sich aus der anionisch-lebenden Synthesefolge heraus nicht erklären: Da Isopren zuerst polymerisiert wird, ist es zwar möglich, dass durch Verunreinigungen in Lösungsmitteln und Reagenzien bedingt terminierte PI-Ketten vorliegen, die MMA-Polymerisation wird jedoch durch das an die PI-Kette angebaute Diphenylethylenyl-Anion gestartet, sodass keine PMMA-Homopolymerketten entstehen sollten. Im Bereich der Copolymer-Elution (30 Minuten bis 34 Minuten) zeigt die Zusammensetzung die gleichen Trends wie bei den Proben IM-K1 und IM-K2 beschrieben.

In Probe IM-K4 kann neben der Copolymerfraktion durch die Schulter am PI-Chromatogramm und die Zusammensetzung im Bereich höherer Retentionszeiten eine PI-Homopolymerfraktion angenommen werden. Die chemische Heterogenität der Hauptfraktion verläuft mit den gleichen Tendenzen wie bei den anderen Proben (PMMA-Anteile nehmen mit steigender Molmasse zu, PI- und DPE-Anteile nehmen ab).

Aus den onflow SEC-NMR-Messdaten wurden mittlere chemische Zusammensetzungen für die Proben berechnet und mit den Ergebnissen aus den ^1H -NMR-Messungen (siehe Abschnitt 6.1.3) verglichen. Hierbei ergeben sich sehr gute Übereinstimmungen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

Tabelle 6.2. Mittlere chemische Zusammensetzungen der kurzkettigen PI-*b*-PMMA-Proben.

Probe	Mittlere chemische Zusammensetzung DPE / PI / PMMA [mol%]	
	$^1\text{H-NMR}$	SEC-NMR
IM-K1	2,8 / 81,9 / 15,3	2,7 / 80,9 / 16,4
IM-K2	2,0 / 58,4 / 39,6	2,0 / 58,0 / 40,0
IM-K3	1,6 / 46,2 / 52,2	1,4 / 47,2 / 51,4
IM-K4	1,2 / 35,0 / 63,8	1,1 / 32,7 / 66,2

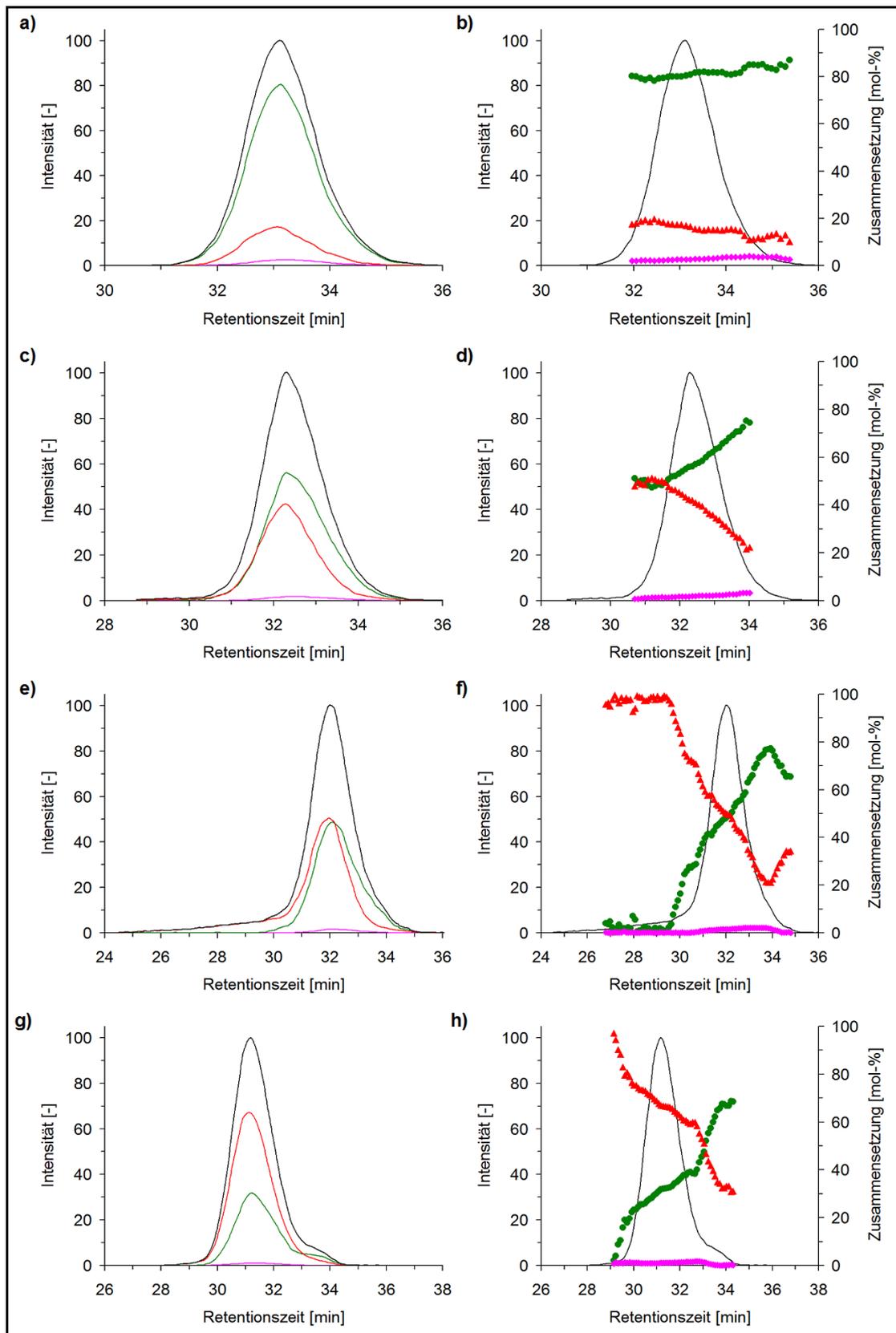


Abbildung 6.5. SEC-Chromatogramme (a/c/e/g) und chemische Heterogenitäten (b/d/f/h) für die Proben a/b) IM-K1, c/d) IM-K2, e/f) IM-K3, g/h) IM-K4; — = DPE-Chromaogramm, — = PI-Chromatogramm, — = PMMA-Chromatogramm, — = Copolymer-Chromatogramm (Summe aus DPE, PMMA und PI), ● = mol-% PI, ▲ = mol-% PMMA, ◆ = mol-% DPE.

b) Charakterisierung der Proben IM-K3 und IM-K4 mit simulierter Fraktionstrennung

Für die Proben IM-K3 und IM-K4 wurde in Abschnitt 6.2.1a festgestellt, dass diese jeweils zwei Fraktionen enthalten. Dabei handelt es sich bei Probe IM-K3 um ein Copolymer und ein hochmolekulares PMMA-Homopolymer, während Probe IM-K4 aus einem Copolymer und einem niedermolekularen PI-Homopolymer besteht. In beiden Fällen konnte eine Kurvensimulation wie in Kapitel 5.2.2a beschrieben durchgeführt werden, um die jeweiligen Homopolymerfraktionen mathematisch abzutrennen (siehe Abbildung 6.6). Aus den mithilfe dieser Simulation separierten Elutionen wurden die molaren Anteile der Homopolymere an den Proben, die Zusammensetzung der reinen Copolymere und die Molmassen (*Relativ-Methode*) der einzelnen Fraktionen berechnet.

In Probe IM-K3 bilden 12,9 mol-% der MMA-Einheiten die PMMA-Homopolymerfraktion. Für die reine Copolymerfraktion ergibt sich eine im Vergleich zu Tabelle 6.2 zugunsten von PI veränderte mittlere chemische Zusammensetzung von 1,5 mol-% DPE, 50,5 mol-% PI und 48,0 mol-% PMMA.

Aus der Simulation für Probe IM-K4 folgt, dass 3,8 mol-% der Isopren-Einheiten das PI-Homopolymer bilden. Für die Copolymerfraktion ergibt sich eine neue mittlere chemische Zusammensetzung von 1,1 mol% DPE, 31,9 mol% PI und 67,0 mol% PMMA. Verglichen mit den Daten aus Tabelle 6.2 ist der PI-Anteil leicht verringert und der PMMA-Anteil dementsprechend erhöht, was durch die Abtrennung des PI-Homopolymers zu erwarten war.

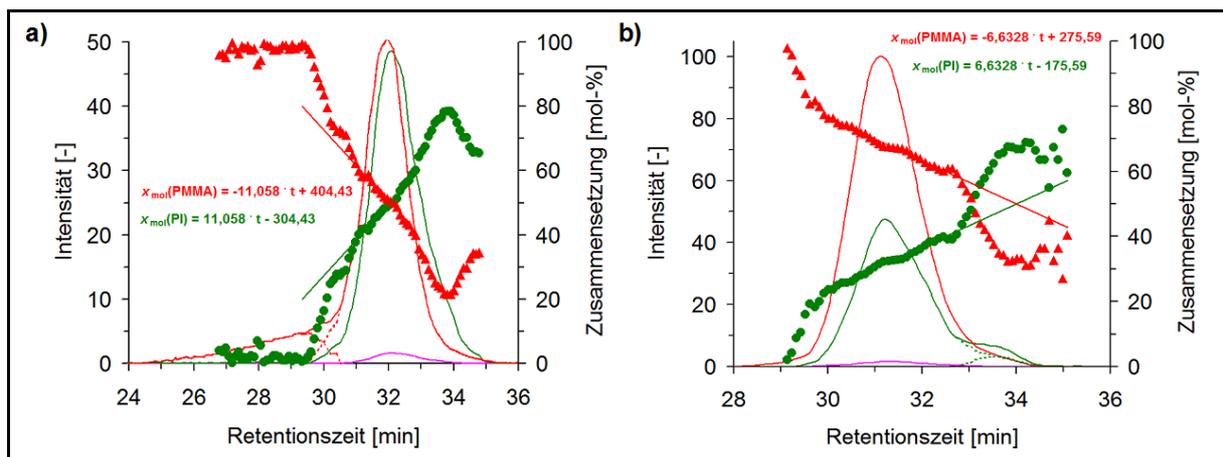


Abbildung 6.6. Simulationsanalyse für die Proben a) IM-K3 und b) IM-K4; — = DPE-Chromaogramm, — = gemessenes PI-Chromatogramm, ... = simulierte PI-Chromatogramme, — = gemessenes PMMA-Chromatogramm, ... = simulierte PMMA-Chromatogramme, ● = mol-% PI, ▲ = mol-% PMMA, —/— (linear) = Extrapolationen der chemischen Heterogenitäten der Copolymerfraktionen.

6.2.2 Molmassenbestimmung

a) Relativ-Methode

Für die *relative* Molmassenbestimmung wurde das SEC-NMR-System mit definierten PI- und PMMA-Standards kalibriert. Die hierfür verwendeten Polymere finden sich in Kapitel 10.5. Die Ergebnisse der Kalibrierungen sind in Abbildung A.2 (siehe Anhang) dargestellt.

Aus den PI- und PMMA-Kalibrierungen wurden mithilfe der chemischen Heterogenitäten aus Abbildung 6.5 Molmassenskalen für die Copolymere berechnet; aus diesen und den Copolymer-Chromatogrammen wurden dann die Molmassen an den Elutionsmaxima M_p und die mittleren Molmassen M_n und M_w ermittelt. Dafür wurden die Formeln für einen massensensitiven Detektor verwendet (Gleichungen 2.19a und 2.19b). Die Ergebnisse sind weiter unten in Tabelle 6.4 (Abschnitt 6.2.3) aufgeführt und dort den Resultaten der *Absolut*-Methode (Abschnitt 6.2.2b) gegenübergestellt.

Der Berechnung der Copolymer-Molmassenskalen aus den PI- und PMMA-Homopolymer-Kalibrierungen lag die von Runyon und Mitarbeitern vorgeschlagene Formulierung zugrunde^[9] (Gleichung 2.21). In der Größenausschluss-Chromatographie erfolgt die Trennung von Polymeren nicht direkt über die Molmasse, sondern über die hydrodynamischen Volumina der Polymere. Daher gilt für Gleichung 2.21 die Näherung, dass das hydrodynamische Volumen eines Copolymers die Summe aus den hydrodynamischen Volumina von den Blöcken in Art und Länge entsprechenden Homopolymeren ist^[9]. Dies trifft genau dann zu, wenn Wechselwirkungen zwischen den Komponenten des Copolymers vernachlässigt werden können^[68]. Sind Wechselwirkungen zwischen den Komponenten jedoch signifikant, so folgt, dass das hydrodynamische Volumen des Copolymers ungleich der Summe der beiden Homopolymer-Volumina sein kann. Existieren anziehende Effekte, so verringert sich das Copolymer-volumen, während es sich bei abstoßenden Effekten vergrößert. Folglich wären die mithilfe der Kalibrierungen berechneten Molmassen des Copolymers unter- bzw. überschätzt.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob die Genauigkeit der mit der *Relativ*-Methode berechneten Molmassen für die PI-*b*-PMMA-Copolymere überprüft werden kann. Als Maß hierfür können die in den Copolymeren enthaltenen DPE-Einheiten dienen. Die aus den Messdaten erhaltenen Resultate lassen eine Berechnung der Anzahl von DPE-Einheiten je Copolymerkette zu. Für die Molmasse $M_{\text{Copolymer}}$ einer Copolymerkette gilt:

$$M_{\text{Copolymer}} = N_{\text{DPE}} \cdot M_{\text{DPE}} + N_{\text{I}} \cdot M_{\text{I}} + N_{\text{MMA}} \cdot M_{\text{MMA}} \quad (6.01)$$

($N_{\text{DPE/I/MMA}}$ = Anzahl der Monomereinheiten (DPE/Isopren/MMA) in einer Copolymerkette,
 $M_{\text{DPE/I/MMA}}$ = Molmasse der Monomereinheiten (DPE/Isopren/MMA))

Außerdem gilt für die molaren Anteile x von DPE, PI und PMMA:

$$x_{\text{DPE}} = \frac{N_{\text{DPE}}}{N_{\text{DPE}} + N_{\text{I}} + N_{\text{MMA}}} \quad (6.02a)$$

$$x_{\text{PI}} = \frac{N_{\text{I}}}{N_{\text{DPE}} + N_{\text{I}} + N_{\text{MMA}}} \quad (6.02b)$$

$$x_{\text{PMMA}} = \frac{N_{\text{MMA}}}{N_{\text{DPE}} + N_{\text{I}} + N_{\text{MMA}}} \quad (6.02c)$$

Dividieren von (6.02b) durch (6.02a) bzw. (6.02c) durch (6.02a) liefert:

$$\frac{x_{\text{PI}}}{x_{\text{DPE}}} = \frac{N_{\text{I}}}{N_{\text{DPE}}} \Leftrightarrow N_{\text{I}} = N_{\text{DPE}} \cdot \frac{x_{\text{PI}}}{x_{\text{DPE}}} \quad (6.03a)$$

$$\frac{x_{\text{PMMA}}}{x_{\text{DPE}}} = \frac{N_{\text{MMA}}}{N_{\text{DPE}}} \Leftrightarrow N_{\text{MMA}} = N_{\text{DPE}} \cdot \frac{x_{\text{PMMA}}}{x_{\text{DPE}}} \quad (6.03b)$$

Durch Einsetzen von (6.03a) und (6.03b) in (6.01) folgt:

$$M_{\text{Copolymer}} = N_{\text{DPE}} \cdot M_{\text{DPE}} + N_{\text{DPE}} \cdot \frac{x_{\text{PI}}}{x_{\text{DPE}}} \cdot M_{\text{I}} + N_{\text{DPE}} \cdot \frac{x_{\text{PMMA}}}{x_{\text{DPE}}} \cdot M_{\text{MMA}}$$

$$\Leftrightarrow N_{\text{DPE}} = \frac{M_{\text{Copolymer}}}{M_{\text{DPE}} + \frac{x_{\text{PI}}}{x_{\text{DPE}}} \cdot M_{\text{I}} + \frac{x_{\text{PMMA}}}{x_{\text{DPE}}} \cdot M_{\text{MMA}}} \quad (6.04)$$

Die molaren Anteile x von DPE, PI und PMMA in Gleichung 6.04 können aus den SEC-NMR-Messungen berechnet werden. Durch Einsetzen der aus den Kalibrierungen erhaltenen Copolymer-Molmassenskalen für $M_{\text{Copolymer}}$ kann dann die Anzahl der DPE-Einheiten über den Retentionszeit-Verlauf einer SEC-NMR-Messung berechnet werden. Dies ist graphisch in Abbildung 6.7 dargestellt.

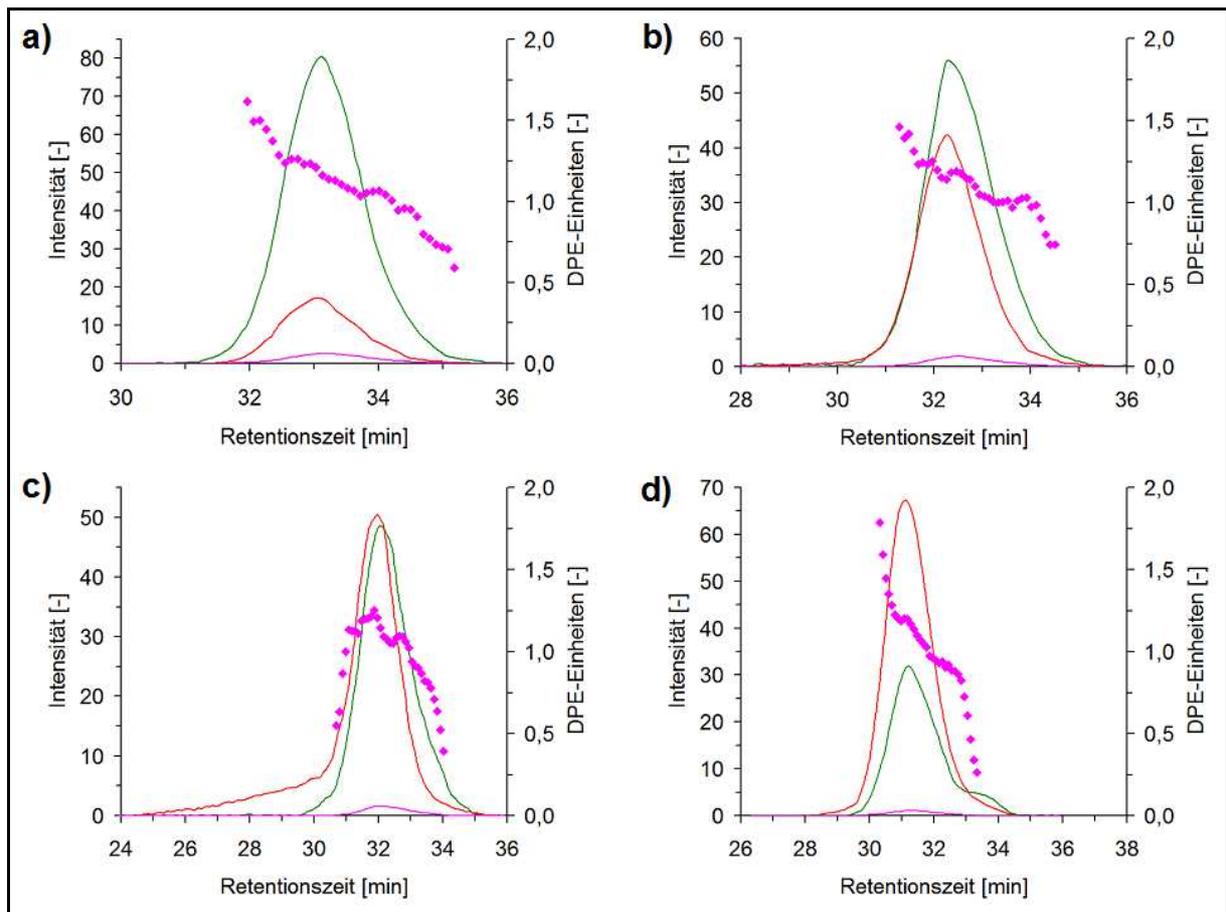


Abbildung 6.7. Anzahl an DPE-Einheiten in Abhängigkeit von der Retentionszeit für die Proben a) IM-K1, b) IM-K2, c) IM-K3 und d) IM-K4; \blacklozenge = Anzahl der DPE-Einheiten, --- = DPE-Chromaogramm, --- = PI-Chromatogramm, --- = PMMA-Chromatogramm.

In Abbildung 6.7 ist zu erkennen, dass die Anzahl von DPE-Einheiten in Richtung kürzerer Retentionszeiten und damit letztlich mit größer werdender Molmasse des Copolymers zunimmt. Diese Beobachtung muss für die hier vorliegenden Copolymere jedoch als unrealistisch angesehen werden. Vielmehr muss die DPE-Anzahl pro Copolymerkette konstant $N_{\text{DPE}} = 1$ sein. Dies stützt sich auf die für die vorliegenden Proben verwendete Synthese-Stöchiometrie von einem nur 1,1-fachen Überschuss von DPE im Verhältnis zum Initiator. Den Ausführungen in Abschnitt 6.1.2 folgend kann also nur eine DPE-Einheit pro Copolymerkette vorliegen. Insofern lässt sich aus der Beobachtung schlussfolgern, dass die mit der *Relativ*-Methode erhaltenen Molmassen fehlerbehaftet sein müssen.

Eine andere Möglichkeit, Molmassen zu bestimmen, liegt in der im Folgenden beschriebenen *Absolut*-Methode, bei der Molmassen direkt und damit nicht über Kalibrierungen ermittelt werden. Insofern hat das hydrodynamische Volumen eines Copolymers auf die *absolute* Molmassenbestimmung keinen Einfluss.

b) Absolut-Methode

In Abbildung 6.5 kann bei allen Proben ein DPE-Chromatogramm gesehen werden. Da in jeder Kette stets ein einziges DPE-Molekül eingebaut wurde, kann dieses als Referenz genutzt werden, um die Kettenlängen des PI- und des PMMA-Blocks zu berechnen. Hierbei gilt:

$$N_{I,i} = \frac{I_{I,i}}{I_{DPE,i}} \quad (6.05a)$$

$$N_{MMA,i} = \frac{I_{MMA,i}}{I_{DPE,i}} \quad (6.05b)$$

($N_{I,i} / N_{MMA,i}$ = Anzahl der Isopren- bzw. MMA-Einheiten in der i -ten Spur des SEC-NMR-Spektrums; $I_{DPE,i} / I_{I,i} / I_{MMA,i}$ = Intensität von DPE, Isopren oder MMA in der i -ten Spur des SEC-NMR-Spektrums)

Abbildung 6.8 zeigt die Ergebnisse dieser Rechnungen. Die Anzahl von I- und MMA-Einheiten nehmen mit steigender Retentionszeit annähernd linear ab. Da in einer SEC-Trennung große Polymere früher eluieren als kleine, entspricht dieser Trend den Erwartungen.

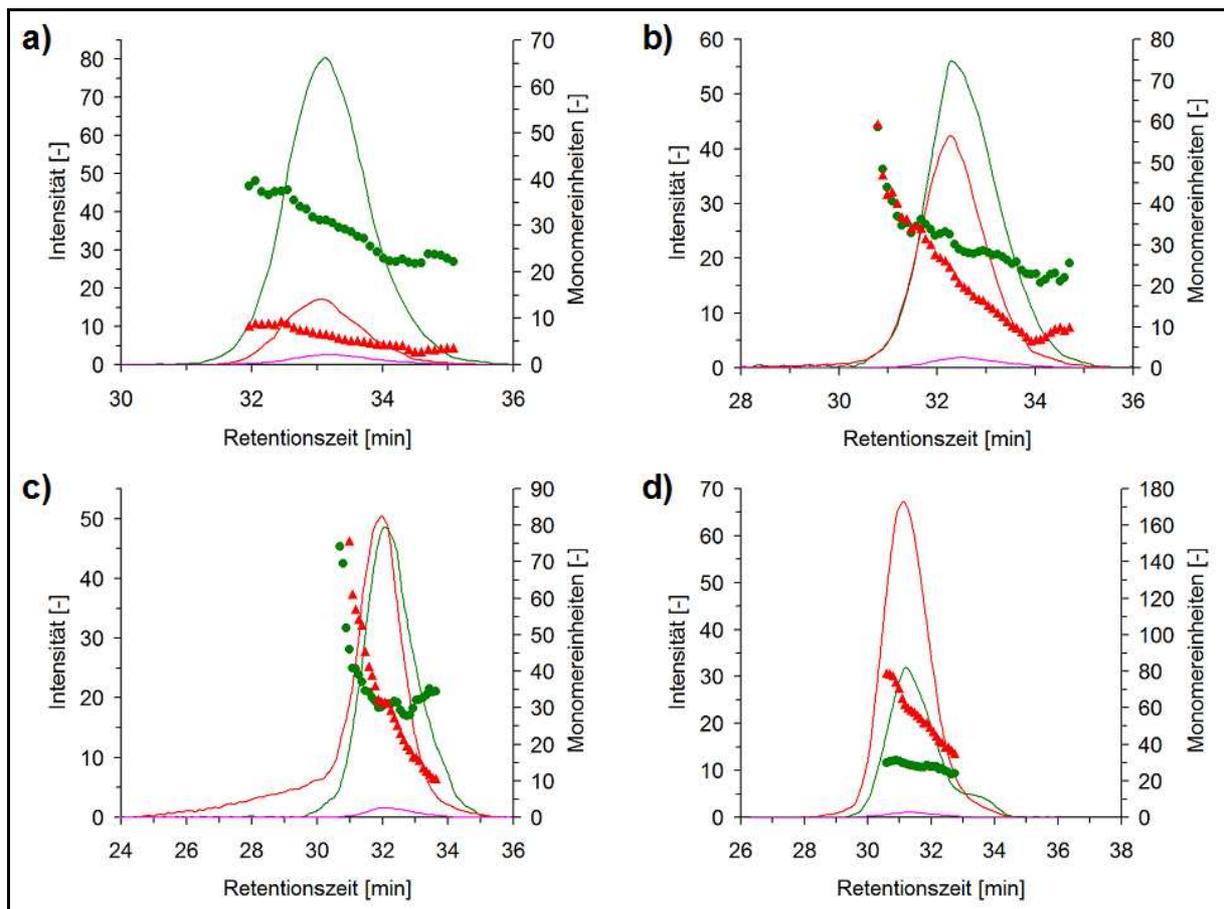


Abbildung 6.8. Chromatogramme und Blocklängen für die Proben a) IM-K1, b) IM-K2, c) IM-K3 und d) IM-K4; — = DPE-Chromatogramm, — = PI-Chromatogramm, — = PMMA-Chromatogramm, ● = Anzahl der Isopren-Einheiten, ▲ = Anzahl der MMA-Einheiten.

Mithilfe der Molmassen der Monomere ($M_I = 68,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{MMA}} = 100,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{DPE}} = 180,25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) lassen sich nun für jede Spur i die Molmassen der PI- und PMMA-Blöcke und der Copolymere berechnen gemäß:

$$M_{\text{PI},i} = N_{1,i} \cdot M_I \quad (6.06a)$$

$$M_{\text{PMMA},i} = N_{\text{MMA},i} \cdot M_{\text{MMA}} \quad (6.06b)$$

$$M_{\text{Copolymer},i} = M_{\text{DPE}} + M_{\text{PI},i} + M_{\text{PMMA},i} \quad (6.06c)$$

($M_{\text{PI},i}$ / $M_{\text{PMMA},i}$ / $M_{\text{Copolymer},i}$ = Molmassen des PI- bzw. PMMA-Blocks und des PI-*b*-PMMA Copolymers)

Die erhaltenen Molmassen haben die Funktion einer für jede Probe individuell gültigen Molmassenskala. Damit können M_p , M_n und M_w berechnet werden, wobei darauf zu achten ist, dass nun die Formeln für einen mengensensitiven Detektor verwendet werden müssen (Gleichungen 2.18a und 2.18b). Tabelle 6.3 zeigt die mittels der *Absolut*-Methode berechneten Molmassen der PI- und PMMA-Blöcke. Die Molmassen für die Copolymere sind in Tabelle 6.4 (Abschnitt 6.2.3) wiedergegeben.

Tabelle 6.3. Mittlere Molmassen und Polydispersitäten (*PDi*) der PI- und PMMA-Blöcke, berechnet aus den onflow SEC-NMR-Messungen mit der *Absolut*-Methode.

Probe	SEC-NMR (<i>Absolut</i>)				¹ H-NMR	
	PI-Block		PMMA-Block		PI-Block	PMMA-Block
	$M_n / M_w / M_p$ [kg · mol ⁻¹]	<i>PDi</i>	$M_n / M_w / M_p$ [kg · mol ⁻¹]	<i>PDi</i>	M_n [kg · mol ⁻¹]	M_n [kg · mol ⁻¹]
IM-K1	2,05 / 2,11 / 2,12	1,03	0,62 / 0,66 / 0,66	1,07	2,01	0,51
IM-K2	2,00 / 2,03 / 1,97	1,02	2,01 / 2,34 / 2,08	1,16	2,03	1,87
IM-K3	2,28 / 2,61 / 2,06 ^[a]	1,14	3,13 / 5,52 / 3,18 ^[b]	1,77	1,97	3,15
IM-K4	1,92 / 1,93 / 1,97	1,01	5,91 / 6,19 / 6,01	1,05	2,01	5,31

[a] PI-Block nach Simulation: $M_n = 2,25 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w = 2,35 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $PDi = 1,05$

[b] PMMA-Block nach Simulation: $M_n = 3,06 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w = 4,29 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $PDi = 1,40$

Die *absolut* bestimmten M_n -Werte aus SEC-NMR- und ¹H-NMR-Messungen stimmen sowohl für PI- als auch für PMMA-Blöcke gut miteinander überein. Folglich gilt dies auch für die Copolymere (siehe Tabelle 6.4, Abschnitt 6.2.3). Erwartungsgemäß zeigt Tabelle 6.3, dass der PI-Block in allen Proben die gleichen Molmassen hat, während der PMMA-Block der wachsenden Blocklänge von Probe IM-K1 bis IM-K4 entsprechend schwerer wird. Insgesamt entsprechen die Molmassen der Blöcke den Herstellerangaben (siehe Abschnitt 6.1.3), mit

Ausnahme des PMMA-Blocks von Probe IM-K4, der aus den $^1\text{H-NMR}$ und SEC-NMR-Messungen kleinere Werte erhält.

6.2.3 Vergleich der Methoden zur Molmassenbestimmung

Die aus den SEC-NMR-Daten mittels *Relativ*- und *Absolut*-Methode berechneten Molmassen für die Copolymere sind in Tabelle 6.4 zusammen mit aus den $^1\text{H-NMR}$ -Messungen stammenden Resultaten aufgelistet. Den Diskussionen aus Abschnitt 6.2.2 folgend sind dabei die *absolut* bestimmten Molmassen präziser als die fehlerbehafteten Resultate der *Relativ*-Berechnung.

Tabelle 6.4. Mittlere Molmassen und Polydispersitäten (*PDi*) der Copolymere, berechnet aus den onflow SEC-NMR-Messungen mit der *Relativ*-Methode und der *Absolut*-Methode, sowie M_n -Werte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Messungen (*Absolut*-Methode).

Probe	SEC-NMR (<i>Relativ</i>)		SEC-NMR (<i>Absolut</i>)		$^1\text{H-NMR}$ (<i>Absolut</i>)
	$M_n / M_w / M_p$ [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	<i>PDi</i>	$M_n / M_w / M_p$ [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	<i>PDi</i>	M_n [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]
IM-K1	3,21 / 3,50 / 3,46	1,09	2,85 / 2,94 / 2,96	1,03	2,70
IM-K2	4,63 / 5,34 / 5,50	1,15	4,19 / 4,46 / 4,23	1,06	4,07
IM-K3	5,89 / 11,16 / 6,42 ^[a]	1,90	5,58 / 7,65 / 5,42 ^[b]	1,37	5,30
IM-K4	8,27 / 9,99 / 10,04 ^[c]	1,21	8,01 / 8,24 / 8,16 ^[d]	1,03	7,50

[a] Copolymerfraktion nach Simulation: $M_n = 5,54 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w = 6,69 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $PDi = 1,21$

[b] Copolymerfraktion nach Simulation: $M_n = 5,49 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w = 6,43 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $PDi = 1,17$

[c] Copolymerfraktion nach Simulation: $M_n = 8,50 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w = 10,08 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $PDi = 1,19$

[d] Copolymerfraktion nach Simulation: $M_n = 7,96 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w = 8,20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $PDi = 1,03$

Der Vergleich der Molmassen führt zu einer Aussage bezüglich der hydrodynamischen Volumina der PI-*b*-PMMA-Copolymere:

Die *absolut* bestimmten Molmassen sind insgesamt kleiner als die *relativ* ermittelten. Insbesondere bei den M_p - und M_w -Werten zeigen sich größere Unterschiede. Aus dieser Abweichung folgt, dass die kurzkettigen PI-*b*-PMMA-Copolymere größere hydrodynamische Volumina aufweisen müssen als die Summe der Volumina der entsprechenden Homopolymere. Die Retentionszeiten in der SEC sind dem größeren Volumen entsprechend kürzer, wodurch in Relation zu den Homopolymer-Kalibrierungen zu große Molmassen suggeriert werden.

Weiterhin sind die aus der *Absolut*-Methode berechneten Polydispersitäten der Copolymere geringer als bei der *Relativ*-Methode. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die *absolute* Molmassenbestimmung unempfindlich gegenüber der Peak-Verbreiterung ist, die bei onflow SEC-NMR durch die Flusszelle hervorgerufen wird.

6.3 Fazit von Kapitel 6

Im vorliegenden Kapitel wurde die Charakterisierung von vier PI-*b*-PMMA-Copolymeren vorgestellt. Diese zeichneten sich dadurch aus, dass aufgrund kurzer Kettenlängen auch die Signale der beide Blöcke verbindenden Diphenylethylen-Einheit in den onflow SEC-NMR-Spektren zu erkennen waren. Diese konnten als Referenz genutzt werden, um die Kettenlängen der Blöcke der Copolymere direkt zu berechnen.

Das Hauptaugenmerk der hier vorgestellten Untersuchungen war die Molmassenbestimmung der Copolymere. Diese wurde auf zweierlei Art durchgeführt. Zunächst wurde die *Relativ*-Methode angewendet, bei der das SEC-NMR-System mithilfe von PI- und PMMA-Homopolymeren kalibriert wurde, sodass die resultierenden Kalibrierkurven und die aus den onflow SEC-NMR-Spektren der Proben erhaltenen chemischen Heterogenitäten dazu dienen konnten, Copolymer-Molmassen zu berechnen. Da diese Methode auf der Annahme beruhte, dass sich die hydrodynamischen Volumina der Copolymere additiv aus entsprechenden Homopolymer-Volumina ergeben und nicht durch mögliche Wechselwirkungen verändert werden, konnte die Genauigkeit der Ergebnisse in Frage gestellt werden. Um dies zu überprüfen, wurde eine Möglichkeit gefunden, die Anzahl der DPE-Einheiten aus den *relativ* erhaltenen Resultaten zu kalkulieren. Aus dieser Berechnung ergab sich, dass nicht jede Copolymer-Kette genau eine DPE-Einheit enthielt. Dieses Ergebnis konnte im Zusammenhang mit der Synthese und bekannter Literatur jedoch als unrealistisch bewertet werden, weil dementsprechend jede Copolymerkette nur eine DPE-Einheit enthalten konnte. Insofern waren die *relativ* berechneten Molmassen fehlerbehaftet.

Alternativ wurde eine *Absolut*-Methode zur Bestimmung der Molmassen genutzt, indem mithilfe der DPE-Signale direkt die Längen der Blöcke und Copolymerketten berechnet wurden. Durch das als interne Referenz dienende DPE waren Kalibrierungen zur Berechnung von M_p , M_n und M_w nicht notwendig.

Der Vergleich beider Methoden zeigte, dass die *absolute* Molmassenbestimmung zu kleineren Werten führte als die *relative*. Dieser Befund führte zur Aussage, dass die Copolymere

größere hydrodynamische Volumina haben müssen als die Summe der Volumina von den Blöcken entsprechenden Homopolymeren.

Die Präzision der *Absolut*-Methode kann weiter überprüft werden, wenn PI-Homopolymere mit einer DPE-Endgruppe mittels SEC-NMR untersucht werden. Da das hydrodynamische Volumen des Polymers dann nicht durch mögliche Wechselwirkungen mit einem anderen Block verändert würde, sollten in diesem Fall die *Relativ*- und die *Absolut*-Methode zu übereinstimmenden Ergebnissen führen. Derartige Proben standen im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht zur Verfügung, sodass diese Experimente einen Ausblick auf künftige Untersuchungen darstellen.

Für weitere Molmassenbestimmungen auf Basis von SEC-NMR-Untersuchungen kann festgehalten werden, dass die *Absolut*-Methode nur dann genutzt werden kann, wenn eine für jede Polymerkette einheitliche End- oder Brückengruppe in den SEC-NMR-Spektren detektiert wird. Dies ist jedoch nur für sehr kurze Polymere wie den hier vorliegenden möglich. Somit muss im Regelfall die *Relativ*-Methode zur Molmassenbestimmung angewendet werden, die auch für Polymere mit uneinheitlichen End- oder Brückengruppen und bei hohen Molmassen funktioniert.

7 Fraktionierte online SEC-NMR

7.1 Zielsetzung und Proben

7.1.1 Zielsetzung

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellte onflow-Kopplung von SEC und NMR liefert über Copolymere eine Vielzahl von Informationen mit einem chromatographisch normalen Zeitaufwand. Neben den Chromatogrammen und der chemischen Heterogenität, die zusammen genommen viele Interpretationsmöglichkeiten bieten, und neben je nach Polymer vorhandenen mikrostrukturellen Informationen sind die Molmassen M_n , M_w und M_p auf Basis einer für jede Probe bestimmbareren Copolymerkalibrierung zugänglich. Dadurch unterscheidet sich die onflow SEC-NMR-Kopplung von konventionellen SEC-Untersuchungen, die entweder das Copolymer-Verhalten einer entsprechenden Probe nicht aufklären können oder dafür eine Serie von Detektoren und weitere Systemkalibrierungen benötigen.

Im Vergleich zu der zuletzt aufgeführten Multidetektor-SEC muss für die onflow SEC-NMR-Methode eine systematische Abweichung in Kauf genommen werden. So werden zahlenmittlere Molmassen M_n um bis zu 10 % verringert, was dementsprechend in einer zu hohen Molmassen-Verteilungsbreite (Polydispersität, PDI) resultiert. Diese Ungenauigkeit ist durch die Detektionszelle im NMR-Probenkopf bedingt. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbau strömt die mobile Phase aus einer Kapillare mit sehr geringem Durchmesser (0,125 mm) in die Messzelle, die bei einem Totalvolumen von 120 μL einen größeren Durchmesser aufweist. Dieser Aspekt limitiert somit je nach verwendeter technischer Ausrüstung die Genauigkeit der onflow-Kopplung.

Als weitere Einschränkung der onflow SEC-NMR ist durch die geringen Probenmengen und deren kurze Verweildauern in der Messzelle bedingt nur die Detektion empfindlicher Kerne wie zum Beispiel ^1H zweckmäßig. Für die meisten Polymersysteme ist eine Charakterisierung damit zwar möglich; liegt jedoch eine Substanz vor, die diese Voraussetzung nicht erfüllt, ist onflow SEC-NMR als Methode nicht sinnvoll.

Ein Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen ist es, eine SEC-NMR-Kopplung zu finden, mit der M_n und die Polydispersität im Vergleich zu Referenzdaten aus der Multidetektor-Analytik (Durchführung: PSS GmbH) korrekt wiedergegeben werden. Dabei soll auch weiterhin mit chromatographisch normalen Parametern gearbeitet werden können.

Weiterhin soll eine Möglichkeit gefunden werden, mit der eine SEC-NMR-Analyse auch bei Detektion unempfindlicher Kerne durchgeführt werden kann.

7.1.2 Proben

Zur Entwicklung und zum Testen der in den folgenden Abschnitten beschriebenen Methode standen sechs protonierte PS-*b*-PMMA-Copolymere (Proben SM-1 bis SM-6) und ein vollständig deuteriertes PS-*b*-PMMA (Probe SM-D) zur Verfügung. PS-*b*-PMMA und PS(d8)-*b*-PMMA(d8) sind in Abbildung 7.1 dargestellt.

Für die Proben SM-6 und SM-D wurden ^1H - bzw. ^2H -NMR-Spektren aufgenommen (500,13 MHz, THF (HPLC-Reinheit) und CD_2Cl_2 / 76,77 MHz, CH_2Cl_2) (siehe Abbildung 7.2).

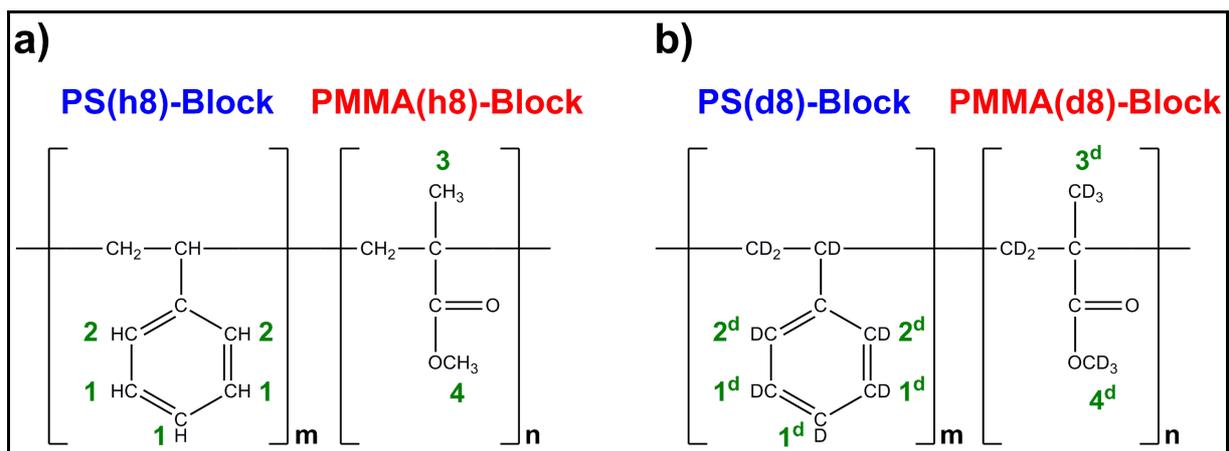


Abbildung 7.1. Allgemeine Struktur von PS-*b*-PMMA, a) protoniert und b) deuteriert; die Nummerierungen beziehen sich auf die markierten Signale der Abbildung 7.2.

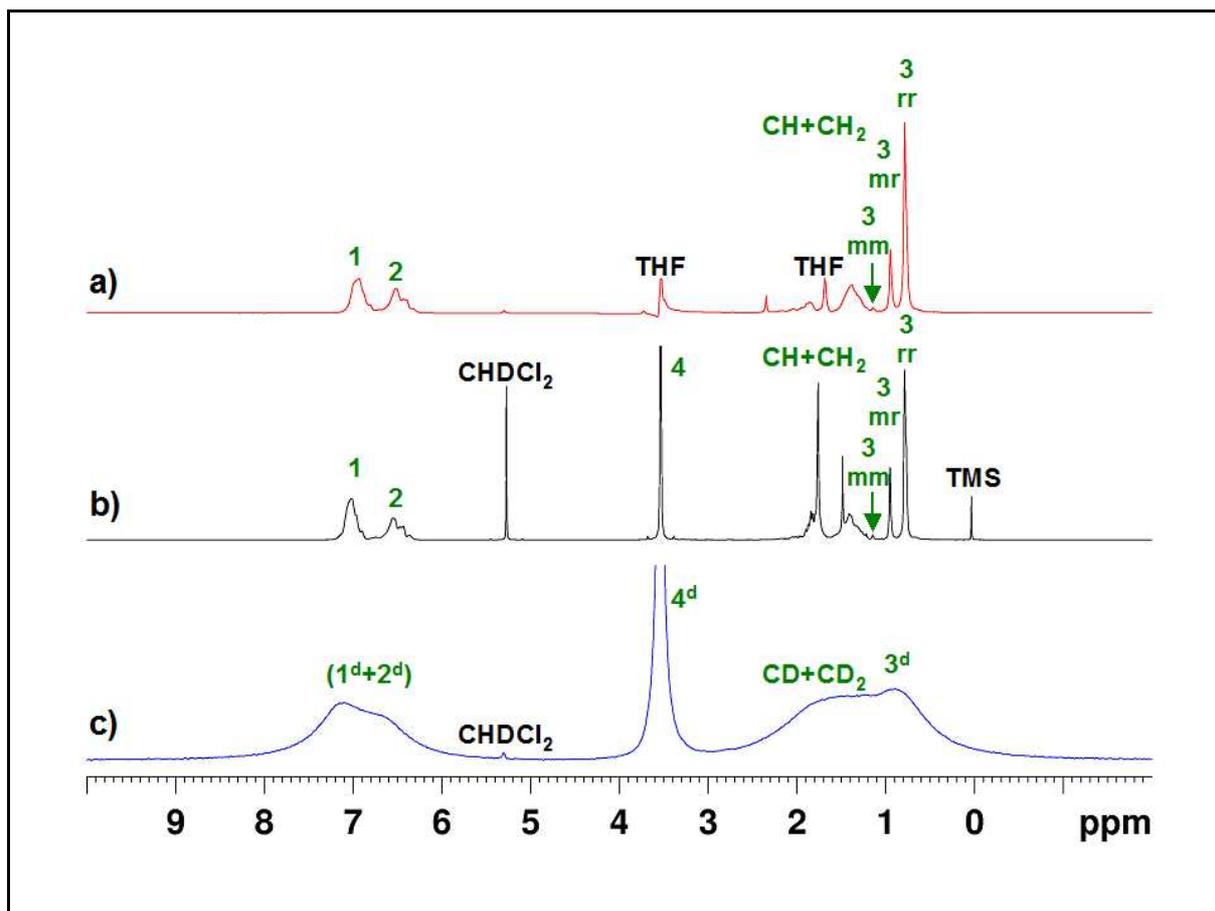


Abbildung 7.2. ^1H - bzw. ^2H -NMR-Spektren (500,13 MHz, CD_2Cl_2 bzw. 76,77 MHz, CH_2Cl_2) von a) PS-*b*-PMMA (Probe SM-6) in THF mit WET-Lösungsmittelunterdrückung, b) Probe SM-6 in CD_2Cl_2 , c) PS(d8)-*b*-PMMA(d8) (Probe SM-D) in CH_2Cl_2 ; die Nummerierung bezieht sich auf die Strukturelemente gemäß Abbildung 7.1.

Bei Vergleich von Abbildung 7.2b und 7.2c fällt auf, dass die ^1H - und ^2H -chemischen Verschiebungen der verschiedenen Strukturelemente übereinstimmen. Jedoch zeichnet sich das ^2H -Spektrum durch sehr breite Signale aus. Dadurch fallen alle aromatischen Deuterone zu einem Signal zusammen und die Signale der $\alpha\text{-CD}_3$ -Gruppe des PMMA sind mit den ^2H -Signalen der Polymerkette zusammengelagert. Lediglich die Signalformen deuten auf die Existenz der in den ^1H -Spektren der protonierten Probe deutlich voneinander getrennten Strukturelemente hin. Der Grund für die deutlich schlechtere Auflösung im ^2H -Spektrum ist, dass Deuterium ein Quadrupolkern ist und mit sehr schnellem T_2 relaxiert. Der rasche Abfall des FID führt zu breiten Signalen. Dennoch ist das deuterierte Copolymer über das aromatische Signal für PS(d8) und das OCD_3 -Signal für PMMA(d8) charakterisierbar.

Wie den Spektren entnommen werden kann, ist THF als mobile Phase der SEC-NMR-Kopplung verwendbar. Bei ^1H -Detektion mit WET-Lösungsmittelunterdrückung können die Copolymere wie in Kapitel 4 beschrieben identifiziert werden. Dagegen ist WET für die

SEC-²H/NMR nicht notwendig. THF kann nur durch die natürliche Häufigkeit von Deuterium (ca. 0,0145 %^[157]) bedingt im ²H-Spektrum auftauchen. Das Tieffeld-Signal bei ca. 3,6 ppm fällt dann mit der OCD₃-Gruppe von PMMA(d8) zusammen, kann aber mithilfe von Referenzspektren subtrahiert werden.

7.2 Entwicklung der Messmethode

Wie in Abschnitt 7.1.1 erläutert, ist das Strömungsverhalten im Zusammenspiel mit der Flusszelle für verringerte M_n -Werte verantwortlich. Dementsprechend kann angenommen werden, dass dieser Effekt nicht auftritt, wenn die NMR-Messung am nicht-fließenden Medium vorgenommen wird.

Zwei bekannte Methoden erfüllen diese Voraussetzung. Die erste ist eine stop-flow-Variante, bei der die Chromatographie für die Messung angehalten wird^[121] (siehe Kapitel 2.4.2). Dies ist für die Kopplung mit der Wechselwirkungschromatographie (LAC) eine brauchbare Methode. Die in der Regel schmalen und basisliniengetrennten Peaks werden gezielt in der Messzelle positioniert. Für die SEC ist das ständige Stoppen und Starten der Pumpe dagegen problematisch. So werden in den Stopp-Phasen Diffusionsprozesse auf der Säule, in den Kapillaren und in der Messzelle relevant, die den SEC-Peak verfälschen können. Zudem kann die wieder einsetzende Strömung Mischungsprozesse verursachen, die ebenfalls das chromatographische Ergebnis verändern. Zwar bestehen diese Probleme in der LAC auch, jedoch können sie dort meist in Kauf genommen werden, da die Peakformen dort keine wichtige Rolle spielen. Letztlich ist zudem der Zeitaufwand für stop-flow SEC-NMR aus rein chromatographischer Sicht sehr hoch.

Als zweite Methode ist *offline*-SEC-NMR bekannt^[158,159]. In den genannten Arbeiten wurde der SEC-Peak eines Copolymers in Fraktionen unterteilt, die zur Messung in NMR-Röhrchen überführt wurden. Aus den NMR-Spektren wurden die Copolymer-Zusammensetzungen bestimmt; eine Molmassenbestimmung erfolgte hingegen parallel durch MALDI-Messungen. Die *offline*-Methode bedeutet einen hohen laborativen Aufwand bezogen auf die sorgfältige Fraktionierung mit Zeitaufnahme, die Überführung in NMR-Röhrchen und das Auffüllen mit deuteriertem Lösungsmittel. Das Lösungsmittel der Chromatographie kann dabei vorher entfernt werden. Würde eine Molmassenbestimmung anstelle durch SEC-MALDI mittels *offline*-SEC-NMR durchgeführt werden, müssten alle NMR-Röhrchen das gleiche aktive Volumen besitzen. Nur dann gäben die NMR-Messdaten das Chromatogramm korrekt wieder.

Der Zeitbedarf und Arbeitsaufwand für die Charakterisierung einer einzelnen Probe sind letztlich sehr hoch.

Alternative Fraktionierungsmöglichkeiten bestehen durch die Verwendung von Kapillarschleifen („loop storage“^[121], siehe Kapitel 2.4.2). Entsprechende Systeme sind aus LAC-NMR-Kopplungen bekannt^[160,161] und kommerziell erhältlich. Die getrennten Spezies werden in den Kapillarschleifen aufgefangen und nach Abschluss der Chromatographie zur Messung in den NMR-Flusskopf gepumpt. Dadurch bleibt diese Methode eine *online*-Kopplung und ist automatisch durchführbar.

In Kenntnis der oben genannten Methoden wurde nun eine neue *online* SEC-NMR-Methode unter Verwendung eines Kapillarschleifensystems entwickelt. Der mittels eines UV-Detektors erhaltene SEC-Peak einer Probe wurde in eine Anzahl gleich großer Retentionsvolumen-Elemente unterteilt und in den Kapillaren als Fraktionen gesammelt, die dann nacheinander in den NMR-Probenkopf überführt wurden. Dort erfolgten die Messungen ohne Flussbedingungen. Für die Molmassenbestimmungen wurden den Fraktionen die entsprechenden UV-Retentionszeiten zugeordnet.

Dieses Verfahren bietet mehrere Vorteile. Für die Messungen steht ein beliebiger Zeitrahmen zur Verfügung, wodurch die Messparameter an die T_1 -Relaxation der Kerne angepasst werden können und quantitative Spektren erhalten werden. Die Anzahl der Scans pro Spektrum kann außerdem zugunsten eines besseren S/N erhöht werden. Die lange Messzeit pro Spektrum steht auch der Detektion unempfindlicher Kerne zur Verfügung.

Im Vergleich zu den oben angeführten Methoden ergeben sich weitere Vorteile. Die Chromatographie muss nicht für NMR-Messungen unterbrochen werden und die für die stop-flow-Methode beschriebenen Effekte treten nicht auf. Im Unterschied zur *offline*-Variante ersetzen die Kapillarschleifen die NMR-Röhrchen. Da die entsprechenden Systeme vollständig automatisch arbeiten können, fällt der laborative Aufwand deutlich geringer aus. Ein Verdampfen des chromatographischen Lösungsmittels und das Auffüllen mit deuteriertem Medium entfällt. Stattdessen können die Fraktionen direkt gemessen werden, wobei die Verwendung von Pulssequenzen zur Lösungsmittelunterdrückung möglich ist.

Das in dieser Arbeit verwendete System war eine BPSU-36-Einheit („bruker peak sampling unit“, Bruker Biospin GmbH) mit 36 kompakt in einer Kassette untergebrachten Kapillarschleifen. Diese hatten Totalvolumina von jeweils 220 μL . Zum Testen des Systems wurde Probe SM-D verwendet (experimentelle Bedingungen sind in Kapitel 10 aufgeführt). Abbildung 7.3a zeigt das zugehörige UV-Chromatogramm ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Die Probe eluierte über ein Retentionsvolumen von 2,9 mL. Bei vollständiger Auffüllung der Kapillaren ergäben

sich rund 13 Fraktionen. Die chromatographische Auflösung wäre dann möglicherweise zu gering. Daher wurden nur etwa 110 μL je Fraktion gesammelt, sodass 26 Kapillaren verwendet werden konnten (siehe Abbildung 7.3b). Von jeder Probenfraktion wurde anschließend ein ^2H -Spektrum aufgenommen. Näheres zu ^2H -Messparametern folgt in Abschnitt 7.4.

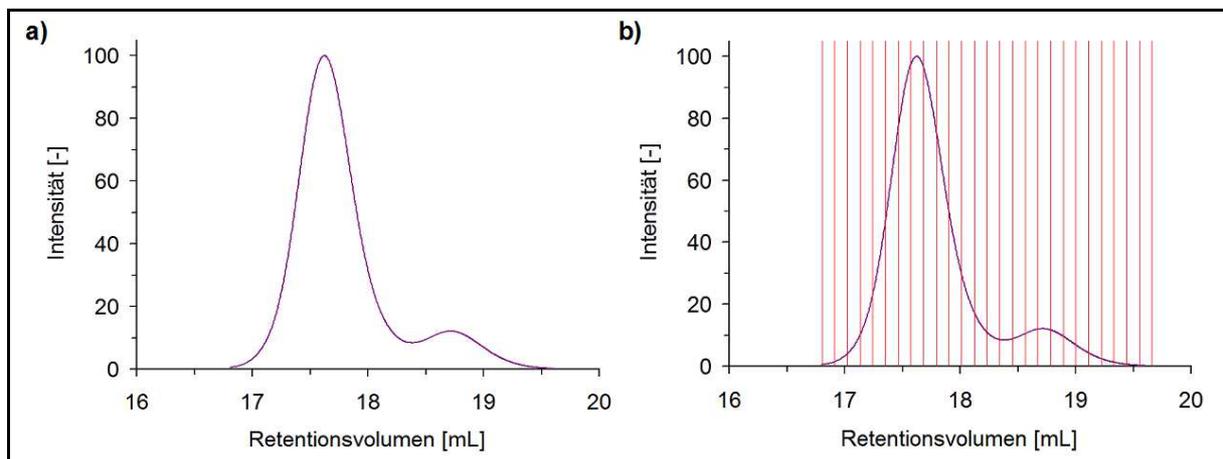


Abbildung 7.3. a) UV-Chromatogramm ($\lambda = 254 \text{ nm}$) von Probe SM-D, b) Schematische Darstellung der Fraktionierung in Retentionsvolumen-Elemente von $110 \mu\text{L}$.

Die aus den Spektren berechneten Chromatogramme für den PS(d8)-Block, den PMMA(d8)-Block und das Copolymer zeigt Abbildung 7.4a. Insbesondere durch die Schultern in allen Chromatogrammen bei 17,4 mL fällt auf, dass die Form des Chromatogramms im Vergleich zur UV-Detektion (Abbildung 7.3) verfälscht ist. Aus dem Grund wurde der gesamte Versuch wiederholt (Abbildung 7.4b). Die NMR-Chromatogramme entsprechen dabei weder der UV-Form, noch den im ersten Versuch erhaltenen Chromatogrammen. Daher wurde auf ein methodisches Problem geschlossen. Wie oben beschrieben wurden in jeder Kapillarschleife $110 \mu\text{L}$ gesammelt, obwohl diese ein Gesamtvolumen von je $220 \mu\text{L}$ aufwiesen. Somit bestanden innerhalb der Schleifen Konzentrationsgradienten, die Diffusionsprozesse begünstigen konnten. Aufgrund der ebenfalls unterschiedlichen Volumina der Kapillaren und der Detektionszelle des Probenkopfes (Totalvolumen $120 \mu\text{L}$) war eine exakte Überführung der gesammelten Fraktionen dann nicht mehr gewährleistet.

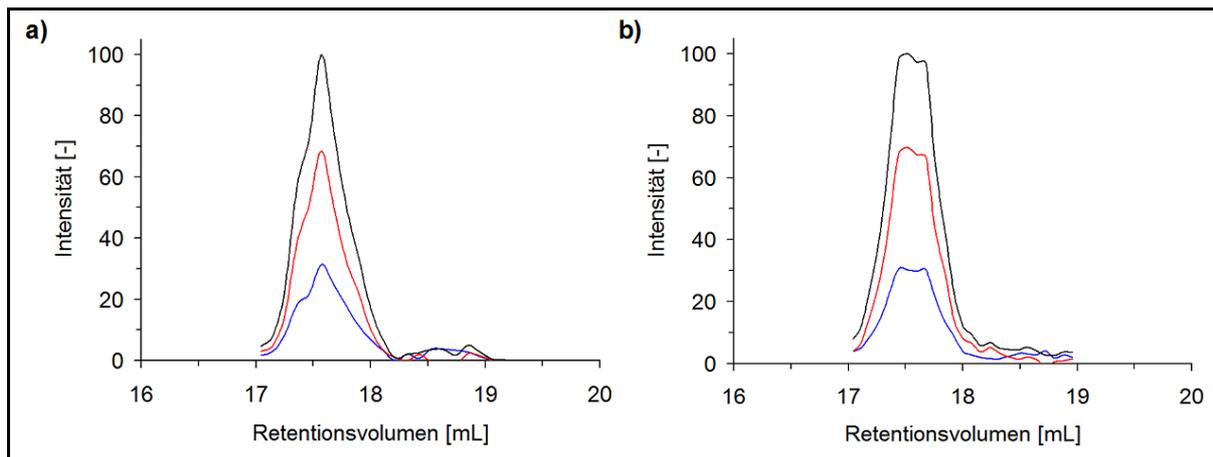


Abbildung 7.4. SEC-NMR-Chromatogramme der Fraktionen von Probe SM-D, a) Versuch 1, b) Versuch 2.

Eine Übereinstimmung der drei Volumina (Fraktionsvolumen, Kapillarvolumen, Messzellentotalvolumen) sollte dagegen zu reellen (zur UV-Form passenden) Chromatogrammen führen.

Die Kapillarschleifen wurden dementsprechend so modifiziert, dass diese Volumina von je 110 μL hatten und damit vollständig genutzt werden konnten. Dadurch sollte der Inhalt jeder Schleife vollständig in der Messzelle positioniert werden können.

Die neue *online*-Methode (im Folgenden: fraktionierte SEC-NMR) wurde mit sechs protonierten und einer deuterierten Probe (siehe Abschnitt 7.1.2) getestet. Als Referenzen und Vergleichsanalysen dienten die zugehörigen UV-Chromatogramme ($\lambda = 254 \text{ nm}$) und onflow SEC-NMR-Messungen. Zudem sind für die Proben SM-6 und SM-D Resultate aus SEC mit multipler Detektion bekannt^[135]. Die Ergebnisse sind im Folgenden beschrieben.

7.3 Anwendung und Test der fraktionierten SEC-NMR: Charakterisierung der PS-*b*-PMMA-Copolymere

7.3.1 Bestimmung der chemischen Heterogenität und der Molmassen

Die Proben SM-1 bis SM-6 wurden zunächst mit onflow SEC-NMR nach dem aus den Kapiteln 3 und 4 bekannten Verfahren untersucht (0,69 s Pulswiederholungszeit, 16 Scans). Im Gegensatz dazu konnte bei den Messungen in der fraktionierten SEC-NMR hinreichend lange zwischen zwei Pulsen gewartet werden, sodass die Kerne sowohl der $\alpha\text{-CH}_3$ -Gruppe (PMMA) als auch der aromatischen Protonen (PS) wieder vollständig relaxiert waren (10,1 s

Pulswiederholungszeit, 64 Scans). Abbildung 7.5 zeigt die Spektren der onflow-Methode und der Fraktionen für Probe SM-6. Die Spektren der fraktionierten SEC-NMR zeigen quantitative Signale aufgrund der vollständigen Relaxation, während in den onflow-Spuren insbesondere die aromatischen Protonen durch geringere Intensitäten auffallen. Die dort notwendige Korrektur entfällt somit für die Fraktionierungsmethode.

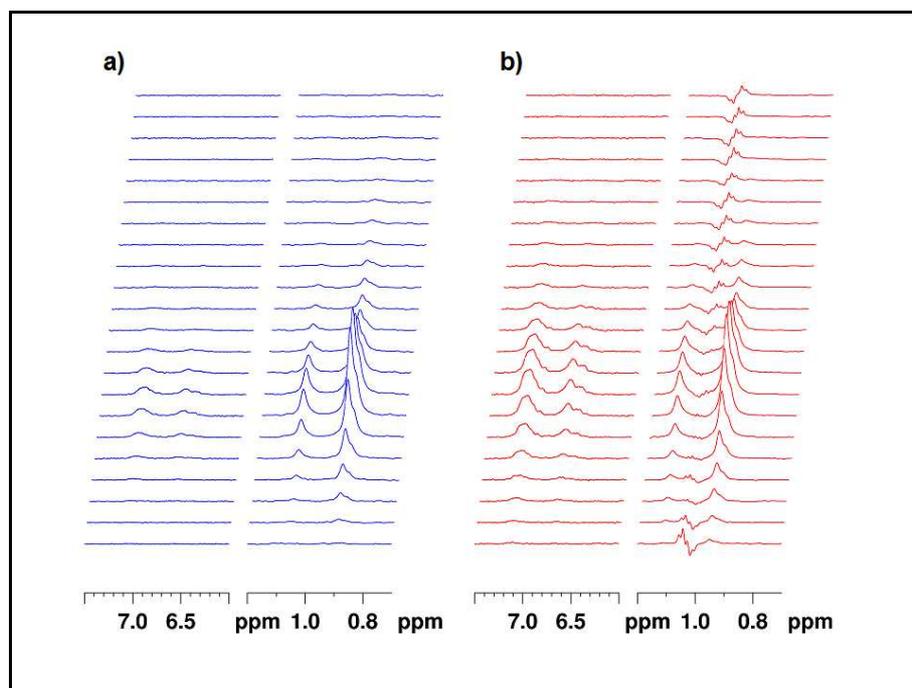


Abbildung 7.5. Ausschnitte der SEC-¹H/NMR-Spektren von Probe SM-6, a) onflow-Methode, b) Fraktionierung; die Artefakte in (b) bei $\delta = 1,05$ ppm resultieren aus der Subtraktion von Referenzspektren zur Entfernung der entsprechenden Verunreinigung aus dem Lösungsmittel.

Aus den Messungen wurden anschließend die Chromatogramme und die chemischen Heterogenitäten bestimmt. Abbildung 7.6 zeigt die Resultate für Probe SM-6. Dabei wird deutlich, dass die onflow-Chromatogramme über einen größeren Zeitraum eluieren als die aus den Fraktionen gebildeten und damit verbreitert sind. Die Zeitverschiebung (siehe Elutionsmaxima) ist auf die UV-Referenzierung der Fraktionen zurückzuführen.

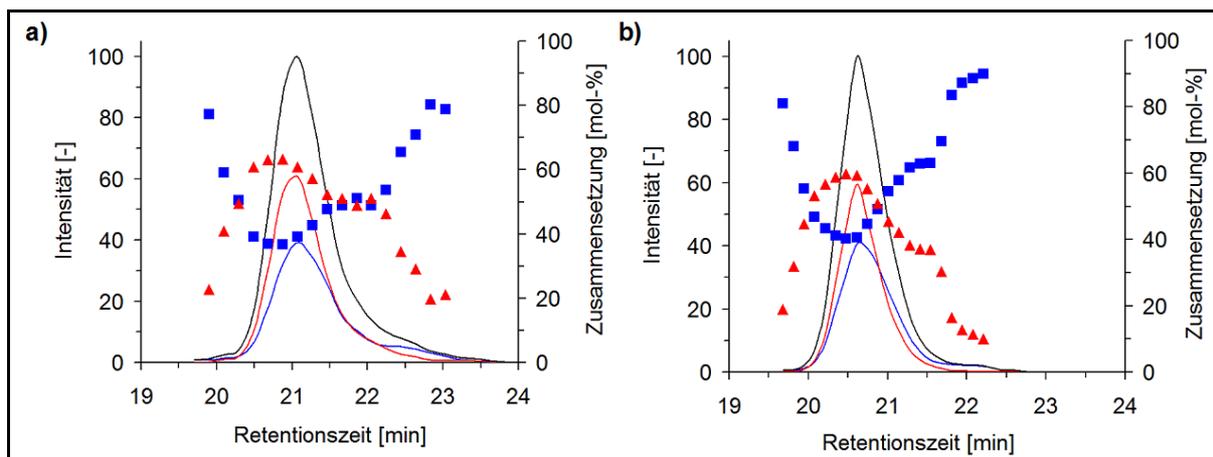


Abbildung 7.6. SEC-¹H/NMR-Chromatogramme und chemische Heterogenität für Probe SM-6, a) onflow SEC-NMR, b) fraktionierte SEC-NMR; — = PS-Chromatogramm, — = PMMA-Chromatogramm, — = Copolymer-Chromatogramm (Summe aus PS und PMMA), ■ = mol-% PS, ▲ = mol-% PMMA.

Die in den Chromatogrammen codierten Verteilungsbreiten können detaillierter betrachtet werden, wenn diese mit den UV-Peaks verglichen werden. Da letztere bei der gewählten Wellenlänge ($\lambda = 254$ nm) nur die Aromaten wiedergaben, wurden aus den NMR-Daten nur die PS-Blöcke zur Darstellung verwendet. Abbildung 7.7 zeigt diese für die Proben SM-1 bis SM-5. Aus Vergleichsgründen wurde bei den onflow SEC-NMR-Chromatogrammen die Transferzeit von UV-Detektor in den NMR-Probenkopf abgezogen.

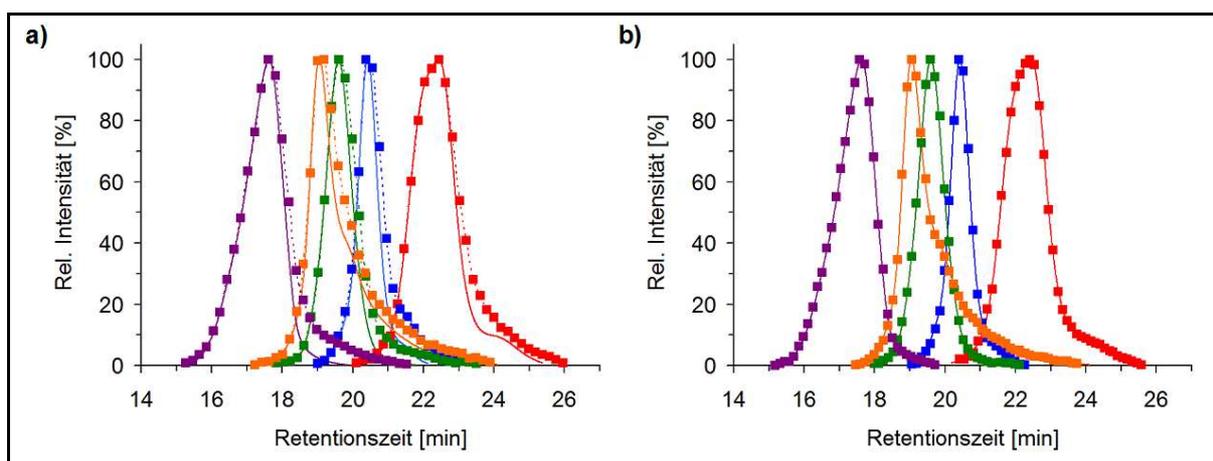


Abbildung 7.7. Chromatogramme der PS-Blöcke der Proben SM-1, SM-2, SM-3, SM-4 und SM-5, a) UV und onflow SEC-NMR, b) UV und fraktionierte SEC-NMR; — = UV, ●/■ = NMR.

Alle onflow SEC-NMR-Chromatogramme zeigen im Vergleich zu UV eine Verbreiterung im Bereich höherer Retentionszeiten und damit letztlich kleinerer Molmassen. Daraus resultieren kleinere M_n -Werte. Im Gegensatz dazu stimmen die Peaks der fraktionierten SEC-NMR mit

den UV-Chromatogrammen überein. Die Fraktionierungsmethode gibt das Elutionsverhalten der Polymere somit unverfälscht wieder. Daher sollten auch alle Molmassen korrekt bestimmbar sein.

Zur Molmassenbestimmung wurden PS- und PMMA-Homopolymere als Kalibrierungsstandards verwendet (siehe Kapitel 10.5.1). Im Gegensatz zur onflow SEC-NMR-Methode wurde für die fraktionierte SEC-NMR das SEC-UV-System (PS: $\lambda = 254$ nm, PMMA: $\lambda = 208$ nm) kalibriert, da dessen Zeiten als Referenz galten. Die Kalibrierungsverläufe (siehe Abbildung A.3 im Anhang) unterscheiden sich daher durch die Transferzeit vom UV-Detektor zum NMR-Probenkopf.

Die mithilfe der Kalibrierungen berechneten mittleren Molmassen für SEC-UV, onflow SEC-NMR und fraktionierte SEC-NMR sind in Tabelle 7.1 wiedergegeben. Dabei ist zu sehen, dass alle M_w unabhängig von der verwendeten Methode übereinstimmen. Für M_n gilt dies jedoch nur für UV und die fraktionierte SEC-NMR. Somit tritt die systematische Abweichung der onflow-Variante bei der Fraktionierung nicht auf. Die aus der Multidetektor-SEC bestimmten Molmassen für Probe SM-6 stimmen ebenfalls gut mit denen der fraktionierten SEC-NMR überein^[135].

Tabelle 7.1. Mittlere Molmassen der protonierten Proben aus UV-, onflow SEC-NMR- und fraktionierten SEC-NMR-Messungen.

Probe	M_n / M_w [kg · mol ⁻¹] via PS-Chromatogramm ¹			M_n / M_w [kg · mol ⁻¹] via Copolymer-Chromatogramm ²	
	UV	frakt. SEC-NMR	onflow SEC-NMR	frakt. SEC-NMR	onflow SEC-NMR
	SM-1	13,3 / 16,9	13,4 / 16,8	12,2 / 16,8	16,1 / 20,0
SM-2	50,8 / 54,9	50,7 / 54,6	47,3 / 55,7	56,1 / 60,8	53,1 / 61,8
SM-3	88,4 / 96,7	87,5 / 96,6	78,4 / 98,7	91,7 / 103,3	83,3 / 105,7
SM-4	69,6 / 108,6	69,0 / 108,1	59,3 / 106,0	83,7 / 125,1	76,0 / 122,8
SM-5	408,9 / 503,4	408,2 / 504,5	327,8 / 498,2	437,2 / 526,3	340,1 / 510,2
SM-6	40,4 / 43,6	40,0 / 43,1	36,8 / 42,7	45,7 / 48,9	42,9 / 48,8

¹ auf Basis der PS-Kalibrierung

² auf Basis der mithilfe der chemischen Heterogenität bestimmten Copolymer-Kalibrierungen

7.3.2 Mikrostrukturanalyse des PMMA-Blocks von Probe SM-6

In Kapitel 4.2.3 wurde demonstriert, dass die PMMA-Blöcke von PS-*b*-PMMA-Copolymeren durch onflow SEC-NMR-Messungen hinsichtlich ihrer Mikrostrukturen untersucht werden

konnten. An Probe SM-6 soll gezeigt werden, dass dies mit fraktionierter SEC-NMR ebenfalls möglich ist. Dazu wurden die Signale der mr-Triade (ataktische Elemente) und rr-Triade (syndiotaktische Elemente) der α -CH₃-Gruppe von PMMA verwendet. Die mm-Triade (isotaktische Elemente) konnte aufgrund ihrer geringen Intensität und der Nähe zum unterdrückten hochfeldigen THF-Signal nicht ausgewertet werden.

Abbildung 7.8 zeigt die resultierenden Triaden-Chromatogramme und Mikrostruktur-Anteile für onflow SEC-NMR und fraktionierte SEC-NMR. Für beide Methoden kann eine konstante Zusammensetzung des PMMA-Blocks festgestellt werden. Im Durchschnitt wurden dabei mit 23,9 mol-% mr und 76,1 mol-% rr für die onflow-Methode sowie 24,4 mol-% mr und 75,6 mol-% rr für die Fraktionierung vergleichbare Triaden-Anteile erhalten. Es fällt auf, dass die Mikrostruktur-Zusammensetzung in Abbildung 7.8b stärker streut als die aus den onflow-Daten bestimmte. Dies kann auf die zwischen mr- und rr-Signal liegende Verunreinigung zurückgeführt werden (siehe Abbildung 7.5b). Diese Verunreinigung gehört vermutlich zu einer peroxidischen Spezies, die bei THF und vielen weiteren Ethern auftreten kann. Während der Lagerungszeiten der Fraktionen in den Kapillarschleifen veränderte sich die Intensität der Verunreinigung. Daher war sie schwieriger zu subtrahieren als in den innerhalb deutlich kürzerer Zeit gemessenen onflow-Spektren.

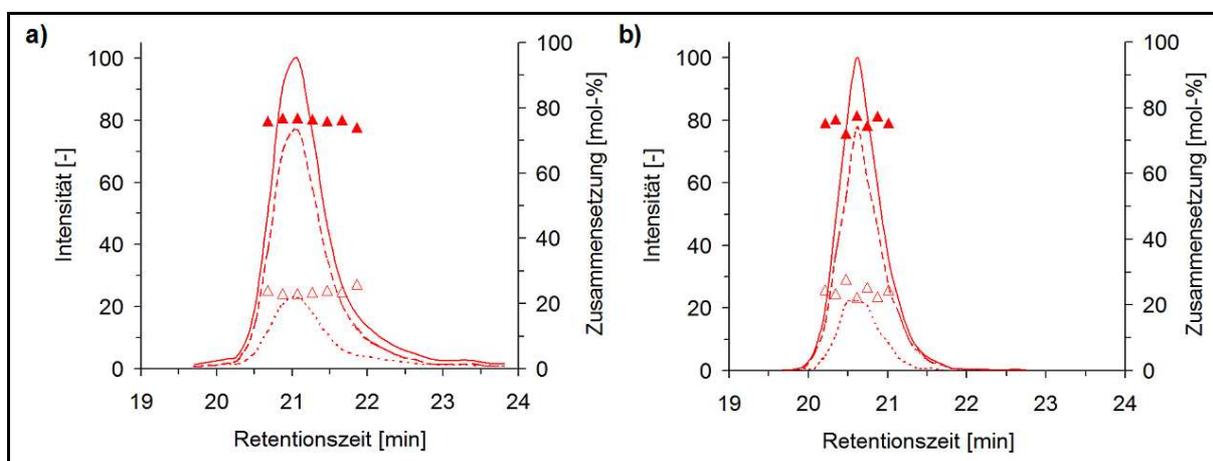


Abbildung 7.8. PMMA-Mikrostruktur in Abhängigkeit von der Retentionszeit von Probe SM-6, a) onflow SEC-¹H/NMR, b) fraktionierte SEC-¹H/NMR; - - - = rr-Kurve, ●●● = mr-Kurve, — = PMMA-Kurve (Summe aus rr und mr), ▲ = mol-% rr, △ = mol-% mr.

7.3.3 Weitergehende Charakterisierung von Probe SM-6

In Kapitel 5.2.2 wurde beschrieben, wie aus onflow SEC-NMR-Chromatogrammen durch eine mathematische Prozedur eine Probe detailliert hinsichtlich ihrer Anteile an PI-*b*-PMMA Copolymer und PI-Homopolymer untersucht werden konnte. Dabei wurden die coeluiierenden (überlappenden) Chromatogramme der einzelnen Spezies so simuliert, dass sie getrennt voneinander betrachtet werden konnten.

Analog wurden nun die Chromatogramme der Probe SM-6 simuliert. In Abbildung 7.6 ist im Bereich höherer Retentionszeiten für beide Messmethoden im PS-Chromatogramm eine Schulter zu erkennen. Der starke Anstieg des PS-Anteils in diesem Bereich deutet auf PS-Homopolymer oder eine zweite Copolymerfraktion mit nur sehr geringem MMA-Anteil hin^[135]. Das PMMA-Chromatogramm wurde als Referenz für die Copolymer-Hauptfraktion verwendet, da dieses keine erkennbare Schulter aufwies. Der Zusammensetzungs-Verlauf im Bereich dieser Fraktion wurde als linear angenommen und für die Coelutionsphase von Haupt- und Nebenfraktion extrapoliert. Mithilfe der Verhältnisse von PS-Anteilen zu PMMA-Anteilen in diesem Retentionszeitbereich wurde das Chromatogramm des PS-Blocks in der Hauptfraktion aus der PMMA-Referenz berechnet. Die Subtraktion dieses Chromatogramms vom gemessenen gesamten PS-Chromatogramm lieferte das PS-Chromatogramm der Nebenfraktion. Das beschriebene Verfahren ist in Abbildung 7.9 für onflow SEC-NMR und fraktionierte SEC-NMR dargestellt.

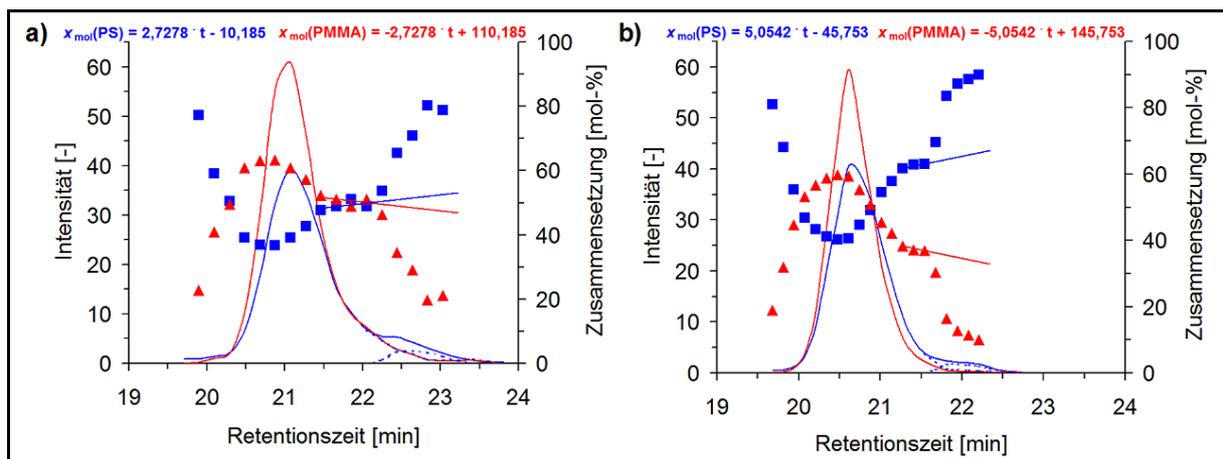


Abbildung 7.9. Mathematische Separation von Haupt- und Nebenfraktion in Probe SM-6, a) onflow SEC-¹H/NMR, b) fraktionierte SEC-¹H/NMR; — = gemessenes PS-Chromatogramm, — = PMMA-Chromatogramm, ... = simulierte PS-Chromatogramme, ■ = mol-% PS, ▲ = mol-% PMMA, —/— (linear) = extrapolierte chemische Heterogenität.

Durch den Vergleich der beiden simulierten PS-Chromatogramme wurde der molare Anteil der Nebenfraktion in der Probe berechnet. Die mittlere Zusammensetzung der Copolymer-Hauptfraktion ergab sich aus PMMA-Chromatogramm und dem zugehörigen simuliertem PS-Block. Ferner wurden Molmassen für beide Fraktionen bestimmt. Die Ergebnisse für onflow SEC-NMR und fraktionierte SEC-NMR zeigt Tabelle 7.2.

Tabelle 7.2. Ergebnisse der Charakterisierung von Haupt und Nebenfraktion in Probe SM-6.

	onflow SEC-NMR	fraktionierte SEC-NMR
Homopolymer-Anteil [mol-%]	4,5	3,3
S / MMA im Copolymer [mol-%]	42,4 / 57,6	46,7 / 53,3
M_n / M_w Copolymer [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	44,2 / 49,4	47,0 / 49,5
M_n / M_w Homopolymer [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	16,4 / 16,8	18,4 / 18,8

Für beide Messmethoden werden im Rahmen der Genauigkeit der Simulationen vergleichbare Ergebnisse erhalten. Der systematische Fehler der onflow-Methode findet sich in den Molmassen des simulierten Copolymers wieder.

Die Simulation konnte auch auf die Messdaten der Multidetektor-SEC angewendet werden. Der Vergleich zur fraktionierten SEC-NMR zeigte eine sehr gute Übereinstimmung^[135].

7.4 Anwendung und Test der fraktionierten SEC-NMR: Charakterisierung von PS(d8)-*b*-PMMA(d8)

7.4.1 Bestimmung der chemischen Heterogenität und der Molmassen

In der fraktionierten SEC-NMR steht für jede Fraktion eine beliebige Messdauer zur Verfügung. Daher sind auch unempfindliche Kerne zur NMR-Detektion geeignet. Normalerweise würden Spektren solcher Kerne mittels einer eigens dafür vorgesehenen Detektionsspule im NMR-Probenkopf gemessen. Für Messungen im NMR-Röhrchen sind solche Sonden kommerziell erhältlich. Für *online* HPLC-NMR-Anwendungen gilt dies indes nicht. Der in dieser Arbeit verwendete Flussprobenkopf hatte Spulen zur Detektion von ^1H , ^{13}C und ^{15}N . Die Messung von ^2H -Spektren war darüber nicht möglich. Wie in der Regel alle Messsonden in der Flüssigkeits-NMR verfügte jedoch auch der Flusskopf über eine Lockspule. Diese dient normalerweise dazu, die Drift des Magnetfeldes auszugleichen, indem

die Frequenz eines deuterierten Lösungsmittels beobachtet wird^[27]. Insbesondere für Messungen über einen längeren Zeitraum ist dies unerlässlich.

Die SEC-NMR-Messungen fanden in protoniertem THF statt, sodass die Lockspule nicht in diesem Sinne verwendet wurde. Daher bestand die Möglichkeit, diese stattdessen zur Messung von ^2H -Spektren zu verwenden. Problematisch ist dabei, dass die Lockspule im Vergleich zu einer Detektionsspule unempfindlicher misst und hohe Probenkonzentrationen somit wünschenswert sind. In SEC-NMR-Kopplungen sind diese jedoch durch Überladungseffekte der Säule limitiert.

Das vorliegende PS(d8)-*b*-PMMA(d8)-Copolymer (Probe SM-D) war mit $M_w = 16,9 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Herstellerangabe) kleiner als die protonierten Copolymere (siehe Abschnitt 7.3.1). Damit bestand die Möglichkeit, dass der Überladungseffekt erst bei höheren Konzentrationen einsetzte. Dies wurde für die verwendeten Säulen (siehe Abschnitt 10.3.1) durch Molmassenbestimmung aus UV-Chromatogrammen für ein PS(d8)-Homopolymer (Probe S-D3) getestet. Die gewählten Konzentrationen in $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ waren 0,98, 2,99, 5,00, 7,04, 10,02, 15,00, 20,88 und 25,79. Es wurde jeweils ein Volumen von 0,1 mL auf die Säule gegeben. Abbildung 7.10 zeigt die resultierenden M_n - und M_w -Werte im Vergleich zu den Herstellerangaben ($M_n = 15,7 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w = 16,0 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$). Es ist zu erkennen, dass bei über $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ der Überladungseffekt einsetzt. Für die SEC- ^2H /NMR-Messungen von Probe SM-D wurden somit 10 mg Probe in 1 mL THF gelöst.

Der NMR-Detektion kam zugute, dass die T_1 -Relaxation des Deuteriums sehr schnell ablief. Quantitative ^2H -Spektren für das vorliegende Copolymer konnten mit nur $0,3 \text{ s}$ Pulswiederholungszeit erhalten werden, was eine hohe Scanzahl in akzeptabler Zeit zuließ. Für die fraktionierte SEC-NMR wurden 8000 Scans in insgesamt etwa 40 Minuten pro Fraktion angesetzt. Diese Parameter wurden bereits in Abschnitt 7.2 zur Charakterisierung der deuterierten Probe verwendet, wo aus den gesammelten Fraktionen NMR-Chromatogramme berechnet wurden. Waren diese zwar durch unangepasste Kapillarvolumina deformiert, so schien die Intensität dennoch hinreichend zu sein.

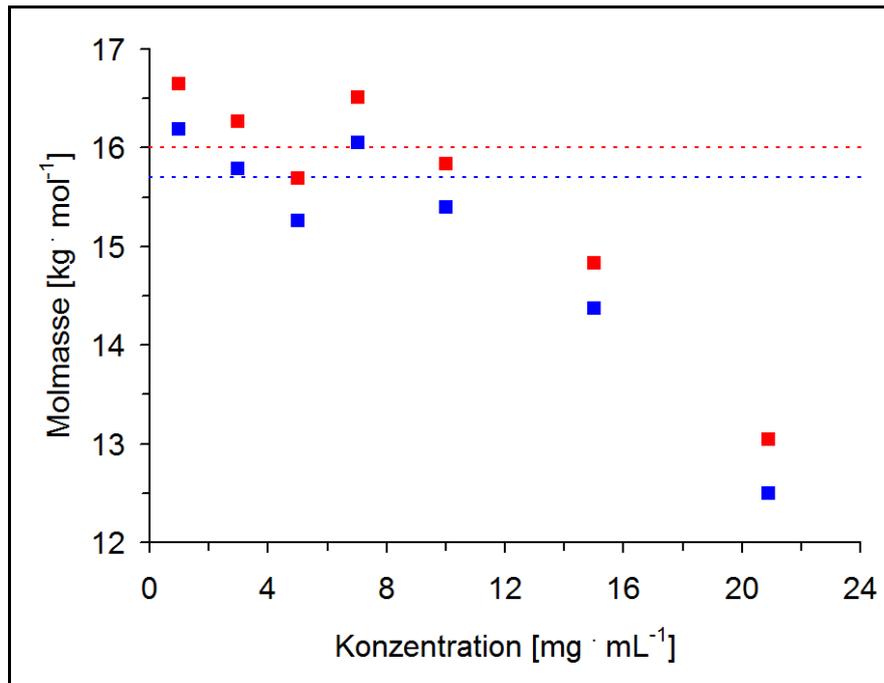


Abbildung 7.10. Ermittlung der Molmassen M_n und M_w für verschiedene Konzentrationen des PS(d8)-Homopolymers S-D3 in THF; ■ = Messwerte, --- = Herstellerangaben.

Die Copolymer-Probe SM-D wurde nun mit der fraktionierten SEC-²H/NMR (110 μ L je Kapillarschleife und Fraktion) mit THF als mobiler Phase gemessen. Durch die natürliche Häufigkeit von Deuterium erschienen Lösungsmittelsignale, die durch Referenzspektren abgezogen werden konnten (siehe Abbildung 7.11).

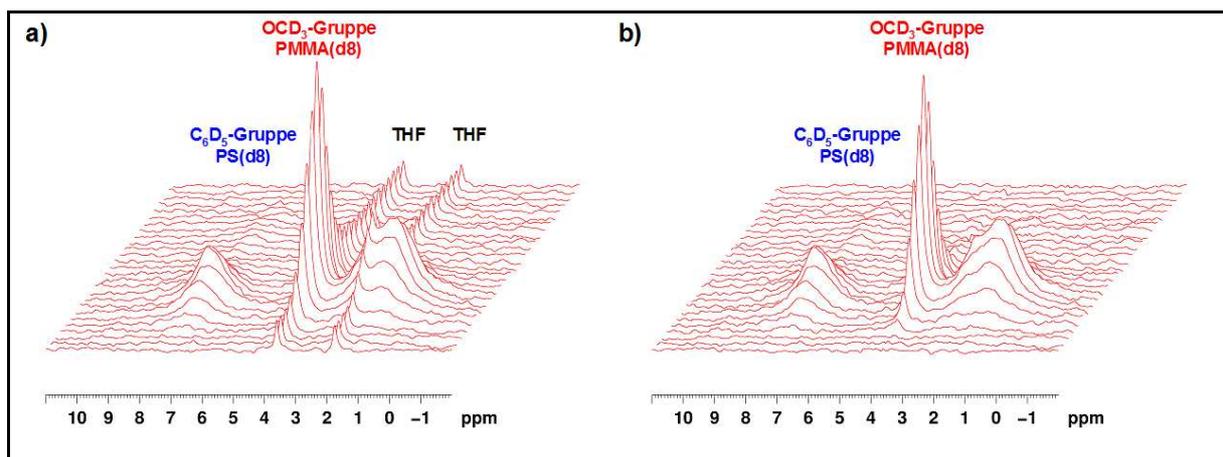


Abbildung 7.11. SEC-²H/NMR-Spektren der Fraktionen von Probe SM-D a) vor und b) nach Subtraktion der Lösungsmittelsignale.

Zum Vergleich wurde Probe SM-D auch mittels onflow SEC-²H/NMR gemessen (72 Scans pro Spektrum bei 0,5 mL · min⁻¹ Fließgeschwindigkeit). Abbildung 7.12 zeigt die Spektren beider Methoden im Vergleich. Die Fraktionsspektren weisen aufgrund der hohen Scanzahl

ein deutlich besseres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis als die onflow-Spektren auf. Hier war die Scanzahl wegen der Flussbedingungen durch die chromatographische Auflösung begrenzt.

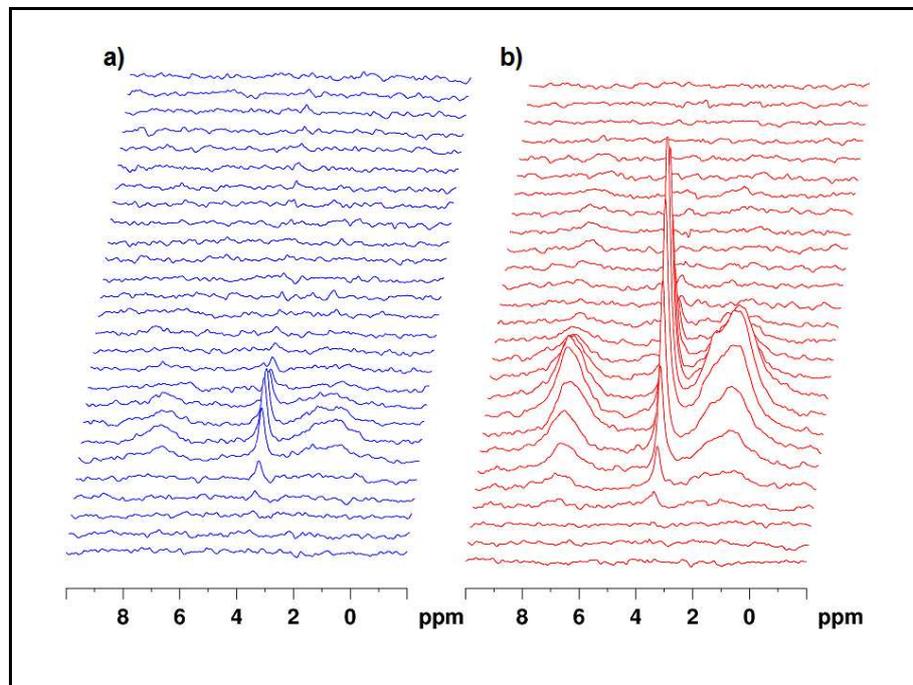


Abbildung 7.12. SEC-²H/NMR-Spektren von Probe SM-D, a) onflow-Methode, b) Fraktionierung.

Als Maß für die Verwendbarkeit der angewendeten Methoden dienen Vergleiche der Chromatogramme des PS-Blocks mit dem UV-detektierten Peak. Wie aus Abbildung 7.13 hervorgeht, stimmen die Chromatogramme der UV-Detektion und der Fraktionierung sehr gut überein, während das onflow-Chromatogramm aufgrund von kleinem *S/N* und schlechter chromatographischer Auflösung deutlich abweicht.

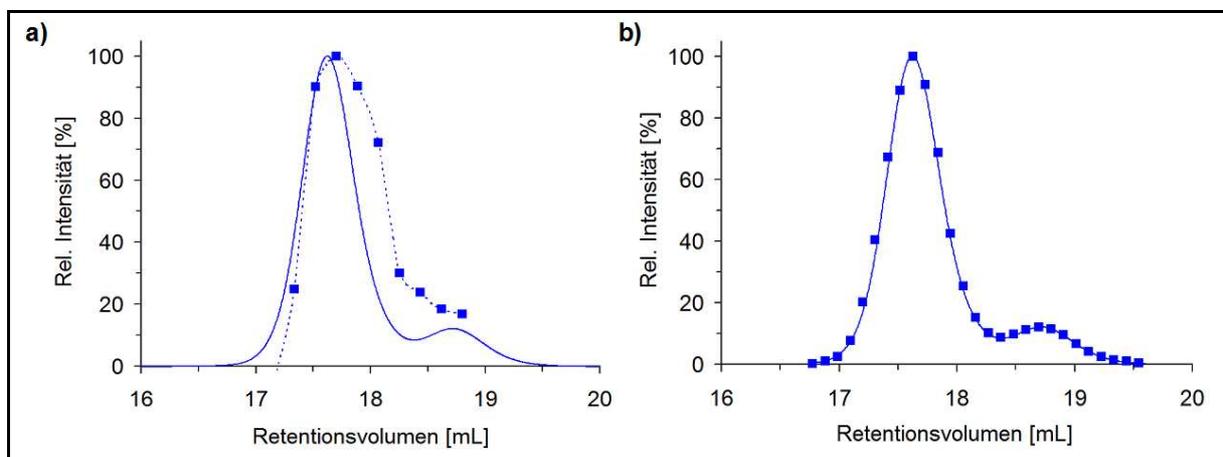


Abbildung 7.13. Chromatogramme des PS-Blocks von Probe SM-D, a) UV und onflow SEC-²H/NMR, b) UV und fraktionierte SEC-²H/NMR; — = UV, •••/■ = NMR.

Die genannten Probleme der onflow-Methode werden auch für die Darstellung aller Chromatogramme und der chemischen Heterogenität deutlich (siehe Abbildung 7.14). Die fraktionierte SEC-NMR lieferte hingegen genügend Datenpunkte und Signalintensitäten, um die Elution und den Zusammensetzungs-Verlauf der Probe zu beschreiben. Die mittlere Zusammensetzung der gesamten Probe ergab sich zu 37,8 mol-% S(d8) und 62,2 mol-% MMA(d8) aus der onflow SEC-NMR-Messung und 38,1 mol-% S(d8) und 61,9 mol-% MMA(d8) aus den Chromatogrammen der fraktionierten SEC-NMR. Die Daten stimmen sehr gut mit der Messung im NMR-Röhrchen überein (38,5 mol-% S(d8) und 61,5 mol-% MMA(d8)).

Im Vergleich zur Multidetektor-SEC konnte für die fraktionierte SEC-NMR eine sehr gute Übereinstimmung in Bezug auf den Elutionsverlauf und die chemische Heterogenität festgestellt werden^[135]. Dadurch wird die Eignung der Fraktionierungsmethode zur Charakterisierung von deuterierten Polymeren bestätigt.

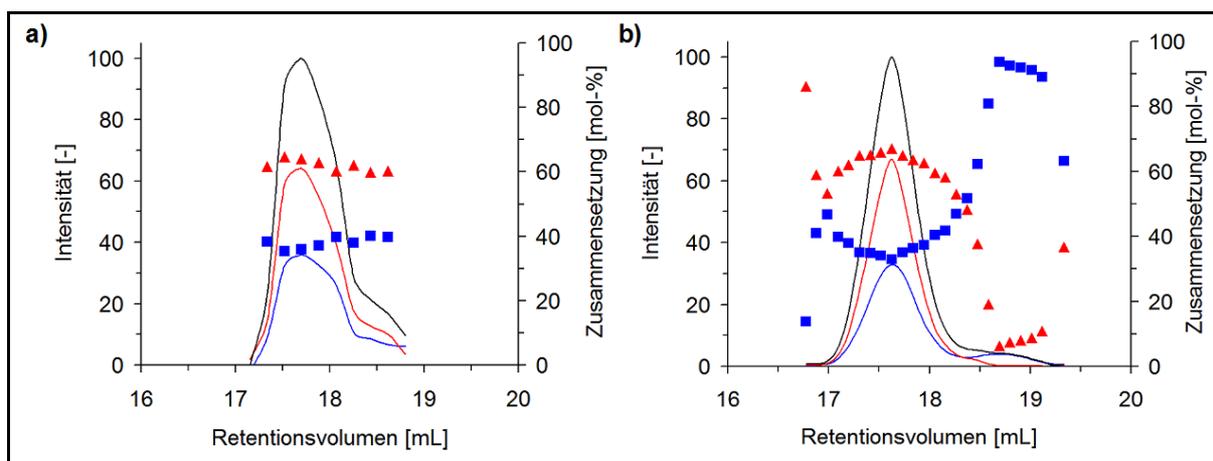


Abbildung 7.14. SEC-NMR-Chromatogramme und chemische Heterogenität für Probe SM-D, a) onflow SEC-²H/NMR, b) fraktionierte SEC-²H/NMR; — = PS-Chromatogramm, — = PMMA-Chromatogramm, — = Copolymer-Chromatogramm (Summe aus PS und PMMA), ■ = mol-% PS, ▲ = mol-% PMMA.

Für Probe SM-D wurde weiterhin eine Molmassenbestimmung durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte auf Basis der UV-Retentionszeiten und basierte auf deuterierten Homopolymeren (siehe Kapitel 10.5.1). Die resultierenden Kalibrierungskurven zeigt Abbildung A.4 (siehe Anhang) im Vergleich zu den protonierten Homopolymeren. Dabei wurden bei gleichem Polymertyp übereinstimmende Kalibrierungskurven gefunden, unabhängig von der Verwendung protonierter oder deuterierter Polymere. Dies war insofern

von Bedeutung, als dass für die onflow SEC-²H/NMR auch die Kalibrierungen mit protonierten Standards aus Abschnitt 7.3.1 (Abbildung A.3, siehe Anhang) zugrunde gelegt werden konnten.

Die mittleren Molmassen für die Probe SM-D auf Basis der mithilfe der Zusammensetzungs-Verteilungen erzeugten Copolymerkalibrierungen ergaben sich zu $M_n = 17,0 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $M_w = 18,4 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ für onflow SEC-NMR und zu $M_n = 18,3 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $M_w = 19,7 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ für fraktionierte SEC-NMR. Die onflow-Werte müssen dabei wegen der geringen Datenpunktzahl und der *S/N*-bedingt deformierten Chromatogramme in Frage gestellt werden. Die Fraktionierung lieferte dagegen auch durch Vergleich mit der Multidetektor-SEC belegt korrekte Molmassen^[135]. Daraus folgt insgesamt, dass eine deuterierte Polymerprobe mittels fraktionierter SEC-NMR gut charakterisiert werden kann.

7.4.2 Weitergehende Charakterisierung von Probe SM-D

Aus Abbildung 7.14b geht hervor, dass das PS(d8)-Chromatogramm im Gegensatz zu PMMA(d8) bimodal eluiert. Auch aufgrund der stark zu Styrol tendierenden Zusammensetzung kann angenommen werden, dass bei höheren Retentionszeiten (Elutionsmaximum bei 18,7 min) ein PS(d8)-Homopolymer oder eine nur sehr geringe PMMA(d8)-Anteile enthaltende zweite Copolymerfraktion neben der Copolymer-Hauptfraktion (17,6 min) vorliegt^[135].

Aus den Daten der fraktionierten SEC-NMR wurden nun die PS(d8)-Chromatogramme des Blocks der Hauptfraktion und der Nebenfraktion simuliert (siehe Abbildung 7.15). Die weitere Auswertung ergab, dass 9,8 mol-% der Polymerketten die Nebenfraktion mit einer Molmasse von $M_n = 7,4 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $M_w = 7,7 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ bilden. Die Hauptfraktion besteht aus 35,7 mol-% S(d8) und 64,3 mol-% MMA(d8) bei $M_n = 19,3 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $M_w = 20,2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Diese Ergebnisse decken sich mit den Simulationen aus der Multidetektor-SEC^[135]. Der PS(d8)-Anteil der Hauptfraktion ist geringer als der entsprechende Anteil in der unseparierten Auswertung (Abschnitt 7.4.1). Zudem werden wie erwartet höhere Molmassen für die Copolymer-Hauptfraktion festgestellt.

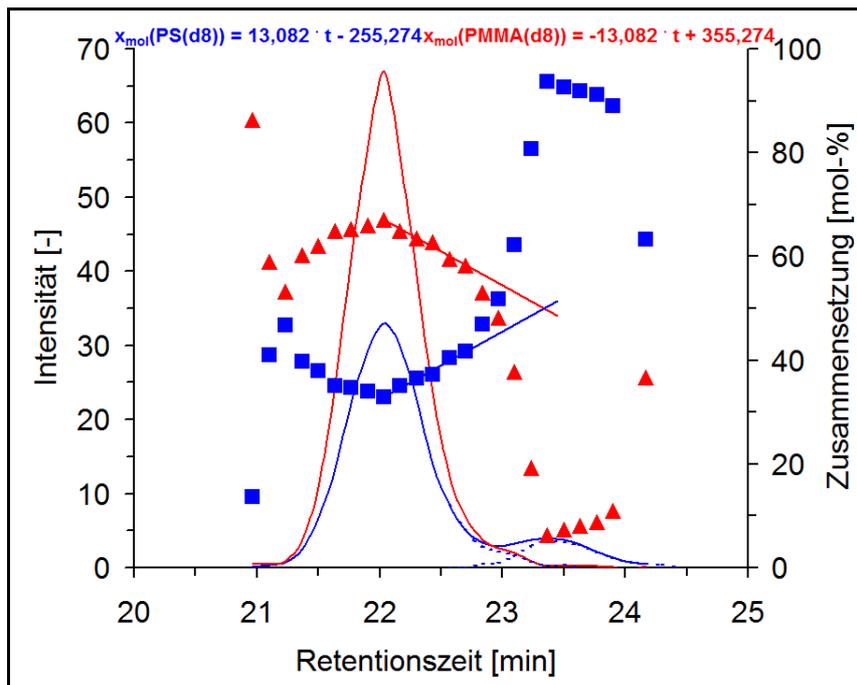


Abbildung 7.15. Mathematische Separation von Haupt- und Nebenfraktion in Probe SM-D; — = gemessenes PS(d8)-Chromatogramm, — = PMMA(d8)-Chromatogramm, ··· = simulierte PS(d8)-Chromatogramme, ■ = mol-% PS(d8), ▲ = mol-% PMMA(d8), —/— (linear) = extrapolierte chemische Heterogenität.

7.5 Fazit von Kapitel 7

Es wurde eine neue *online*-Kopplung von SEC und NMR entwickelt. Dabei wurden die UV-detektierten SEC-Chromatogramme in Kapillarschleifen fraktioniert, sodass eine Unterteilung in gleich große Volumenelemente erfolgte. Im Anschluss daran wurden alle Fraktionen nacheinander zur Messung in den NMR-Flusskopf gepumpt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte dabei ohne Flussbedingungen.

Aufgrund der Tatsache, dass die Chromatographie vollständig abgeschlossen war, bevor die NMR-Messungen begannen, galt auch hier, dass der chromatographische Arbeits- und Zeitaufwand mit konventionellen SEC-Trennungen vergleichbar war. Die Transfervorgänge von den Schleifen zur NMR sowie die folgenden Messungen resultierten zwar in einer erhöhten Analysendauer im Vergleich zu onflow-Methoden, ließen sich jedoch vollständig automatisieren, so dass der Arbeitsaufwand für die fraktionierte SEC-NMR praktikabel blieb. Die Methode wurde zunächst durch sechs PS-*b*-PMMA Copolymere getestet. Dabei konnten Chromatogramme für beide Blöcke und das Copolymer, chemische Heterogenitäten, Copolymer-Molmassenkalibrierungen und die mittleren Molmassen M_n und M_w für jede

Probe ermittelt werden. Weiterhin war eine Mikrostrukturanalyse für die PMMA-Blöcke der Proben möglich.

Durch Anwendung der neuen Methode konnten die für die onflow SEC-NMR geltenden Einschränkungen überwunden werden. Durch die Messbedingungen der fraktionierten SEC-NMR konnten die T_1 -Relaxationszeiten aller untersuchten Kerne vollständig abgewartet werden, sodass keine Korrektur notwendig war. Die erzeugten Spektren konnten mit einem besseren S/N akkumuliert werden als bei der onflow-Kopplung. Schließlich wurden alle Chromatogramme ohne Verbreiterung wiedergegeben, sodass M_n und die Polydispersitäten aller Proben korrekt berechnet werden konnten.

Durch die in der fraktionierten SEC-NMR nach Belieben zur Verfügung stehenden Messzeiten konnte auch ein vollständig deuteriertes Copolymer (PS(d8)-*b*-PMMA(d8)) umfassend charakterisiert werden. Dies war umso bemerkenswerter, da der NMR-Flußprobenkopf nur über eine Lockspule verfügte, die nicht als direkte ^2H -Detektionsspule konzipiert wurde.

Alle Ergebnisse zeigten sehr gute Übereinstimmung zu der etablierten Multidetektor-SEC. SEC-NMR-Kopplungen haben im Vergleich dazu den Vorteil, dass nur ein Detektor zu den gleichen Ergebnissen führt, ohne dass konzentrationsabhängige Kalibrierungen notwendig sind.

8 Trennung von Polyisoprenen in Abhängigkeit von isomeren Formen durch LCCC-SEC-NMR

8.1 Zielsetzung und Vorbereitung

8.1.1 Zielsetzung

In einer früheren Arbeit wurde demonstriert, dass Polyisopren-Proben hinsichtlich ihrer Zusammensetzung aus den verschiedenen isomeren Formen mittels kritischer Chromatographie getrennt werden können^[146]. Dabei befanden sich PI(1,4)-Proben im kritischen Modus und PI(3,4)-Proben gleichzeitig im SEC-Modus. Die *online* LCCC-NMR-Untersuchungen in der genannten Arbeit zeigten, dass Mischungen der vorliegenden Proben trennbar waren und im NMR-Spektrum durch ihre Isomeren-Zusammensetzungen detektiert werden konnten. Weiterhin wurde das SEC-Verhalten von PI(3,4)-Proben bei den Bedingungen demonstriert und die Molmassenabhängigkeit von deren Retentionszeiten graphisch verdeutlicht. Schließlich wurde der Einfluss geringer 3,4-Isomerenanteile in PI(1,4)-Proben auf deren Elutionsverhalten untersucht.

Im hier vorliegenden Kapitel soll die oben zusammengefasste Arbeit fortgeführt werden. Ein besonderes Augenmerk soll auf die Verteilung der Probenzusammensetzungen aus ihren Isomeren in Abhängigkeit von der LCCC-SEC-NMR-Retentionszeit gerichtet werden. Dies soll durch mathematische Simulationsprozeduren wie in vorangegangenen Kapiteln unterstützt werden. Weiterhin sollen die Molmassen M_n , M_w und M_p für die im SEC-Modus eluierenden PI(3,4)-Proben bestimmt und mit SEC-RI und SEC-NMR-Ergebnissen verglichen werden. Dadurch soll die Genauigkeit der Molmassenbestimmung für diese Polymere aus LCCC-SEC-Untersuchungen bewertet werden.

8.1.2 Charakterisierung der Proben

Obwohl PI in der Regel als Homopolymer betrachtet wird, kann es auch als statistisches Co- oder Terpolymer verstanden werden, weil Isopren je nach Reaktionsbedingungen in verschiedenen isomeren Formen an die Polymerkette angebaut werden kann^[147,148,162,163]. So können 1,4-, 3,4- und 1,2-Einheiten gebildet werden (siehe Abbildung 8.1).

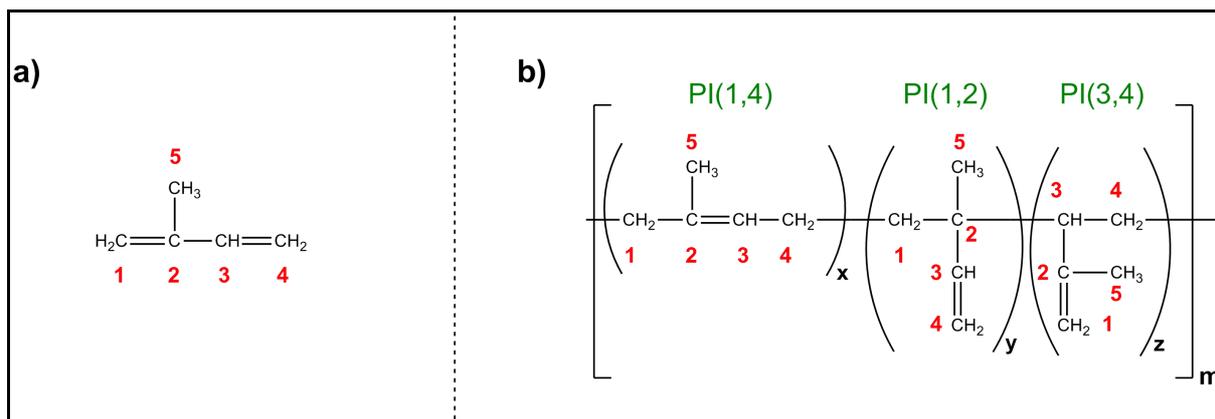


Abbildung 8.1. a) Isopren-Monomer, b) Polyisopren mit 1,4-, 1,2- und 3,4-Isopreneinheiten; die Nummerierungen verdeutlichen die isomeren Formen.

Für die in diesem Kapitel behandelte Arbeit lagen verschiedene Polyisopren-Proben vor. Zum Einen waren dies solche, die von 1,4-Isomeren dominiert waren und geringe Anteile von 3,4-Einheiten aufwiesen, und zum Anderen lagen von 3,4-Isopren dominierte Proben vor, die aber sowohl 1,2- als auch 1,4-Einheiten enthielten. Die mittleren Zusammensetzungen der Proben wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ (500,13 MHz, CDCl_3) bestimmt und sind in Tabelle 8.1 wiedergegeben. Zur Auswertung der ^1H -Spektren wurden die olefinischen Signale der polymerisierten Isoprene verwendet (siehe Beispiele in Abbildung 8.2). Für das 1,2-Isomer diente dabei das CH-Signal zur Identifikation.

Es fällt auf, dass die PI(1,4)-dominierten Proben kaum Unterschiede in ihren Zusammensetzungen aufweisen. Die PI(3,4)-dominierten Proben hingegen zeigen mit steigender Molmasse abnehmende 3,4-Anteile und zunehmende 1,4- und 1,2-Anteile.

Tabelle 8.1. Mittlere Zusammensetzung (bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ -Messungen).

Probe	Mittlere Zusammensetzung [mol-%]		
	1,4-Einheiten	3,4-Einheiten	1,2-Einheiten
I14-1	93,2	6,8	-
I14-3	93,9	6,1	-
I14-4	94,2	5,8	-
I14-5	94,2	5,8	-
I14-6	94,2	5,8	-
I34-1	10,6	64,5	24,9
I34-2	12,0	61,6	26,4
I34-3	13,4	58,4	28,2
I34-4	14,8	54,9	30,3
I34-5	15,6	49,8	34,6

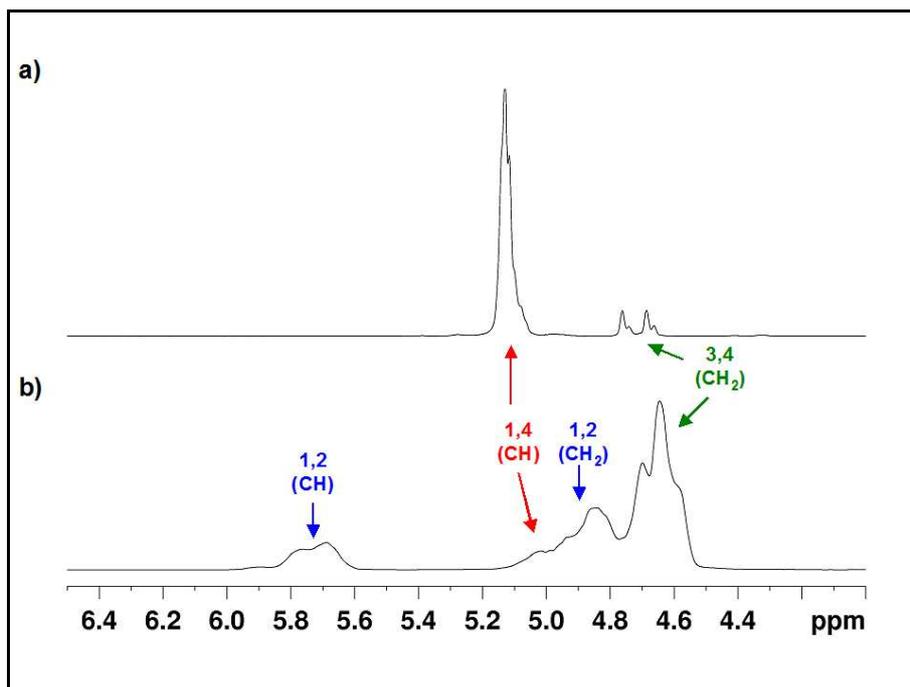


Abbildung 8.2. Ausschnitt aus den ^1H -NMR Spektren (500,13 MHz, CDCl_3) von a) Probe I14-4 und b) Probe I34-2.

8.1.3 Kritische Bedingungen für PI(1,4)-dominierte Proben

Da die kritischen Bedingungen für PI(1,4)-dominierte Proben für ein ähnliches Säulensystem bereits bekannt sind^[146], mussten sie für das hier vorliegende System aus drei Umkehrphasen-HPLC-Säulen (siehe Kapitel 10.3.2) nicht mehr neu bestimmt, sondern lediglich angepasst werden.

Die kritische Elution der Proben I14-1 und I14-3 bis I14-6 für das hier verwendete *online*-LCCC-NMR-System wurde für ein Lösungsmittelgemisch aus Butanon (92 Volumen-%) und Cyclohexan (8 Volumen-%) bei einer Säulentemperatur von 29 °C gefunden. Bei einer Flussrate von $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ergab sich die kritische Retentionszeit zu 15 Minuten. Abbildung 8.3 zeigt das Elutionsverhalten der Proben in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der mobilen Phase. Mit steigendem Anteil des unpolaren Lösungsmittels an der mobilen Phase wird die Elution in Richtung Größenausschluss-Verfahren verschoben, während die Erhöhung des polaren Anteils den Wechselwirkungs-Modus begünstigt. Dies entspricht dem früheren Befund^[146].

Obwohl die verwendeten Proben nicht rein aus 1,4-Einheiten bestehen, sondern auch 3,4-Verbrückungen aufweisen, kann aufgrund von deren geringem Vorkommen davon ausgegangen werden, dass das Elutionsverhalten durch die 1,4-Isoprene verursacht wird. Der

Elution kommt weiterhin zugute, dass sich die Proben in ihren Zusammensetzungen sehr ähnlich sind.

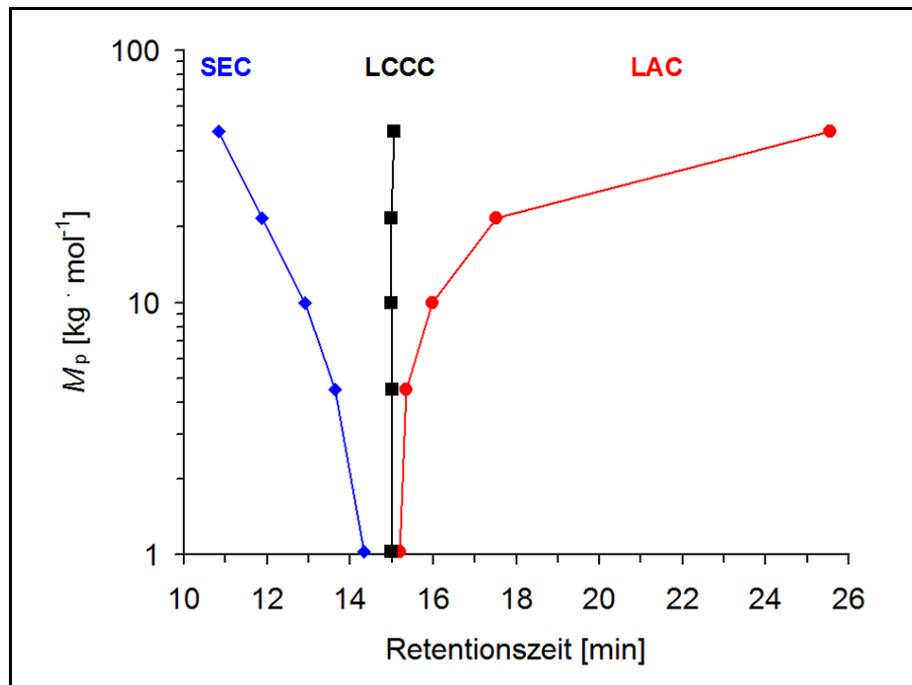


Abbildung 8.3. Elutionsverhalten von PI(1,4)-dominierten Proben auf Umkehrphasensäulen (Nucleosil C18, 100-5, 300-5, 1000-7) bei $T = 29\text{ °C}$; Mobile Phase: Butanon/Cyclohexan 70/30 Volumen-% (SEC), 92/8 Volumen-% (LCCC), 97/3 Volumen-% (LAC).

8.1.4 Ermittlung des Relaxationsfehlers und der Korrekturfaktoren

Die onflow LCCC-NMR-Messungen wurden mit einer Pulswiederholungszeit von 0,79 s durchgeführt. Da die ausgelenkten Kerne ihre Ausgangsmagnetisierung in dieser Zeit nicht vollständig zurück erlangten, wurden je 20 mg der Proben I14-4 und I34-2 in 100 mL des Lösungsmittelgemisches für die LCCC-Bedingungen (siehe Abschnitt 8.1.3) gelöst und dazu genutzt, Korrekturfaktoren zur Eliminierung der Relaxationsfehler zu bestimmen (vergleiche Kapitel 3). Die als Grundlage dafür dienenden Intensitäten der olefinischen Signale in Abhängigkeit von der Pulswiederholungszeit wurden bei den Flussraten $0\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und $0,5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ für $t_{\text{rep}} = 0,79\text{ s}$, $0,82\text{ s}$, $0,85\text{ s}$, $0,89\text{ s}$, $0,99\text{ s}$, $1,09\text{ s}$, $1,29\text{ s}$, $1,79\text{ s}$, $2,79\text{ s}$, $3,79\text{ s}$, $5,79\text{ s}$ und $10,79\text{ s}$ ermittelt. Die Ergebnisse für $0,5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ sind in Abbildung 8.4 dargestellt. Bei $t_{\text{rep}} = 0,79\text{ s}$ ergaben sich folgende Korrekturfaktoren:

- PI(1,4)-dominierte Probe: $\text{PI}(1,4) = 2,13$; $\text{PI}(3,4) = 1,53$;
- PI(3,4)-dominierte Probe: $\text{PI}(1,4) = 2,62$; $\text{PI}(3,4) = 1,30$; $\text{PI}(1,2) = 1,59$.

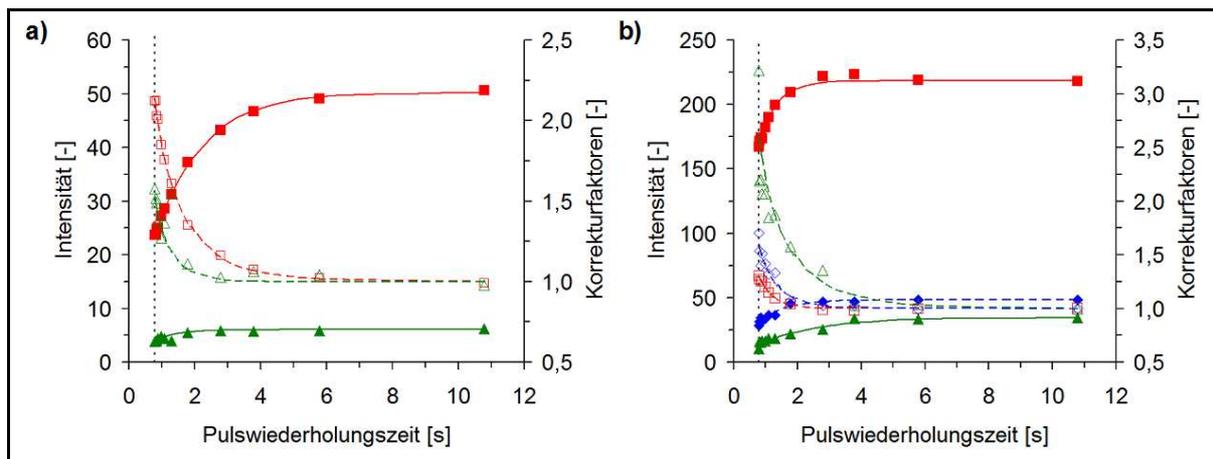


Abbildung 8.4. Abhängigkeit der Signalintensitäten und der Korrekturfaktoren von der Pulswiederholungszeit für a) Probe I14-4 und b) Probe I34-2 bei einer Flussrate von $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; Intensitätsverläufe: \blacktriangle /— = PI(1,4), \blacksquare /— = PI(3,4), \blacklozenge /— = PI(1,2); Korrekturfaktoren: \triangle /--- = PI(1,4), \square /--- = PI(3,4), \diamond /--- = PI(1,2); die schwarze gepunktete Linie markiert die in den LCCC-SEC-NMR-Messungen verwendete Zeit.

8.2 LCCC-SEC-NMR-Messungen

8.2.1 Elutionsverhalten der PI(3,4)-dominierten Proben

Wie beschrieben wurde, eluierten PI(3,4)-dominierte Proben im Gegensatz zu den PI(1,4)-Proben nicht im LCCC-Modus, sondern erfuhren Größenausschluss-Trennung^[146]. Dies wurde nun auch für das hier vorliegende Säulensystem und die dafür angepassten chromatographischen Bedingungen durch Messung der Proben I34-1 bis I34-5 verifiziert. Abbildung 8.5 zeigt eine Überlagerung der fünf onflow-Spektren als Konturdarstellung im Verschiebungsbereich der olefinischen PI-Protonen und die daraus berechneten Summen-Chromatogramme und Verteilungen der mittleren Isomeren-Zusammensetzungen. Es ist zu erkennen, dass die Proben mit steigender Molmasse kürzere Retentionszeiten aufweisen, was dem SEC-Modus entspricht. In Bezug auf die Isomeren-Zusammensetzung der Polyisoprene stellt sich heraus, dass diese für die Proben I34-3 bis I34-5 im Retentionszeitverlauf konstant bleibt. Die Bedeutung dieses Befunds wird in Abschnitt 8.2.2 im Zusammenhang mit der Interpretation der getrennten PI-Mischungen thematisiert. Für die Proben I34-1 und I34-2 zeigt sich hingegen eine Zunahme der 1,4- und 1,2-Anteile mit höheren Retentionszeiten bei gleichzeitiger Abnahme der 3,4-Anteile.

Wie bereits früher demonstriert^[146], können die Elutionsmaxima der PI(3,4)-dominierten Proben auch hier zur Generierung einer SEC-Kalibrierungskurve genutzt werden. Dadurch wird eine Molmassenbestimmung ermöglicht. Auf diesen Punkt wird in Abschnitt 8.2.3 näher eingegangen.

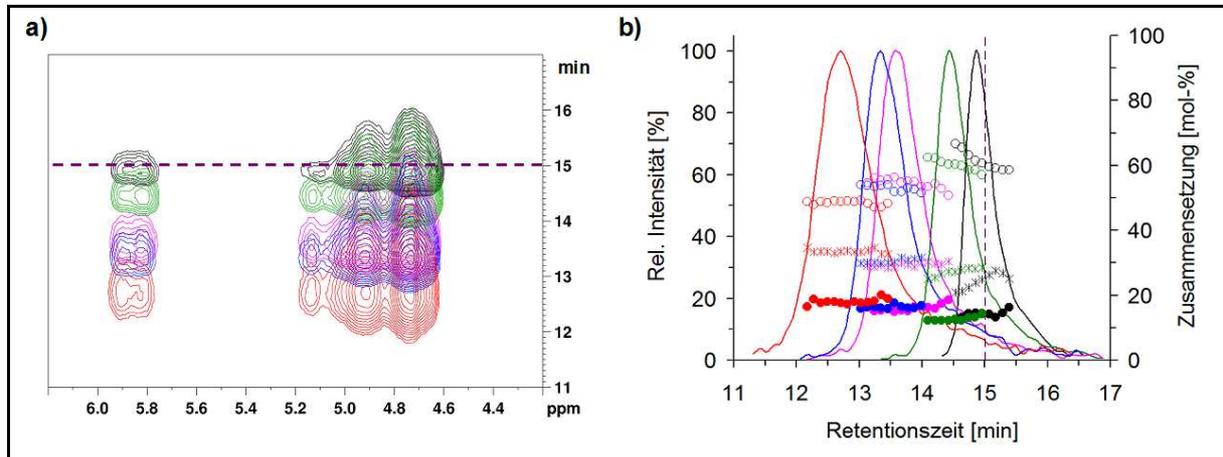


Abbildung 8.5. a) Überlagerung der onflow-Messung der PI(3,4)-dominierten Proben und b) PI-Chromatogramme (Summe aus 1,4-, 3,4- und 1,2-Chromatogrammen) und Verteilungen der mittleren Isomeren-Zusammensetzungen für die Proben I34-1, I34-2, I34-3, I34-4, I34-5; --- = kritischer Elutionszeitpunkt der PI(1,4)-dominierten Proben.

8.2.2 Trennung von Polyisopren-Mischungen

In einem nächsten Schritt wurden Mischungen aus PI(1,4)- und PI(3,4)-dominierten Proben hergestellt. Wie bewiesen wurde, konnten solche Mischungen durch LCCC-SEC-NMR chromatographisch getrennt werden^[146]. Dieser Erkenntnis folgend sollen auch in der vorliegenden Arbeit Mischungen mit der angepassten LCCC-SEC-NMR-Kopplung untersucht werden. Dabei wurde nun Wert darauf gelegt, die Chromatogramme der einzelnen isomeren Formen von PI sowie den Verlauf der Isomeren-Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Retentionszeit darzustellen und zu interpretieren. Insgesamt wurden folgende drei Mischungen M_i hergestellt, die jeweils 5 mg von jeder Komponente enthielten: $M_1 = I14-5 + I34-2$, $M_2 = I14-5 + I34-3$, $M_3 = I14-5 + I34-5$. Abbildung 8.6 zeigt die onflow-Spektren als Konturdarstellungen sowie die dazugehörigen Chromatogramme und Zusammensetzungs-Verteilungen.

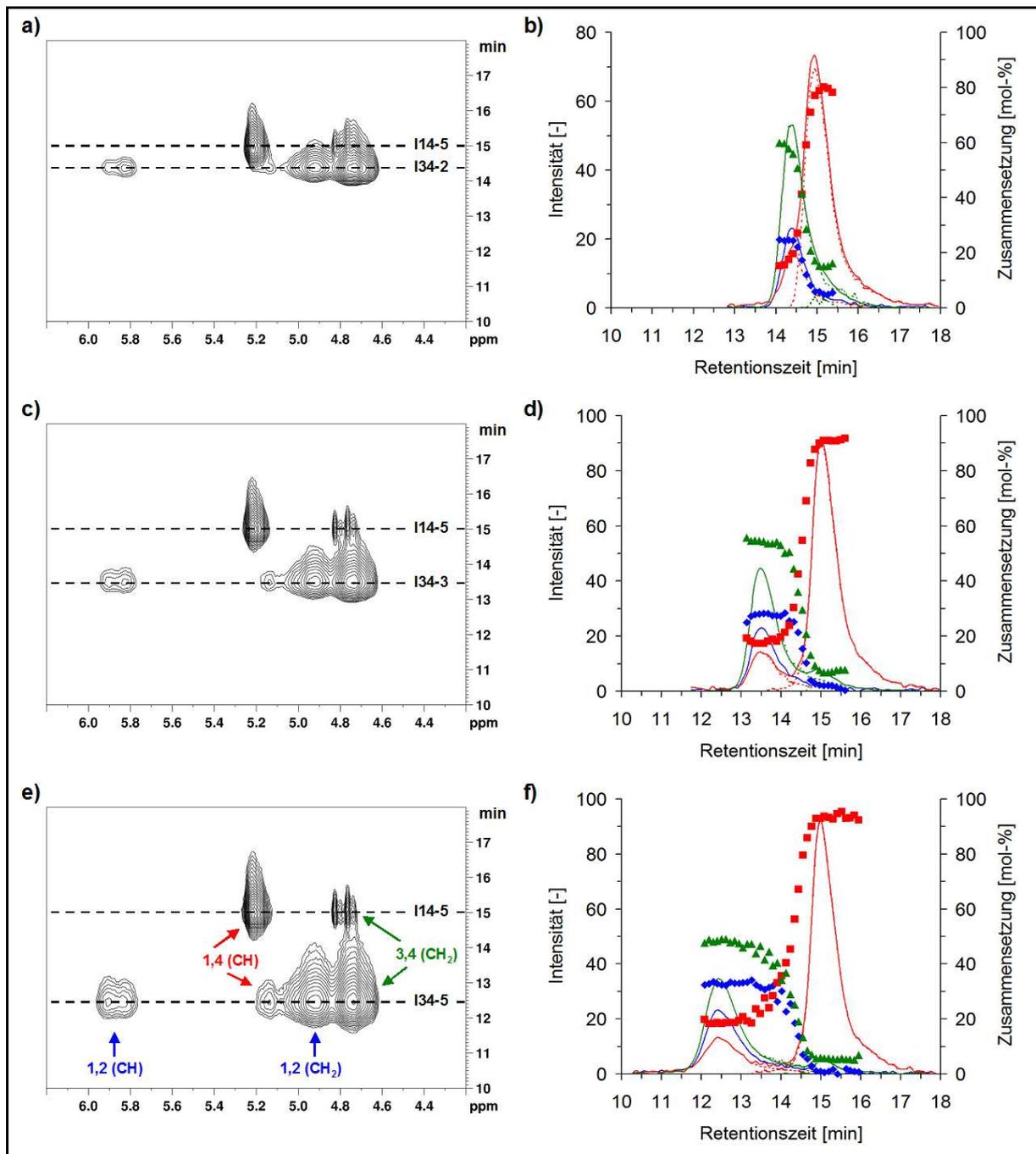


Abbildung 8.6. LCCC-SEC-NMR-Trennung der Polyisopren-Mischungen: Konturdarstellungen der onflow-Spektren mit Proben- und Isomerenkennzeichnung (a/c/e) und Chromatogramme mit Verteilungen der Isomeren-Zusammensetzungen (b/d/f) für die Mischungen M₁ (a/b), M₂ (c/d) und M₃ (e/f); — = Chromatogramme der Isomeren (1,4/3,4/1,2), ●●● = simulierte Chromatogramme (1,4/3,4), ■ = mol-% 1,4-Einheiten, ▲ = mol-% 3,4-Einheiten, ◆ = mol-% 1,2-Einheiten.

Aus Abbildung 8.6 können folgende Schlüsse gezogen werden:

- PI(1,4)- und PI(3,4)-dominierte Proben können durch die hier verwendeten Parameter getrennt werden. Die PI(1,4)-Probe hat in allen drei Mischungen ihr Elutionsmaximum bei 15 Minuten, was der kritischen Retentionszeit entspricht. Die PI(3,4)-Proben

eluierten dagegen im SEC-Modus, da hier größere Molmassen kleinere Retentionszeiten ergeben. Diese Ergebnisse waren auch aufgrund der früheren Erkenntnisse zu erwarten^[146].

- Während für die Probe I14-5 NMR-Signale für die 1,4- und die 3,4-Isomere zu erkennen sind, tauchen Signale für alle isomeren Formen bei den Proben I34-2, I34-3 und I34-5 auf. Die Integration der entsprechenden Verschiebungsbereiche führt nach Korrektur der Relaxationsfehler und Normierung zu den Chromatogrammen der PI-Isomere. Dies ermöglicht letztlich die Untersuchung der Isomeren-Verteilungen.
- Die in den PI(3,4)-dominierten Proben vorhandenen isomeren Spezies eluieren gleichförmig und ergeben die gleichen Elutionsmaxima je Probe. Nur das Chromatogramm des 1,2-Isomers zeigt lediglich ein Maximum (für die PI(3,4)-Proben), während die 1,4- und 3,4-Chromatogramme noch die Elution der PI(1,4)-Probe wiedergeben.
- Solange die Elutionen der beiden Proben nicht überlappen, zeigen die retentionszeit-abhängigen Isomeren-Zusammensetzungen der Mischungen M_2 und M_3 Konstanz. Dass sich die Zusammensetzung der PI(1,4)- und PI(3,4)-dominierten Proben trotz der LCCC-Bedingungen nicht ändert, spricht dafür, dass diese als *statistische* Co- bzw. Terpolymere vorliegen. Block-Copolymere würden hingegen in der Regel einen deutlichen Trend zeigen, wie zum Beispiel für PS-*b*-PMMA und PI-*b*-PMMA festgestellt wurde^[136-138].

Wie bereits bei SEC-NMR-Messungen von Block-Copolymeren in den Kapiteln 5, 6 und 7 vorgestellt wurde, konnte auch für die hier vorliegenden LCCC-SEC-NMR-Daten der Polyisopren-Mischungen eine mathematische Trennung durchgeführt werden. Als Referenz-Chromatogramme dienten die der 1,2-Spezies, da diese nur in den PI(3,4)-dominierten Proben vorkommen. Da die Isomeren-Zusammensetzungen dieser Proben konstant sind (auch für Probe I34-2 in Mischung M_1 wurde hier davon ausgegangen), mussten hier keine Funktionen zur Extrapolation der Zusammensetzungen gefunden werden. Somit konnten die Chromatogramme der 1,4- und 3,4-Isomere durch das feste Verhältnis zu 1,2-PI berechnet und je nach Zugehörigkeit zu den Proben voneinander getrennt werden (siehe gepunktete Chromatogramme in Abbildung 8.6). Die Simulationen ermöglichten sowohl eine Berechnung der molaren Zusammensetzung der Mischung aus den Proben als auch die Isomeren-Zusammensetzung der Proben selbst.

Die Zusammensetzungen der Mischungen wurden alternativ auch durch eine graphische Auswertung ermittelt. Dabei wurden jeweils Summen aus allen Isomeren-Chromatogrammen gebildet, sodass für jede Mischung nur ein einziger, bimodal verlaufender Peak erhalten wurde. Dann wurden diese Peaks am Retentionszeitpunkt ihrer Elutionsminima geschnitten, sodass alles mit kürzeren Zeiten der PI(3,4)-Probe zugeordnet wurde und alles mit höheren Zeiten der PI(1,4)-Probe. Diese Auswertung müsste für alle Detektoren durchgeführt werden, die nicht in der Lage sind, die isomeren Formen des PI voneinander zu unterscheiden (wie zum Beispiel RI, UV, ELSD). Aus der graphischen Trennung der LCCC-SEC-NMR-Chromatogramme wurden zum Vergleich zur mathematischen Methode auch die mittleren Isomeren-Zusammensetzungen der Proben bestimmt.

Die Ergebnisse der mathematischen (simulierten) und graphischen Trennungen sind in Tabelle 8.2 aufgeführt.

Tabelle 8.2. Ergebnisse der graphischen und mathematischen Auswertungen.

Mischung	Mischungszusammensetzung PI(3,4)-Probe/PI(1,4)-Probe [mol-%]			Isomerenanteile PI(3,4)-Probe: 1,4/3,4/1,2 [mol-%]		Isomerenanteile PI(1,4)-Probe: 1,4/3,4 [mol-%]	
	Einwaage	graph.	sim.	graph.	sim.	graph.	sim.
	M ₁	50,0/50,0	58,4/41,6	56,0/44,0	24,5/52,9/22,6	17,6/57,8/24,6	80,4/19,6
M ₂	50,1/49,9	55,5/44,5	49,9/50,1	20,4/52,3/27,3	17,4/54,6/28,0	90,4/9,6	97,9/2,1
M ₃	49,6/50,4	51,4/48,6	51,7/48,3	20,9/46,3/32,8	18,8/48,3/32,9	92,3/7,7	96,8/3,2

Je nach Effektivität der LCCC-SEC-Trennung gibt die mathematische Trennung die Einwaage besser wieder. Bei Mischung M₁ überlappen die Chromatogramme der Proben sehr stark (vergleiche Abbildung 8.6b), weil die PI(3,4)-dominierte Probe eine kleine Molmasse aufweist. Dies erschwerte die Bestimmung der Isomeren-Zusammensetzung der PI(3,4)-Probe aus den Messdaten, mit der die simulierten Chromatogramme berechnet wurden. Die ermittelte Zusammensetzung der Mischung gibt die Einwaage dennoch besser wieder als die graphische Auswertung. Für Mischung M₂ lieferte die Simulation eine mit der Einwaage übereinstimmende Mischungszusammensetzung, weil die Isomerenanteile der PI(3,4)-Probe gut bestimmbar waren. Die graphische Trennung führte dagegen zu einem fehlerbehafteten Ergebnis. Aufgrund der bereits guten LCCC-SEC-Trennung von Mischung M₃ führen graphische und mathematische Trennung zu gleichen Probenanteilen an den Mischungen.

Die Ermittlung der Isomerenanteile der in den Mischungen enthaltenen Proben führte weiterhin zu der Erkenntnis, dass durch die graphische Trennung deutliche 1,4-Anteile der

PI(1,4)-Probe stattdessen der PI(3,4)-Probe zugeordnet wurden, was letztlich die Zusammensetzungen beider Proben verfälschte. Durch die Simulation hingegen wurden die Isomerenanteile der Proben im Vergleich zu den $^1\text{H-NMR}$ -Ergebnissen (siehe Tabelle 8.1) insgesamt besser wiedergegeben.

Somit ergibt sich, dass die simulierte Trennung von überlappenden Chromatogrammen einer graphischen vorzuziehen ist. Da die mathematische Prozedur jedoch ohne die Detektion der einzelnen isomeren Spezies nicht möglich ist, ist hier ein signifikanter Vorteil eines NMR-Spektrometers als Detektor für die LCCC-SEC-Separation von Polymermischungen zu erkennen.

8.2.3 Molmassenbestimmung aus den LCCC-SEC-NMR-Messungen

Aus den Elutionsmaxima der mittels LCCC-SEC-NMR gemessenen PI(3,4)-dominierten Proben (siehe Abschnitt 8.2.1) wurde eine SEC-Kalibrierungskurve ermittelt. Diese ist in Abbildung 8.7 dargestellt.

Die Kalibrierung wurde dazu genutzt, sowohl für die separat gemessenen PI(3,4)-Proben als auch für die in den PI-Mischungen enthaltenen PI(3,4)-Proben die mittleren Molmassen M_n und M_w sowie die Molmasse am Elutionsmaximum M_p zu bestimmen. Für die Daten aus den Mischungen wurden dabei die durch Simulation getrennten Chromatogramme verwendet. Tabelle 8.3 zeigt die Ergebnisse der Molmassenbestimmungen.

Tabelle 8.3. Aus den LCCC-SEC-NMR-Daten bestimmte Molmassen der PI(3,4)-Proben.

Probe	separate Messungen			aus den PI-Mischungen		
	M_n [kg · mol ⁻¹]	M_w [kg · mol ⁻¹]	M_p [kg · mol ⁻¹]	M_n [kg · mol ⁻¹]	M_w [kg · mol ⁻¹]	M_p [kg · mol ⁻¹]
I34-1	(1,9)	(2,5)	(1,2)	-	-	-
I34-2	5,1	9,4	8,7	5,8	10,6	10,3
I34-3	17,8	31,2	37,1	19,0	32,6	39,0
I34-4	20,1	35,3	41,6	-	-	-
I34-5	(26,7)	(45,7)	(55,0)	(27,6)	(50,5)	(78,2)

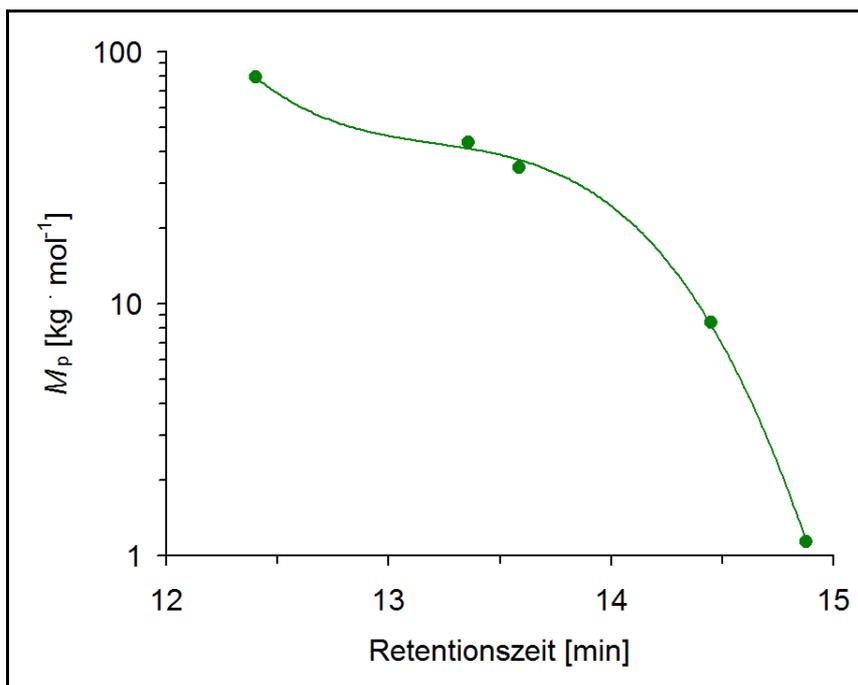


Abbildung 8.7. Ergebnis der LCCC-SEC-NMR-Kalibrierung der PI(3,4)-Proben.

In Tabelle 8.3 sind einige Werte in Klammern gesetzt. Bei diesen Proben konnten bedeutende Teile der Chromatogramme nicht für die Molmassenbestimmung genutzt werden, da diese außerhalb des kalibrierten Bereichs lagen. Ansonsten sind die aus den Einzelmessungen und den simulierten Chromatogrammen bestimmten Molmassen zueinander vergleichbar. Bei allen Proben fallen große Unterschiede zwischen M_n und M_w und somit scheinbar sehr breite Molmassenverteilungen auf. Dies widerspricht jedoch deutlich den mitgelieferten Molmassen (siehe Kapitel 10.5.2). Für die Proben I34-2, I34-3 und I34-4 sind lediglich M_w und M_p mit den Herstellerangaben vergleichbar. M_n erscheint in allen Fällen deutlich verringert. Zwar wurde ein solches Verhalten bei SEC-NMR-Messungen von Block-Copolymeren durch die Detektionszelle im NMR-Probenkopf bedingt ebenfalls festgestellt (vergleiche Kapitel 4), der in den hier ausgewerteten LCCC-SEC-NMR-Messungen auftretende Fehler ist jedoch bedeutend größer. Insofern stellt sich die Frage, ob die hohe Polydispersität hier durch einen anderen Effekt verursacht wird. Dies wird im folgenden Abschnitt erörtert.

8.2.4 Molmassenbestimmung aus SEC-RI und onflow SEC-NMR-Messungen und Vergleich zu den LCCC-SEC-NMR-Daten

Um herauszufinden, ob die in den LCCC-SEC-NMR-Untersuchungen festgestellte hohe Polydispersität der PI(3,4)-dominierten Proben auf die Peak-Verbreiterung durch die

NMR-Flusszelle zurückzuführen ist, wurden die Proben auch mittels SEC-RI und onflow SEC-NMR untersucht (SEC-NMR-Parameter entsprechend Kapitel 4, für SEC-RI wurde mit $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ gearbeitet). Abbildung 8.8 zeigt die Chromatogramme der fünf Messungen und Kalibrierkurven für SEC-RI und Abbildung 8.9 die entsprechenden SEC-NMR-Ergebnisse. Die aus beiden Methoden ermittelten Molmassen der Proben sind in Tabelle 8.4 aufgeführt.

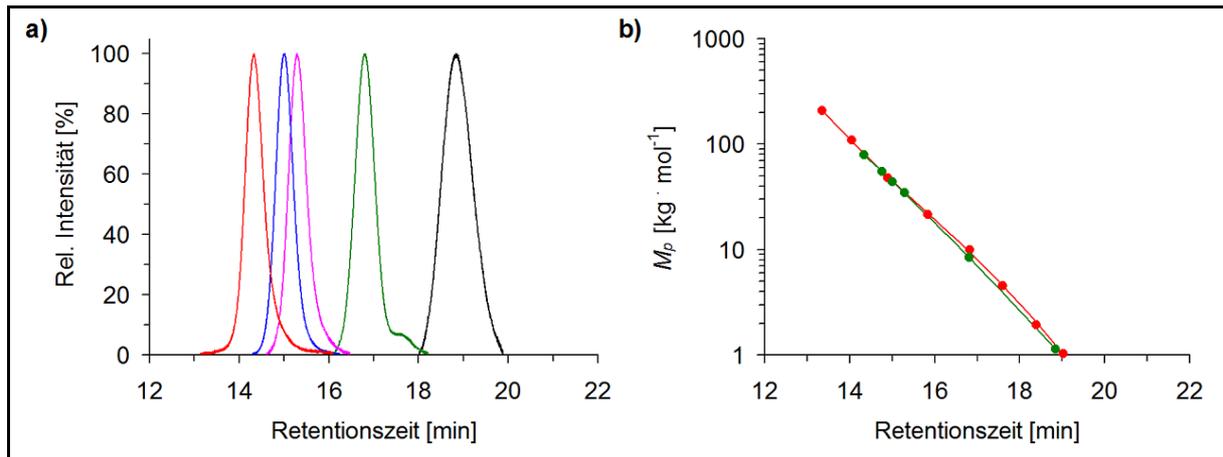


Abbildung 8.8. SEC-RI-Messungen der PI(3,4)-dominierten Proben; (a) Chromatogramme für die Proben I34-1, I34-2, I34-3, I34-4 und I34-5; (b); SEC-RI-Kalibrierkurven ● = Datenpunkte PI(1,4)- und PI(3,4)-dominierte Proben, — = Anpassung mit Polynom dritter Ordnung.

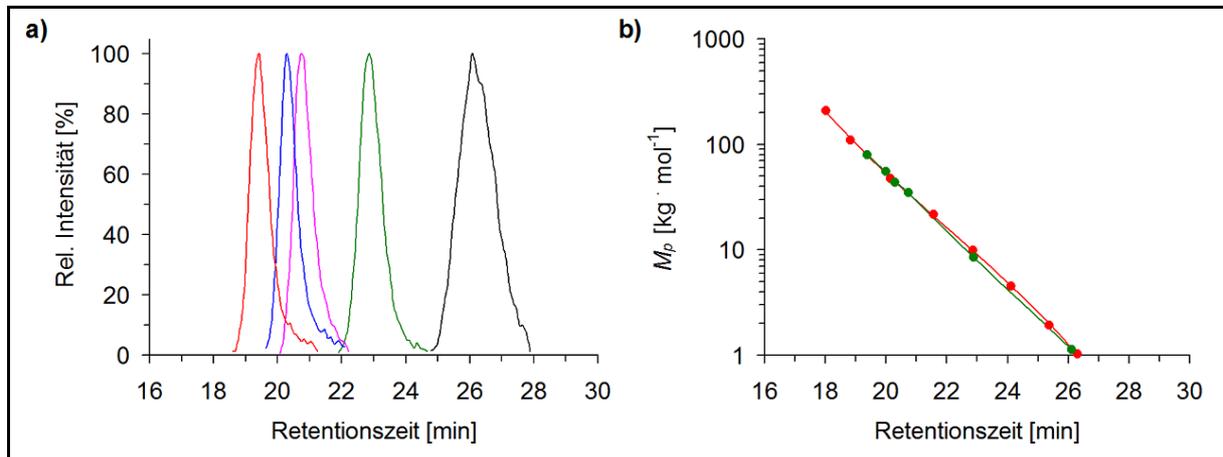


Abbildung 8.9. SEC-NMR-Messungen der PI(3,4)-dominierten Proben; (a) Chromatogramme für die Proben I34-1, I34-2, I34-3, I34-4 und I34-5; (b); SEC-NMR-Kalibrierkurven ● = Datenpunkte PI(1,4)- und PI(3,4)-dominierte Proben, — = Anpassung mit Polynom dritter Ordnung.

Tabelle 8.4. Ergebnisse der Molmassenbestimmung aus SEC-RI- und SEC-NMR-Messungen.

Probe	SEC-RI			SEC-NMR		
	M_n	M_w	M_p	M_n	M_w	M_p
	[kg · mol ⁻¹]					
I34-1	1,08	1,25	1,25	1,37	1,44	1,20
I34-2	8,60	9,29	9,50	8,88	9,46	9,85
I34-3	32,7	34,3	34,9	30,4	31,9	33,5
I34-4	42,9	44,6	45,1	38,6	41,3	44,8
I34-5	73,9	80,5	81,9	68,3	73,7	78,0

Die SEC-RI- bzw. SEC-NMR-Kalibrierungskurven der unterschiedlichen PI-Probentypen stimmen überein (siehe Abbildungen 8.8b und 8.9b). Das bedeutet, dass keine größenausschluss-chromatographische Unterscheidungsmöglichkeit zwischen den Spezies besteht. Lediglich bei kleinen Molmassen verlaufen die polynomischen Kalibrierungskurven unterschiedlich; da jedoch für diesen Bereich keine PI(3,4)-dominierten Proben gemessen werden konnten, kann diese Beobachtung auf die dementsprechend fehlenden Datenpunkte für die Anpassungen zurückgeführt werden. Die Molmassen aus Tabelle 8.4 zeigen eine gute Übereinstimmung.

Zur Vergleichbarkeit von SEC-RI- und SEC-NMR-Ergebnissen mit den LCCC-SEC-NMR-Daten wurden die Molmassenverteilungen der Proben ermittelt. Abbildung 8.10 zeigt die Molmassenverteilungen der Probe I34-3 für alle verwendeten Methoden. Zur Vergleichbarkeit wurden dabei jeweils die Kalibrierungen der PI(3,4)-Proben zugrunde gelegt. Im Bereich kleiner Molmassen wird eine leichte Verbreiterung für onflow SEC-NMR im Vergleich zu SEC-RI festgestellt. Diese ist auf den Flusszellen-Effekt zurückzuführen. Die Molmassenverteilung aus der LCCC-SEC-NMR-Messung ist hingegen deutlich stärker verbreitert und erscheint bis zu sehr kleinen Molmassen gestreckt. Somit wird deutlich, dass die Flusszelle nicht dafür verantwortlich sein kann.

Im Einklang mit einem Befund bei einem bimodal eluierenden PI-*b*-PMMA-Copolymer (Probe IM-4 in Kapitel 5.2.2) kann die hier vorliegende Beobachtung darauf zurückgeführt werden, dass das statistische PI-Terpolymer zumindest zwei unterschiedliche chromatographische Tendenzen gleichzeitig erfährt. Die 3,4-Einheiten sind bestrebt, im SEC-Modus zu eluieren, während die 1,4-Einheiten zur kritischen Retentionszeit tendieren. Das Chromatogramm der Probe wird dadurch letztlich stark in Richtung des kritischen Punktes verbreitert.

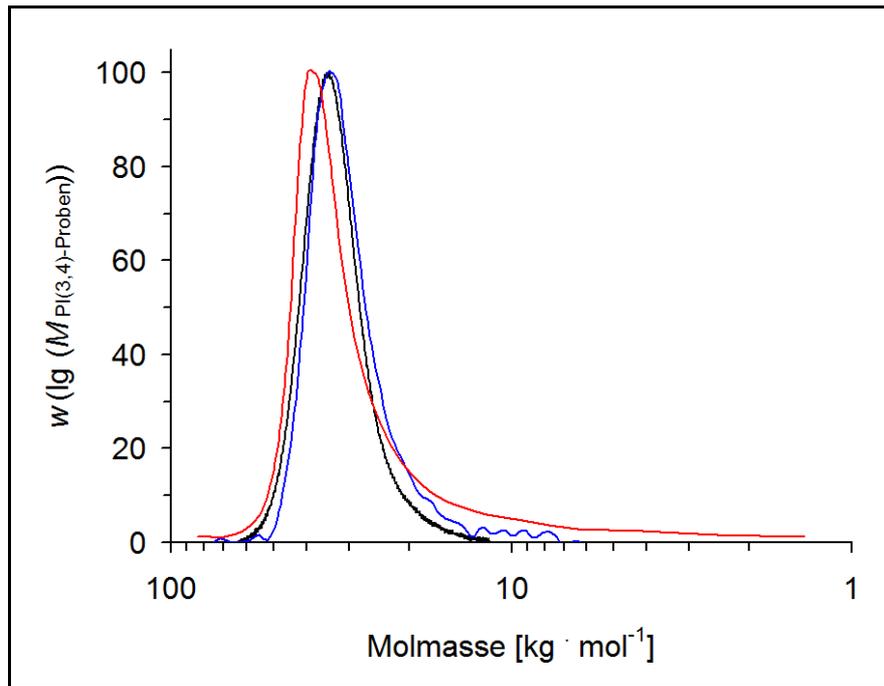


Abbildung 8.10. Molmassenverteilungen der Probe I34-3 aus SEC-RI-, onflow SEC-NMR- und LCCC-SEC-NMR-Messungen.

Die Molmassenbestimmung für die PI(3,4)-dominierten Proben aus den LCCC-SEC-NMR-Messungen wird durch weitere Probleme erschwert. So wird für die vorliegenden chromatographischen Bedingungen davon ausgegangen, dass 1,4-Isopren-Einheiten kritische Elution erfahren und 3,4-Isopren-Einheiten den SEC-Modus. Die kritischen Bedingungen wurden jedoch nicht durch reine PI(1,4)-Homopolymere, sondern durch statistische PI(1,4)-dominierte Copolymere mit geringen 3,4-Anteilen ermittelt. Somit gelten diese Bedingungen nur für die vorliegenden Probenotypen. Weil alle PI(1,4)-Proben nahezu gleich aus 1,4- und 3,4-Einheiten zusammengesetzt sind (siehe Tabelle 8.1), gelten für diese Proben die gleichen kritischen Bedingungen. Wären die Zusammensetzungen unterschiedlich, so wäre dies nicht der Fall^[164]. Zudem sind die 3,4-Anteile sehr gering (~ 6 mol-%, siehe Tabelle 8.1), so dass näherungsweise davon ausgegangen werden kann, dass kritische Bedingungen für die 1,4-Spezies vorliegen. Komplizierter wird dies jedoch bei Betrachtung der Elution der PI(3,4)-dominierten Proben. Diese sind statistische Terpolymere aus allen drei isomeren Formen des PI. Die 3,4-Spezies weist jeweils den größten Anteil an den Proben auf, weshalb angenommen wird, dass dieser für die SEC-Elution der Proben verantwortlich ist. Dass dies tatsächlich so ist, müsste jedoch durch Messungen reiner PI(3,4)-Homopolymere bestätigt werden. Zudem ist nicht bekannt, welchen Einfluss die 1,2-Anteile der Proben auf die Chromatographie ausüben. Weiterhin muss festgehalten werden, dass die PI(3,4)-dominierten Proben nicht alle die gleichen Isomeren-Zusammensetzungen aufweisen

(siehe Tabelle 8.1 und Abbildung 8.5b). Mit zunehmender Molmasse von Probe 34-1 bis 34-5 nimmt der 3,4-Anteil ab und 1,2- und 1,4-Anteile steigen. Daher besteht die Möglichkeit, dass die Elutionsverhalten der PI(3,4)-Proben durch die jeweiligen Isomerenanteile unterschiedlich beeinflusst sind. Denkbar wäre, dass für Probe I34-5 (höchster 1,4-Anteil und geringster 3,4-Anteil der Proben) adsorptive Effekte mit der stationären Phase stärker ausfallen als für Probe I34-1. Insofern ist auch die Molmassen-Kalibrierung für das LCCC-SEC-NMR-System (siehe Abbildung 8.7) von den unterschiedlichen Isomeren-Zusammensetzungen der Proben beeinflusst.

Letztlich kann eine klare Aussage über die Einflüsse auf die Elution für die vorliegenden Proben nur dann getroffen werden, wenn reine PI(1,4)-, PI(3,4)- und PI(1,2)-Homopolymere gemessen würden. Derartige Polymere standen im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit jedoch nicht zur Verfügung, sodass diese Fragestellung offen bleibt.

8.3 Fazit von Kapitel 8

Auf Basis der bekannten Trennung von PI(1,4)- und PI(3,4)-dominierten Proben konnte in der hier beschriebenen Arbeit gezeigt werden, wie der NMR-Detektor umfangreich genutzt werden konnte, um nicht nur die Proben selbst sondern auch alle darin enthaltenen isomeren Spezies der Polyisoprene zu charakterisieren. So konnten die Isomerenanteile in den PI(3,4)-Proben in Abhängigkeit von der Retentionszeit dargestellt werden. Weiterhin wurde demonstriert, dass mittels LCCC-SEC-NMR getrennte Mischungen der PI(1,4)- und PI(3,4)-Proben in gleicher Weise charakterisierbar waren. Es wurden retentionszeit-abhängige Verteilungen der Isomerenanteile sowohl für die PI(3,4)- als auch für die PI(1,4)-Proben erhalten und Chromatogramme aller isomeren Spezies. Während 1,4- und 3,4-Einheiten in beiden Probentypen enthalten waren, eluierte die 1,2-Spezies nur im Retentionszeitbereich der PI(3,4)-Proben. Dies ermöglichte vollständige mathematische (simulative) Trennungen der coeluiierenden Proben und letztlich die Feststellung der Zusammensetzung der Mischungen aus den Proben und die Zusammensetzung der Proben selbst. In beiden Fällen wurden gute Übereinstimmungen mit der Einwaage bzw. $^1\text{H-NMR}$ -Messungen im Röhrchen erhalten.

Aus den Messungen der im SEC-Modus eluierenden PI(3,4)-Proben konnte eine Kalibrierungskurve zur Bestimmung der Molmassen gewonnen werden. Somit konnten M_n , M_w und M_p für die Proben I34-1 bis I34-5 berechnet werden. Der Vergleich mit den Herstellerdaten und eigenen SEC-RI und onflow SEC-NMR-Messungen ergab, dass M_w und

M_p zwar annähernd korrekt wiedergegeben wurden, M_n jedoch war deutlich verringert. Dies konnte auf die 1,4-Einheiten in der PI(3,4)-Probe zurückgeführt werden, welche die Elution der Proben in Richtung der kritischen Retentionszeit verbreiterten. Dieser Effekt und die unterschiedliche Zusammensetzung der PI(3,4)-Proben führte zu der Erkenntnis, dass eine Molmassenbestimmung für derartige Polymerproben aus LCCC-SEC-NMR-Daten nur eingeschränkt möglich ist.

9 Molmassenbestimmung von kurzen PI-PMMA-Block-Copolymeren mittels LCCC-SEC-NMR

9.1 Zielsetzung und Vorbereitung

9.1.1 Einleitung und Zielsetzung

Die Verwendung kritischer Chromatographie für AB-Block-Copolymere ermöglicht die gezielte Untersuchung der Blöcke. Dazu müssen beispielsweise Polymere des Typs A kritisch eluieren und somit kein von der Polymergröße abhängiges Elutionsverhalten aufweisen, während gleichzeitig Polymere des Typs B im SEC- oder LAC-Modus eluieren. Die chromatographische Trennung für AB-Block-Copolymere ist dann nur durch den B-Block verursacht. Eluiert der B-Block im SEC-Modus, so liegt es nahe, für diesen eine Molmassenbestimmung durchzuführen. Diese geschieht wie in der puren SEC üblich durch Kalibrierung des Systems mit definierten Homopolymeren. Auf die gleiche Art können unter chromatographischen Bedingungen, bei denen sich B im kritischen und A im SEC-Modus befinden, die Molmassen für Block A bestimmt werden. Die Molmassen des Copolymers ergeben sich dann aus den Resultaten der Messungen beider chromatographischer Varianten.

Voraussetzung für solche Molmassenbestimmungen mittels LCCC-SEC ist, dass die im SEC-Modus befindlichen Polymere *ideale* Größenausschluss-Chromatographie erfahren (die Änderung der freien Energie ist ausschließlich durch den Entropie-Term verursacht)^[8]. Außerdem gilt, dass der im kritischen Modus befindliche Block keinerlei Einflüsse auf die Elution des Blocks im SEC-Modus haben darf.

In der Literatur sind Molmassenbestimmungen mittels LCCC-SEC für verschiedene Block-Copolymer-Systeme zu finden. Durch Vergleiche der Ergebnisse mit denen aus konventionellen SEC-Messungen wurden dabei sowohl Übereinstimmungen^[8,99,101,103] als auch Abweichungen^[104,105,165] festgestellt. In den zuletzt genannten Publikationen wurde für PS-PI-Block-Copolymere gefunden, dass der im kritischen Modus befindliche Block die SEC-Retentionszeit des anderen Blocks in Richtung höherer Werte beeinflusste, was zu kleineren Molmassen führte. Allgemeiner formuliert unterscheidet sich der chromatographische Verteilungskoeffizient des im SEC-Modus befindlichen Blocks ($K_{d,Block}$)

durch den Einfluss des Blocks unter kritischen Bedingungen vom Verteilungskoeffizienten des entsprechenden Homopolymers im SEC-Modus ($K_{d, \text{Homopolymer}}$)^[166].

Auch in der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen vorgestellt, in denen Molmassenbestimmungen mittels LCCC-SEC durchgeführt wurden. Dabei traten Abweichungen von den SEC-Ergebnissen auf. So wurde für ein PI-*b*-PMMA-Copolymer (Probe IM-4) festgestellt, dass die Berechnung von M_n und M_w zu kleineren Werten führte als in der SEC; lediglich M_p war vergleichbar (siehe Kapitel 5.2.2a). Für statistische Terpolymere (3,4-dominierte Polyisoprene) wurde gefunden, dass nur M_p und M_w zu den Herstellerangaben passten (Kapitel 8). In beiden Fällen waren insbesondere die M_n -Werte deutlich verringert, wodurch die Polymere unrealistisch hohe Polydispersitäten erhielten. Dieser Effekt wurde durch den im kritischen Modus befindlichen Block verursacht.

In diesem Kapitel soll die Präzision der Molmassenbestimmung mittels LCCC-SEC durch Kopplung mit der NMR-Spektroskopie weiter untersucht werden. Als Gegenstand der Untersuchung dienen dabei die PI-PMMA-Block-Copolymere IM-K1 bis IM-K4. Die chromatographischen Bedingungen sollen so angelegt sein, dass PI im LCCC-Modus und PMMA im SEC-Modus eluiert. Die NMR-Detektion ermöglicht Molmassenbestimmungen für diese Proben sowohl *relativ* (kalibriert) als auch *absolut*. Die *relative* Molmassenbestimmung erfolgt nur für die PMMA-Blöcke, indem definierte PMMA-Homopolymere als Kalibrierungsstandards eingesetzt werden. PI eluiert kritisch und entzieht sich somit einer Kalibrierung. Allerdings sind PI- und Copolymer-Molmassen indirekt mithilfe des in Kapitel 5.2.2a verwendeten Verfahrens bestimmbar. Für die *Absolut*-Methode dienen die NMR-Signale der beide Blöcke verbindenden Diphenylethylen-Einheit (DPE) als interne Referenz, mit deren Hilfe Blocklängen direkt berechnet werden können. Da diese Methode keine Kalibrierung benötigt, sind Molmassen für alle Blöcke und Copolymere direkt ermittelbar.

Durch den Vergleich beider Molmassenbestimmungs-Methoden zueinander soll beurteilt werden, welche Variante für LCCC-SEC-NMR-Untersuchungen sinnvoller ist. Zudem können die in Kapitel 6 mittels onflow SEC-NMR bestimmten Molmassen für die verwendeten Proben als Vergleichswerte dienen.

Ein weiteres in diesem Kapitel bearbeitetes Thema beschäftigt sich mit der Implementierung von ERETIC™ (siehe Kapitel 2.2.4) in onflow LCCC-SEC-NMR. Mit dieser Quantifizierungsmethode sollen die Chromatogramme der kurzkettigen PI-*b*-PMMA-Copolymere in stoffmengen- und massenbezogene Kurven umgerechnet werden. Dadurch soll festgestellt werden, in welcher Größenordnung Substanzmengen bzw. -massen in den onflow-

Spektren detektiert werden. Weiterhin soll dargestellt werden, inwieweit aus den quantitativen Daten auf die Einwaagen der Proben geschlossen werden kann.

9.1.2 Charakterisierung der Proben

Die verwendeten Proben waren vier kurzkettige PI-*b*-PMMA-Copolymere (Probenamen IM-K1, IM-K2, IM-K3, IM-K4). In Kapitel 6 wurden diese bereits mittels $^1\text{H-NMR}$ und onflow SEC-NMR untersucht. Die dort angeführten Ergebnisse dienen somit als Vergleichswerte für die folgenden LCCC-SEC-NMR-Untersuchungen.

9.1.3 Kritische Bedingungen für PI

Für diese Untersuchungen wurden Bedingungen gesucht, bei denen PI im chromatographisch kritischen Zustand ist. Ausgehend von bereits bekannten Parametern, die für eine leicht abweichende Säulenkombination galten^[105,138], wurde für die hier verwendeten Umkehrphasen-HPLC-Säulen (siehe Kapitel 10.3.2) mit 1,4-Dioxan als mobiler Phase bei einer Säulentemperatur von 50 °C kritische Bedingungen für PI festgestellt (kritische Retentionszeit 31,5 Minuten bei einer Flussrate von 0,3 mL · min⁻¹). Hierfür wurden die Proben I14-1 bis I14-7 verwendet (siehe Kapitel 10.5.2).

Abbildung 9.1 zeigt das Elutionsverhalten der Proben in Abhängigkeit von der Säulentemperatur. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Elution in Richtung Größenausschluss-Verfahren verändert, während deren Verringerung den Wechselwirkungs-Modus begünstigt. Dieser Trend entspricht auch den Beobachtungen aus der Literatur^[105,138].

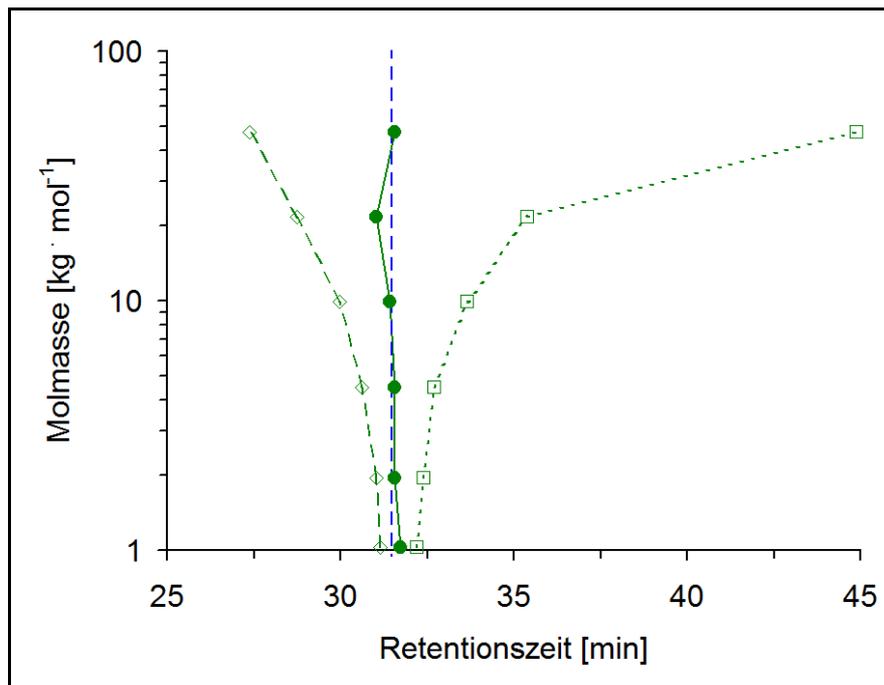
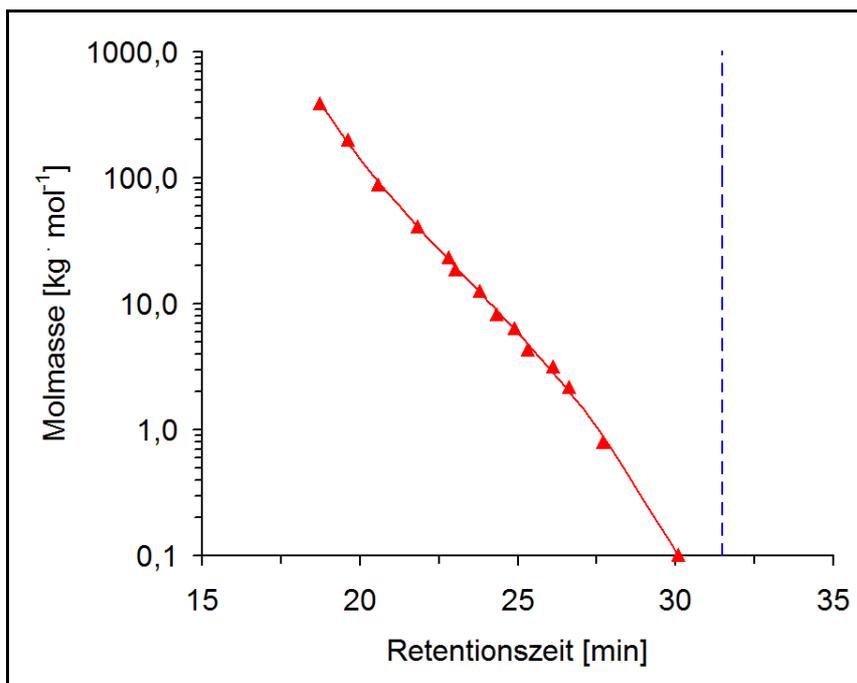


Abbildung 9.1. Elutionsverhalten von PI auf Umkehrphasensäulen (Nucleosil C18, 50-5, 100-5, 300-5, 1000-7) in Abhängigkeit von der Säulentemperatur, mobile Phase:Dioxan; \diamond --- = SEC-Modus ($T = 55\text{ °C}$), \bullet --- = LCCC-Modus ($T = 50\text{ °C}$), \square --- = LAC-Modus ($T = 45\text{ °C}$), --- = kritische Retentionszeit (Mittelwert der Retentionszeiten bei $T = 50\text{ °C}$).

9.1.4 Elutionsverhalten von PMMA

Für das ähnliche Säulensystem ist bekannt, dass PMMA bei den kritischen Bedingungen für PI im SEC-Modus eluiert^[138]. Für die hier vorliegenden Säulen und die angepassten chromatographischen Bedingungen wurde dies durch mehrere PMMA-Homopolymere nachgewiesen (siehe Kapitel 10.5.1).

Abbildung 9.2 zeigt, dass die Retentionszeiten an den Peakmaxima aller PMMA-Proben mit kleinerer Molmasse zunahm. Dies entspricht dem SEC-Modus. Weiterhin dienen die dargestellten Ergebnisse als Kalibrierungskurven für PMMA zur *relativen* Molmassenbestimmung.



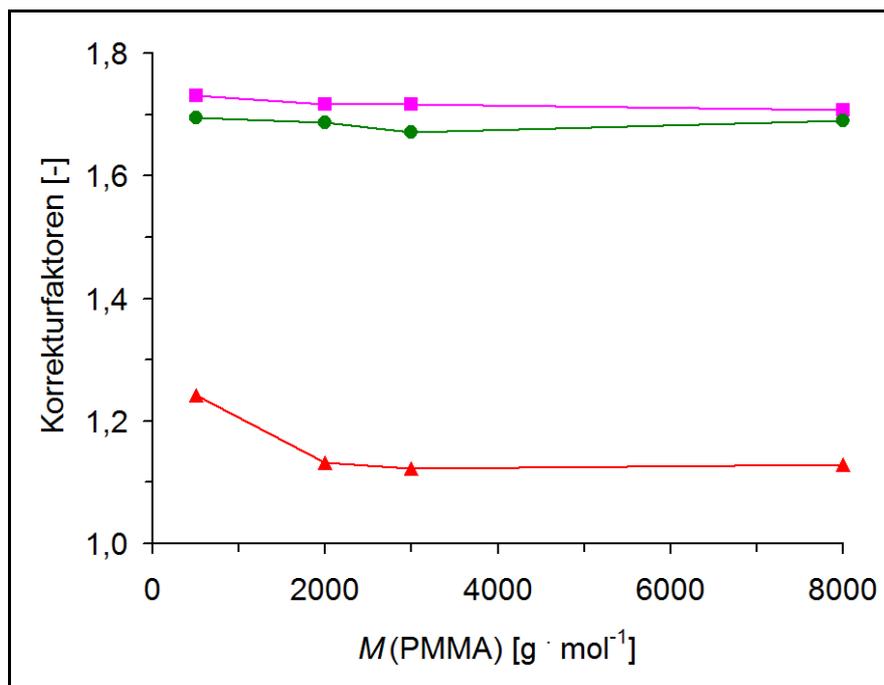


Abbildung 9.3. Faktoren zur Korrektur der Relaxationsfehler für die Proben IM-K1 ($M(\text{PMMA}) = 500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), IM-K2 ($M(\text{PMMA}) = 2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), IM-K3 ($M(\text{PMMA}) = 3000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und IM-K4 ($M(\text{PMMA}) = 8000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); ● — = olefinische PI(1,4)-Protonen, ▲ — = syndiotaktische $\alpha\text{-CH}_3$ -Protonen von PMMA, ◆ — = aromatische Protonen von DPE.

Die Korrekturfaktoren zeigen die bereits in THF festgestellten Trends (siehe Kapitel 6). Die PMMA-Faktoren werden bis zu einer kritischen PMMA-Molmasse von etwa $3 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ kleiner, anschließend bleiben die Faktoren konstant. Die PI-Faktoren werden als konstant angenommen, während für DPE eine geringe Abhängigkeit in Richtung kleinerer Faktoren mit steigender PMMA-Molmasse festgestellt wird.

Die festgestellten Abhängigkeiten wurden in den im Folgenden beschriebenen Messungen berücksichtigt.

9.1.6 Evaluation des Verlusts von Probe durch Adsorption auf der Säule

Das chromatographische Verhalten eines Polymers kann sowohl durch entropische als auch durch enthalpische Einflüsse bestimmt werden (siehe Kapitel 2.3). Unter kritischen Bedingungen sind diese Einflüsse gleich groß und heben sich somit gegenseitig auf. Dieser Betrachtung folgend eluieren gleichartige Polymere unabhängig von ihrer Molmasse stets zur kritischen Retentionszeit. Aus der Literatur sind jedoch auch Abweichungen von diesem kritischen Verhalten bekannt. So wurde nachgewiesen, dass die enthalpischen Einflüsse mit

steigender Polymer-Molmasse zunehmen und signifikante Anteile der Probe auf dem Säulensystem adsorbieren können^[167,168].

In Kenntnis der beschriebenen Effekte wurde untersucht, inwiefern die hier zu charakterisierenden PI-*b*-PMMA-Copolymere bei den gefundenen kritischen Bedingungen für PI auf den Säulen adsorbieren. Zu diesem Zweck wurden alle Proben jeweils zweimal in das chromatographische System injiziert und mittels NMR-Detektion identifiziert (Probenkonzentrationen: $c = 14,7 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, Injektionsvolumen: $V_{\text{Inj}} = 0,1 \text{ mL}$). Für die jeweils ersten Messungen wurden die Säulen entfernt, sodass die Proben ohne Trennung direkt in den Probenkopf gepumpt wurden. Die zweiten Messungen wurden mit den Säulen durchgeführt. Die gemessenen Intensitäten für die PI- und PMMA-Blöcke jeder Probe wurden über die Elutionszeiten summiert und der Vergleich der so erhaltenen Gesamtintensitäten lieferte die gewünschten Informationen (siehe Tabelle 9.1). Die gute Übereinstimmung der gefundenen Werte zeigt, dass die Proben nicht auf den Säulen adsorbieren.

Tabelle 9.1. Gesamtintensitäten der PI- und PMMA-Blöcke der Proben durch onflow NMR-Detektion ohne und mit LCCC-SEC-Trennung.

Probe	PI		PMMA	
	Gesamtintensität ohne Säulen [-]	Gesamtintensität mit Säulen [-]	Gesamtintensität ohne Säulen [-]	Gesamtintensität mit Säulen [-]
IM-K1	18052	18385	4235	4283
IM-K2	13898	13896	9402	10590
IM-K3	10494	10202	11875	12112
IM-K4	7929	7588	14446	14302

9.2 LCCC-SEC-NMR-Messungen

9.2.1 Chromatogramme und chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Retentionszeit

Die Proben wurden mit den oben beschriebenen chromatographischen Bedingungen gemessen. Die aus den LCCC-SEC-NMR-Daten gewonnenen Chromatogramme und Zusammensetzungs-Verläufe sind in Abbildung 9.4 wiedergegeben.

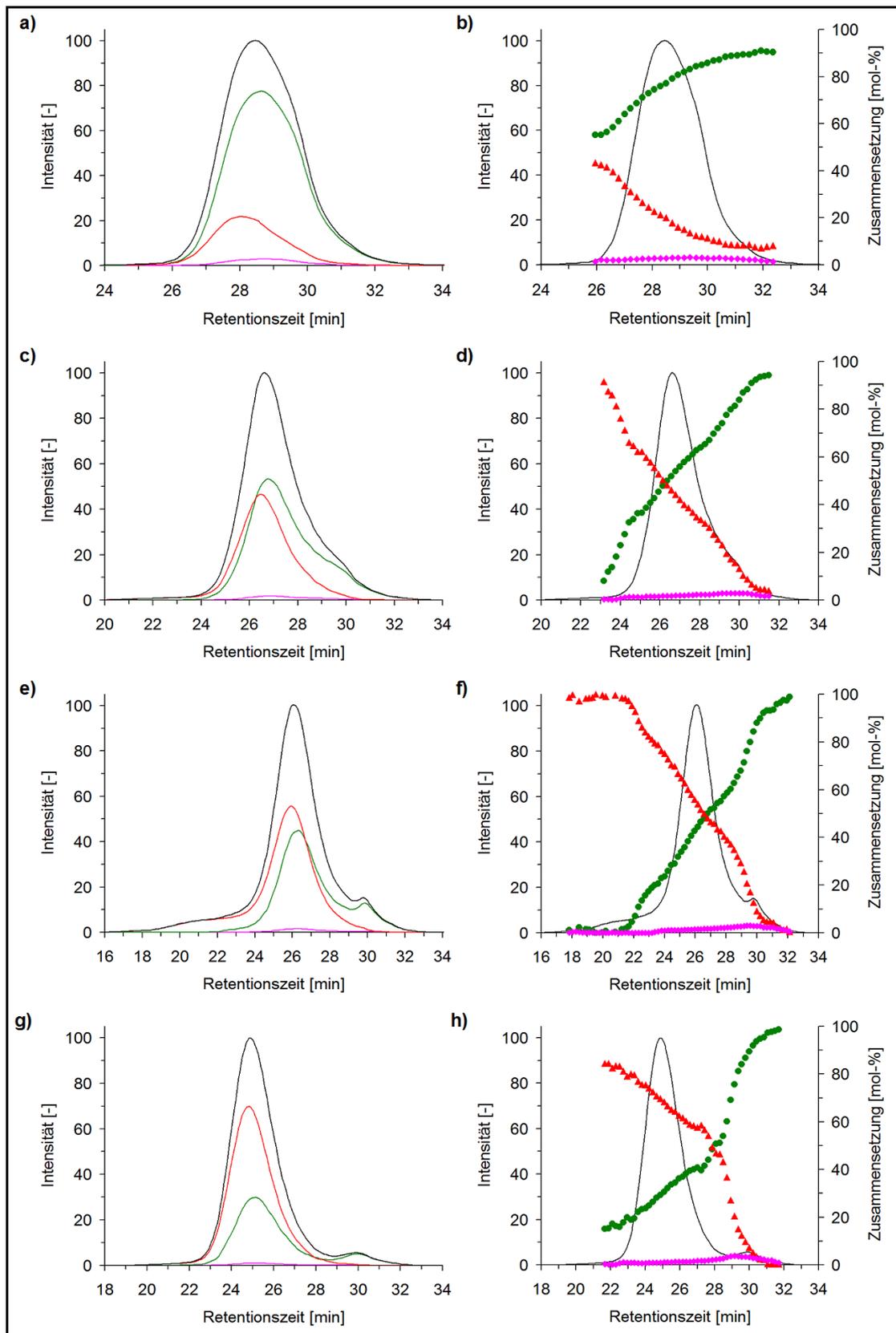


Abbildung 9.4. LCCC-SEC-NMR-Chromatogramme (a,c,e,g) und chemische Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Retentionszeit (b,d,f,h)) für die Proben 1 (a,b), 2 (c,d), 3 (e,f) und 4 (g,h); — = DPE-Chromatogramm, — = PI-Chromatogramm, — = PMMA-Chromatogramm, — = Copolymer-Chromatogramm (Summe aus DPE, PMMA und PI), ● = mol-% PI, ▲ = mol-% PMMA, ◆ = mol-% DPE.

Die Darstellungen aus Abbildung 9.4 lassen folgende Interpretationen zu:

Die Chromatogramme von Probe IM-K1 zeigen monomodale Verläufe, die durch die unterschiedlichen chromatographischen Verhaltensweisen der beiden Blöcke bedingt sehr breit erscheinen. Da der PI-Block im LCCC-Modus eluiert, der PMMA-Block dagegen Größenausschluss-Chromatographie erfährt, kann die deutliche Zunahme des PMMA-Anteils in Richtung kürzerer Retentionszeiten erklärt werden. Auf die Existenz von PI-Homopolymer kann nicht definitiv geschlossen werden. Insgesamt ergibt sich für die Probe aus den LCCC-SEC-NMR-Daten eine mittlere Zusammensetzung aus 2,8 mol-% DPE, 77,7 mol-% PI und 19,5 mol-% PMMA.

Probe IM-K2 weist neben dem Peak der Copolymerfraktion (Elutionsmaximum bei etwa 26,7 Minuten) eine am PI-Chromatogramm deutlich zu erkennende Schulter bei etwa 30 Minuten auf, die auf PI-Homopolymer schließen lässt. Die chemische Zusammensetzung verläuft mit deutlicher Steigung zu mehr PMMA bei kürzeren Retentionszeiten. Über die gesamte Elution gemittelt wird eine molare Probenzusammensetzung von 2,0 % DPE, 56,5 % PI und 41,5 % PMMA erhalten.

Die in der SEC-NMR-Messung (siehe Kapitel 6) gefundene langgezogene Schulter des PMMA-Chromatogramms bei kurzen Retentionszeiten ist auch in den LCCC-SEC-NMR-Ergebnissen wiederzufinden; die chemische Zusammensetzung in diesem Bereich lässt gleichsam auf hochmolekulares PMMA schließen. Dieses kann wie auch bereits bei der onflow SEC-NMR-Messung (siehe Kapitel 6.2.1b) durch eine mathematische Prozedur (Chromatogramm-Simulation) von der Copolymerfraktion separiert werden (siehe Abbildung 9.5). Insgesamt bilden der Simulation zufolge 9,1 mol-% aller Polymerketten das PMMA-Homopolymer. Neben dem Hauptpeak bei 26,2 Minuten ist eine PI-Homopolymer-Fraktion bei 29,8 Minuten zu erkennen. Die über den gesamten Elutionsbereich erhaltene mittlere Zusammensetzung der Probe wird zu 1,6 mol-% DPE, 44,5 mol-% PI und 53,9 mol-% PMMA berechnet.

Probe IM-K4 weist eine bimodale Verteilung auf; die Copolymer-Fraktion erreicht ihr Maximum bei 24,9 Minuten, die PI-Homopolymer-Fraktion bei 29,8 Minuten. Für die Probe ergibt sich insgesamt eine mittlere Zusammensetzung von 1,2 mol-% DPE, 33,4 mol-% PI und 65,4 mol-% PMMA.

Die mittleren Zusammensetzungen der Proben (gemittelt über die vollständigen Elutionsbereiche) stimmen mit den Ergebnissen aus $^1\text{H-NMR}$ und SEC-NMR (siehe Tabelle 6.2 in Kapitel 6) gut überein.

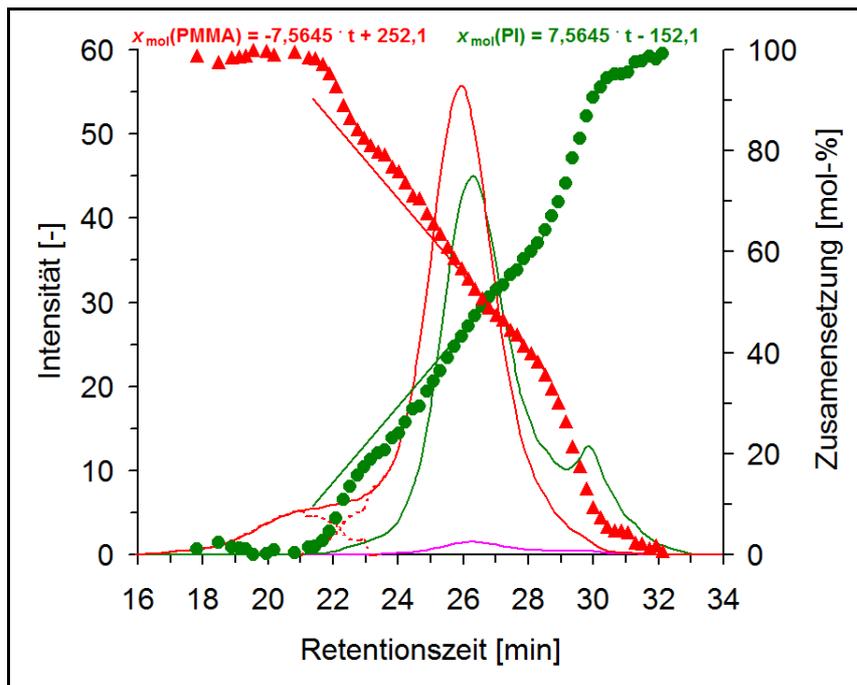


Abbildung 9.5. Simulationsanalyse für Probe IM-K3; — = DPE-Chromaogramm, — = PI-Chromatogramm, — = gemessenes PMMA-Chromatogramm, ... = simulierte PMMA-Chromatogramme, • = mol-% PI, ▲ = mol-% PMMA, —/— (linear) = Extrapolation der Zusammensetzung.

9.2.2 Molmassenbestimmung

a) Relativ-Methode

Durch die PMMA-Kalibrierung (siehe Abschnitt 9.1.4) konnten aus den PMMA-Chromatogrammen die Molmassen an den Elutionsmaxima M_p und mittleren Molmassen M_n und M_w für die PMMA-Blöcke berechnet werden (Tabelle 9.2). Mithilfe der PMMA-Kalibrierkurve und der Zusammensetzungs-Verteilungen (siehe Abbildung 9.4) wurden indirekt auch Molmassen für die PI-Blöcke und die Copolymere ermittelt. Die hierbei verwendete Prozedur ist in Abschnitt 5.2.2a beschrieben.

Tabelle 9.2. Mit der Relativ-Methode bestimmte mittlere Molmassen und Polydispersitäten (PDi).

Probe	PMMA-Block		PI-Block		Copolymer	
	$M_n / M_w / M_p$ [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	PDi	$M_n / M_w / M_p$ [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	PDi	$M_n / M_w / M_p$ [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	PDi
IM-K1	0,44 / 0,84 / 0,67	1,90	1,10 / 1,24 / 1,14	1,13	1,73 / 2,07 / 1,84	1,19
IM-K2	1,22 / 3,12 / 2,21	2,55	1,07 / 1,29 / 1,49	1,21	2,48 / 3,87 / 3,85	1,56
IM-K3	2,05 / 10,81 / 3,22	5,28	1,09 / 1,34 / 1,47	1,23	3,29 / 8,90 / 4,50	2,70
IM-K4	3,75 / 7,36 / 6,44	1,96	1,23 / 1,53 / 1,69	1,24	5,12 / 8,36 / 8,34	1,63

Die M_p -Werte der PMMA-Blöcke werden durch die Kalibrierung realistisch wiedergegeben, wie auch der Vergleich mit den Ergebnissen der onflow SEC-NMR-Messungen (siehe Tabelle 6.3 in Kapitel 6) bestätigt. Für die indirekt bestimmten M_p -Ergebnisse der PI-Blöcke und die Copolymere müssen hingegen Abweichungen in Kauf genommen werden (s. u.). Generell können hohe Polydispersitäten bei den Proben beobachtet werden. Aus den onflow SEC-NMR-Messungen (Kapitel 6) ist allerdings bekannt, dass die Proben deutlich engere Molmassenverteilungen aufweisen. Derartige Diskrepanzen wurden bereits bei der Charakterisierung von Probe IM-4 (siehe Kapitel 5.2.2a) und bei PI(3,4)-dominierten Polyisoprenen (siehe Kapitel 8) festgestellt und sind chromatographisch bedingt: Da für die PI-Blöcke der Copolymere kritische Bedingungen vorherrschen, sind diese bestrebt, zur späteren kritischen Retentionszeit zu eluieren, und verursachen dadurch in dieser Zeitrichtung eine Verbreiterung aller zu den Copolymeren gehörenden Chromatogramme. Durch den Bezug zur PMMA-Kalibrierungskurve, die mit Homopolymeren bestimmt wurde und diesem Effekt daher nicht unterliegt, fließen letztlich unrealistische Anteile kleiner Molmassen in die Berechnung von M_n und M_w ein.

Die Tendenz zur kritischen Elution der PI-Blöcke äußert sich neben der Peakform auch deutlich durch die stark zunehmenden PI-Anteile mit zunehmender Retentionszeit (siehe Abbildung 9.4). Da die Proben zudem kurze Polymerketten aufweisen, existieren nur geringe Retentionszeit-Unterschiede zwischen der SEC-Elution des PMMA-Blocks und der kritischen Zeit des PI. Diese beiden Aspekte beeinträchtigen die indirekte Bestimmung der Molmassen des PI-Blocks, sodass zu kleine M_p -, M_n - und M_w -Werte erhalten werden (siehe Tabelle 9.2). Mit größer werdendem Zeitabstand der Copolymer-Elution zum kritischen Punkt (durch den größeren in SEC-Elution befindlichen PMMA-Block) verringert sich der Einfluss der genannten Aspekte und die mittleren Molmassen der PI-Blöcke steigen von Probe IM-K1 bis Probe IM-K4 an. Aus den SEC-NMR-Messungen (siehe Kapitel 6) ist bekannt, dass der PI-Block eine Molmasse von etwa $2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ aufweisen sollte. Der zu kleine PI-Block resultiert folglich ebenfalls in zu geringen Copolymer-Molmassen verglichen mit SEC-NMR (siehe Tabelle 6.4 in Kapitel 6).

Für Probe IM-K3 wurde die *relative* Molmassenbestimmung im Anschluss an die mathematische Abtrennung des hochmolekularen PMMA-Anteils (siehe Abschnitt 9.2.1) erneut durchgeführt. Dabei ergaben sich die Molmassen des PMMA-Blocks zu $M_n = 1,90 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $M_w = 4,96 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Abtrennung des PMMA resultiert somit in

einem deutlich verringerten M_w -Wert verglichen mit dem ohne Simulation berechneten (siehe Tabelle 9.2).

Die *Relativ*-Methode zur Bestimmung von Molmassen mittels LCCC-SEC-NMR für die vorliegenden Proben unterliegt insgesamt einer deutlichen Einschränkung. Diese ist durch den diskutierten chromatographischen Effekt durch gleichzeitig aktive SEC- und LCCC-Modi für die Copolymere gegeben, der eine deutliche Verringerung insbesondere von M_n zur Folge hat. Allgemeiner formuliert wird die Elution des Blocks im SEC-Modus durch den kritisch eluierenden Block signifikant beeinflusst, weshalb letzterer nicht als völlig chromatographisch unsichtbar gelten kann.

b) Absolut-Methode und Vergleich zur Relativ-Methode

Mit dem bereits für die SEC-NMR-Analytik der vorliegenden Proben vorgestellten Verfahren (siehe Kapitel 6.2.2b) konnten auch mit den vorliegenden LCCC-SEC-NMR-Messdaten *absolute* Molmassenbestimmungen durchgeführt werden, indem das DPE-Chromatogramm als Referenz zur Blocklängenbestimmung diente. Die berechneten Blocklängenverteilungen sind in Abbildung 9.6 dargestellt.

Bei allen Proben nimmt die Länge des PMMA-Blocks mit steigender Retentionszeit ab. Dies entspricht den Erwartungen aufgrund der SEC-Elution. Durch die Coelution von Copolymer- und PI-Homopolymerfraktionen kann die Anzahl der Isopren-Einheiten in Richtung zur kritischen Retentionszeit zunehmen. Dies ist für die Proben IM-K2 und IM-K3 angedeutet. Da PI-Homopolymere jedoch keine DPE-Einheiten besitzen, werden durch die Referenzierung auf die zum coeludierenden Copolymer gehörenden DPE-Einheiten unrealistisch lange PI-Ketten berechnet. Aus diesem Grunde sollten Kettenlängen für Retentionszeit-Bereiche, in denen hauptsächlich Homopolymerfraktionen eluieren, nicht mehr berechnet werden.

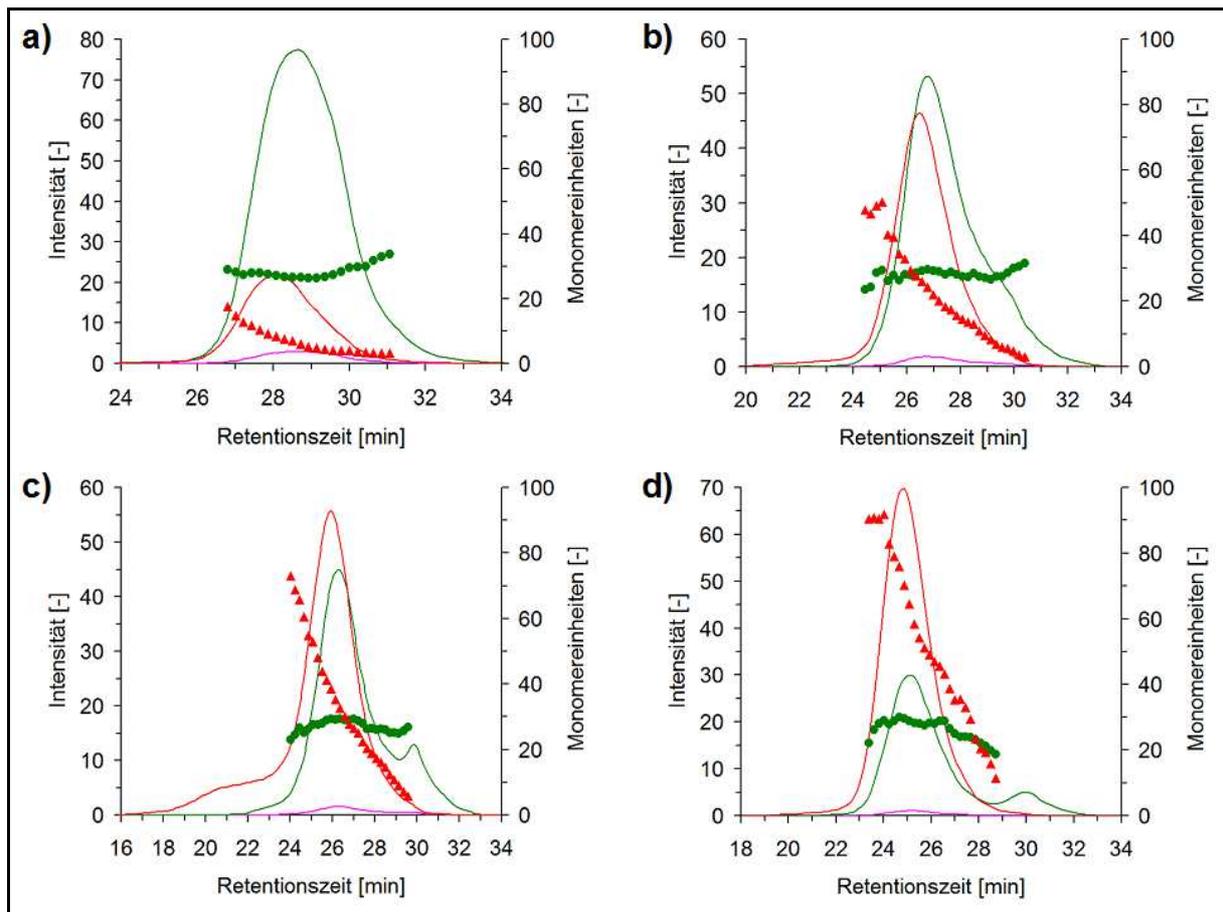


Abbildung 9.6. Chromatogramme und Blocklängen für die Proben a) IM-K1, b) IM-K2, c) IM-K3 und d) IM-K4; — = DPE-Chromaogramm, — = PI-Chromatogramm, — = PMMA-Chromatogramm, ● = Anzahl der Isopren-Einheiten, ▲ = Anzahl der MMA-Einheiten.

Die berechneten Blocklängenverteilungen dienen anschließend zur Berechnung der Molmassen der Blöcke und Copolymere. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.3 aufgelistet. Für den PI-Block werden dabei übereinstimmend Molmassen um etwa $2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhalten, was aufgrund der Beschaffenheit der Proben erwartungsgemäß ist. Die Molmassen der PMMA-Blöcke nehmen von Probe IM-K1 bis IM-K4 zu.

Tabelle 9.3. Mit der *Absolut*-Methode bestimmte mittlere Molmassen und Polydispersitäten (PDi).

Probe	PMMA-Block		PI-Block		Copolymer	
	$M_n / M_w / M_p$ [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	PDi	$M_n / M_w / M_p$ [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	PDi	$M_n / M_w / M_p$ [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	PDi
IM-K1	0,70 / 0,90 / 0,60	1,29	1,89 / 1,91 / 1,80	1,01	2,77 / 2,83 / 2,59	1,02
IM-K2	2,08 / 2,67 / 2,43	1,28	1,95 / 1,97 / 2,02	1,01	4,21 / 4,50 / 4,63	1,07
IM-K3	3,05 / 4,22 / 3,27	1,38	1,94 / 1,98 / 2,00	1,02	5,18 / 5,86 / 5,45	1,13
IM-K4	5,44 / 6,68 / 5,84	1,23	1,89 / 1,96 / 1,92	1,04	7,46 / 8,44 / 7,94	1,13

Die mit der *Absolut*-Methode ermittelten Molmassen zeigen geringe Polydispersitäten. Der chromatographische Effekt, der in der *relativen* Molmassenbestimmung zu sehr breiten Molmassenverteilungen führt (siehe Abschnitt 9.2.2a), spielt in der *Absolut*-Methode also offensichtlich keine Rolle. Dies kann damit begründet werden, dass hier die Signale der DPE-Einheit den Bezug für die Molmassenbestimmung darstellen (interne Referenz) und nicht eine mit Homopolymeren bestimmte Kalibrierungskurve (externe Referenz). Weiterhin ermöglicht die *Absolut*-Methode die direkte Bestimmung der Molmassen für beide Blöcke, auch wenn einer der beiden kritische Bedingungen erfährt.

Eine weitere wichtige Feststellung kann getroffen werden: Die in Tabelle 9.3 präsentierten Werte passen sehr gut zu den *absolut* bestimmten Block- und Copolymer-Molmassen, die aus den SEC-NMR-Messungen berechnet wurden (siehe Tabellen 6.3 und 6.4 in Kapitel 6). Das bedeutet, dass die Molmassenbestimmung mit der *Absolut*-Methode unabhängig davon ist, ob die chromatographische Trennung mittels SEC oder LCCC-SEC erfolgt. Daraus ergibt sich außerdem, dass die Verwendung von Chromatographie unter kritischen Bedingungen zur gezielten Charakterisierung eines Blocks nicht notwendig ist, wenn die *Absolut*-Methode genutzt werden kann. In diesem Fall ist es hinreichend, SEC einzusetzen, was experimentell bedeutend einfacher ist. Liegt allerdings der Fall vor, dass eine Block-Copolymer-Probe eine signifikante Homopolymerfraktion enthält, so ist LCCC zu deren Abtrennung dennoch sinnvoll.

Die SEC-NMR- und LCCC-SEC-NMR-Resultate implizieren insgesamt, dass die *absolute* Molmassenbestimmung sowohl unempfindlich ist gegenüber Effekten, die zur Peakverbreiterung führen (wie z. B. die Geometrie der Flusszelle oder gegenläufige chromatographische Trends), als auch gegenüber Copolymer-internen Wechselwirkungen, die sich auf dessen hydrodynamisches Volumen und damit letztlich auf die SEC-Retentionszeit auswirken (siehe hierzu Kapitel 6.2). Diese Unempfindlichkeiten sind wiederum in der Tatsache zu begründen, dass die Referenz zur Molmassenbestimmung intern (DPE-Signale) und nicht extern (Kalibrierungen) ist.

Die getroffenen Schlussfolgerungen treffen auf die untersuchten kurzen PI-*b*-PMMA Copolymere zu. Es stellt sich jedoch die Frage, ob diese auch einen generellen Charakter haben. Um dies zu verifizieren, müssten auch andere Copolymersysteme durch gleichartige Messungen wie in diesem Kapitel und Kapitel 6 beschrieben untersucht werden. In allen Fällen wäre dafür erforderlich, dass eine definierte End- oder Brückengruppe über den Retentionszeitverlauf detektiert werden könnte. Dies kann mittels NMR-Spektroskopie im

Gegensatz zu anderen in der HPLC verwendeten Detektoren immerhin für kleine Copolymere erreicht werden.

9.3 Chromatogramm-Quantifizierung mittels ERETIC™

9.3.1 Messtechnische Grundlagen

In diesem Abschnitt soll beschrieben werden, wie die größenlosen Intensitätswerte der LCCC-SEC-NMR-Chromatogramme in größenbezogene Kurven umgerechnet werden können. Dabei soll die Intensitätsachse durch eine Stoffmengen- oder eine Massenachse ersetzt werden. Dieser Quantifizierung liegt die ERETIC™-Methode zugrunde (siehe Kapitel 2.2.4).

Um das künstliche ERETIC™-Signal zu generieren, muss das Spektrometer über einen während der eigentlichen Messung unbenutzten Kanal und eine unbenutzte Spule verfügen. Die für die LCCC-SEC-NMR-Messungen genutzte WET-Pulssequenz benötigt zwei Kanäle für die ¹H- und ¹³C-Pulse sowie den Gradientenkanal. Das verwendete Spektrometer verfügte jedoch zusätzlich über einen weiteren Kanal, der mit der ¹⁵N-Spule des Flussprobenkopfes verbunden war (siehe Experimenteller Teil, Kapitel 10.1). Über diesen Weg konnte das ERETIC™-Referenzsignal erzeugt und in die onflow-Spektren integriert werden.

Für die mit dem Referenzsignal versehenen onflow LCCC-SEC-NMR-Messungen wurden die gleichen Aufnahmeparameter (Aufnahmezeit, Wartezeit, Scanzahl) verwendet wie in den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels (siehe Experimenteller Teil, Kapitel 10.1). Die Frequenz des ERETIC-Signals wurde so gewählt, dass dieses bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -1$ ppm erschien.

9.3.2 Kalibrierung des ERETIC™-Signals

Um dem ERETIC™-Signal eine feststehende Quantität zu geben, wurde es gegen Toluol als Referenzstandard mit einer Konzentration von $c_{\text{Toluol}} = 5,28 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ kalibriert. Die Kalibrierung erfolgte dabei im onflow-Modus mit den gleichen Parametern wie die eigentlichen Messungen, allerdings ohne das Säulensystem. Das durch den Probenkopf gepumpte Toluol erfuhr somit keine chromatographische Trennung. Der Toluol-Peak eluierte

im Wesentlichen durch das Injektionsvolumen ($V_{\text{inj}} = 0,1 \text{ mL}$) und das Flusszellenvolumen bedingt über einen Zeitraum von $t_e = 2,54 \text{ Minuten}$, was bei der Fließgeschwindigkeit von $F = 0,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ einem Elutionsvolumen von $V_e = 0,762 \text{ mL}$ entsprach.

Für die korrekte Kalibrierung des ERETIC™-Signals mit Toluol mussten folgende Aspekte bedacht werden:

I) Aus den angegebenen Daten war bekannt, dass insgesamt $m_{\text{Toluol}} = 0,528 \text{ mg}$ detektiert wurden, was einer Stoffmenge von $n_{\text{Toluol}} = 5,730 \mu\text{mol}$ entsprach. Nicht bekannt war dagegen, welche Menge Toluol an einer bestimmten Stelle des Elutionspeaks gemessen wurde. Aus diesem Grund wurden die Intensitäten aller den Peak bildenden Datenpunkte aufsummiert. Hierfür wurden die Aromatensignale verwendet. Die technisch bedingte Peakverbreiterung wurde somit aufgehoben.

II) Es musste berücksichtigt werden, dass die Aromatensignale des Toluols durch die kurze Pulswiederholungszeit nicht quantitativ gemessen wurden. Zur Korrektur des Relaxationsfehlers wurde der Korrekturfaktor experimentell ermittelt zu $f = 4,13$. Somit konnte aus der unter I) berechneten Intensitätssumme der zugehörige quantitative Wert berechnet werden.

III) Da das Aromatensignal durch fünf Protonen hervorgerufen wurde, musste der quantitative Intensitätswert aus II) noch auf ein Proton normiert werden. Die hiernach erhaltene Gesamtintensität konnte dann direkt mit der injizierten Toluol-Menge in Verbindung gebracht werden: $I_{\text{Toluol}} \sim n_{\text{Toluol}}$.

IV). Die in I) – III) dargelegten Schritte zur Prozessierung des Toluol-Signals waren für das ERETIC™-Signal hinfällig, da dieses künstlich erzeugt wurde und weder eine Peakverbreiterung noch einen Relaxationsfehler erfuhr. Das Signal wies stattdessen in allen onflow-Spektren eine gleichbleibende Intensität I_E auf.

Aus den erhaltenen Daten konnte anschließend berechnet werden, welcher Stoffmenge n_E das ERETIC™-Signal entsprach:

$$n_E = n_{\text{Toluol}} \cdot \frac{I_E}{I_{\text{Toluol}}} \quad (9.1)$$

Die für die beschriebene Kalibrierung notwendige Messung wurde viermal durchgeführt. Aus den ermittelten Intensitäten wurden Mittelwerte $I_E = 990$ und $I_{\text{Toluol}} = 5671$ berechnet. Das Einsetzen der Mittelwerte und n_{Toluol} in Gleichung 9.1 ergab $n_E = 1,001 \mu\text{mol}$. Dieser Wert stellte die Referenz für die weiteren Messungen dar.

9.3.3 Anwendung von ERETIC™ auf LCCC-SEC-NMR

Die vier kurzkettigen PI-*b*-PMMA-Copolymere wurden erneut eingewogen (siehe Tabelle 9.4), in 1 mL Dioxan gelöst und mittels LCCC-SEC-NMR gemessen (Injektionsvolumen: 0,1 mL). Zur zusätzlichen Kontrolle wurde jeder Probe eine bekannte Menge Toluol hinzugefügt. Das kalibrierte ERETIC™-Signal wurde bei $\delta = -1$ ppm in die onflow-Spektren implementiert.

Aus den nach der Prozessierung erhaltenen PI-, PMMA- und DPE-Chromatogrammen $I_{\text{DPE/PMMA},t}$ konnten mittels Gleichung 9.2 durch die ERETIC™-Referenzierung stoffmengenbezogene Kurven $n_{\text{DPE/PMMA},t}$ berechnet werden. Die erhaltenen Stoffmengen beziehen sich dabei nicht auf die Polymerketten, sondern auf die in den Ketten enthaltenen Monomereinheiten.

$$n_{\text{DPE/PMMA},t} = n_{\text{E}} \cdot \frac{I_{\text{DPE/PMMA},t}}{I_{\text{E}}} \quad (9.2)$$

Durch Einbeziehung der Monomermolmassen wurden anschließend die Mengen-Chromatogramme in massenbezogene Verläufe umgerechnet. Abbildung 9.7 zeigt die erhaltenen Kurven.

Durch Aufsummierung aller Stoffmengen bzw. Massen über den Retentionszeitverlauf und über alle Spezies wurden Gesamtmengen und -massen gebildet. Auf diese Weise konnten aus den Messungen Rückschlüsse auf die Einwaagen gezogen werden. Da die Einwaagen bekannt waren, konnte die Präzision der Anwendung von ERETIC™ auf LCCC-SEC-NMR bewertet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.4 wiedergegeben.

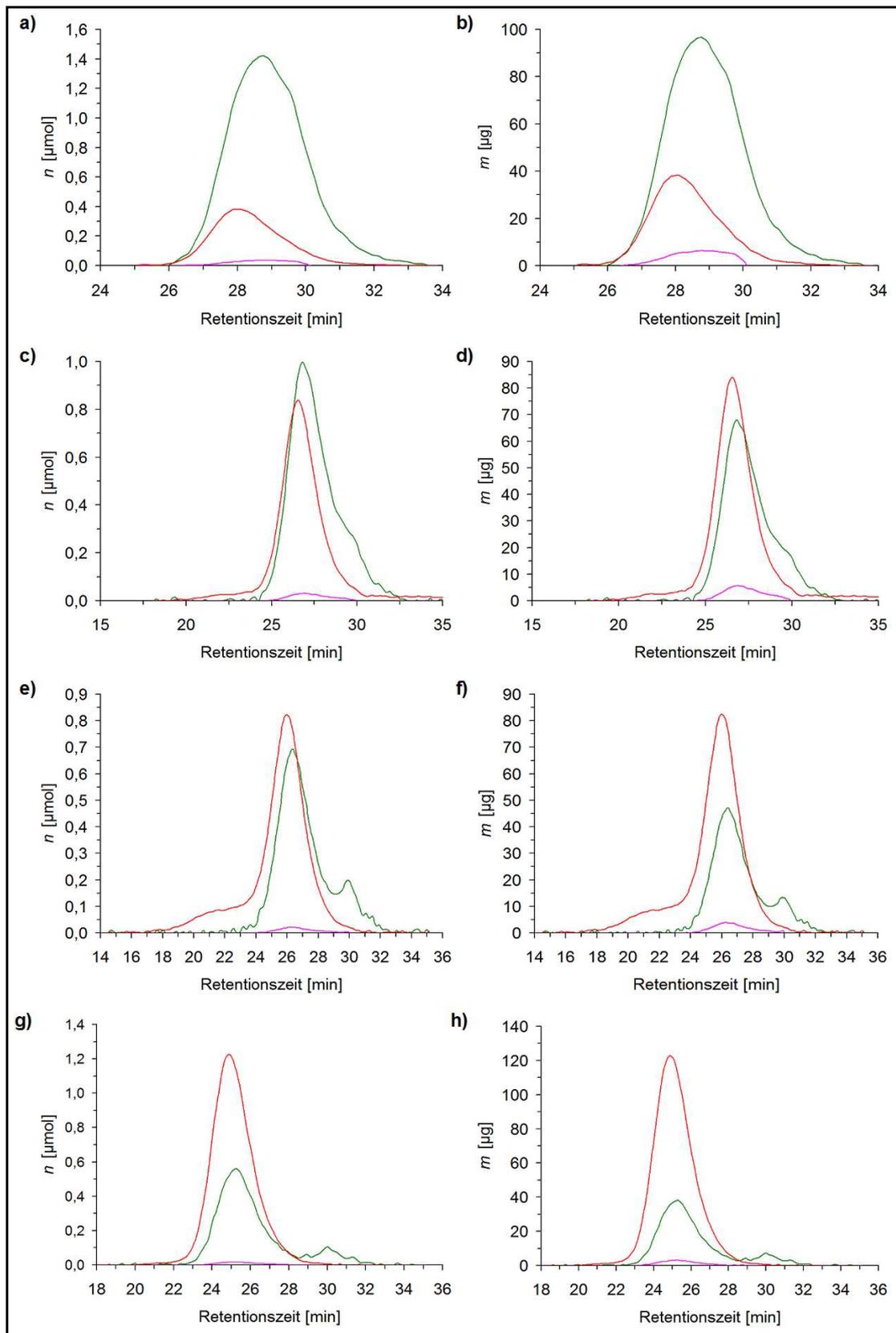


Abbildung 9.7. Stoffmengen- (a,c,e,g) und massenbezogene (b,d,f,h) LCCC-SEC-NMR-Chromatogramme für die Proben 1 (a,b), 2 (c,d), 3 (e,f) und 4 (g,h); — = DPE-Chromaogramm, — = PI-Chromatogramm, — = PMMA-Chromatogramm.

Tabelle 9.4. Injizierte Gesamtmengen und –massen im Vergleich zur Einwaage.

Probe	Einwaage-Ergebnisse		LCCC-SEC-NMR-Ergebnisse		
	$m_{\text{Copolymer}}$ [mg]	m_{Toluol} [mg]	$n_{\text{Copolymer}}$ [μmol]	$m_{\text{Copolymer}}$ [mg]	m_{Toluol} [mg]
IM-K1	1,41	0,52	23,18	1,75	0,59
IM-K2	1,51	0,50	25,14	2,10	0,56
IM-K3	1,46	0,50	22,68	1,95	0,56
IM-K4	1,50	0,53	22,15	1,98	0,54

Die Daten in Tabelle 9.4 zeigen, dass für die LCCC-SEC-NMR-Messungen mit der ERETIC™-Methode zwar Ergebnisse in der richtigen Größenordnung erhalten werden, aber sowohl für die Copolymere als auch für Toluol werden im Vergleich zur Einwaage zu große Substanzmengen bestimmt. Daher kann auf einen systematischen Fehler geschlossen werden. Dieser konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht evaluiert werden.

Möglicherweise ist die Abweichung auf die Kalibrierung zurückzuführen. Diese erfolgte auf Basis der Aromatensignale von Toluol, die im Vergleich zu Polymeren eine langsame T_1 -Relaxation zeigen und deren Signale daher mit einem großen Korrekturfaktor prozessiert werden mussten. Eine fehlerbehaftete Bestimmung dieses Korrekturfaktors könnte die Kalibrierung beeinflusst haben. Problematisch bei der Bestimmung des Korrekturfaktors im Vergleich zu den normalen Messbedingungen war die Temperierung. Für die kritischen Bedingungen bei den LCCC-SEC-NMR-Messungen wurden die Säulen auf $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert. Die Substanzen durchflossen in der mobilen Phase das temperierte Säulensystem für eine gegebene Zeit. Für die Korrekturmessungen konnte jedoch nicht mit einem Säulensystem gearbeitet werden (siehe Kapitel 3) und die mobile Phase wurde nicht über den gleichen Zeitraum temperiert. Beim Erreichen der NMR-Flusszelle hatte die mobile Phase daher nicht notwendiger Weise die gleiche Temperatur wie nach dem Durchfließen des Säulensystems. Da die T_1 -Relaxation temperaturabhängig ist, könnten daraus in Bezug auf die onflow-Messungen fehlerbehaftete Korrekturfaktoren erhalten worden sein. Um diese Möglichkeit zu untersuchen, muss die Temperierung der mobilen Phase für die Bestimmung des Relaxationsfehlers optimiert werden.

Trotz des diskutierten Fehlers erlauben die Ergebnisse Aussagen über die Größenordnung der detektierten Mengen in den onflow-Spektren. So wird deutlich, dass bereits Substanzmengen in der Größenordnung von 10^{-8} mol bis 10^{-7} mol pro onflow-Spektrum hinreichend für die Abbildung eines Chromatogramms sind. Das entspricht 10^{-6} g bis 10^{-5} g Substanzmasse. Bei den gegebenen Messbedingungen wurde pro Spektrum ein Elutionsvolumen von $V_e = 64,1\text{ }\mu\text{L}$ untersucht, was annähernd dem aktiven Flusszellenvolumen entsprach. Daher können die

gegebenen Größenordnungen anstatt auf die onflow-Spektren auch auf die Flusszelle bezogen werden.

Im Falle einer präzisen ERETIC™-Quantifizierung der LCCC-SEC-NMR-Daten für die gegebenen Copolymere besteht zudem die direkte Möglichkeit, die Zahl der Copolymerketten zu bestimmen: Da jede Copolymerkette eine DPE-Einheit enthält, entsprechen die Stoffmengen-Chromatogramme von DPE folglich den Stoffmengen-Chromatogrammen der Copolymerketten.

9.4 Fazit von Kapitel 9

Vier kurze PI-*b*-PMMA-Copolymere wurden mittels LCCC-SEC-NMR untersucht. Die Bedingungen wurden dabei so eingestellt, dass PI kritisch und PMMA im SEC-Modus eluierte. Mit PMMA-Homopolymeren war es möglich, eine Kalibrierungskurve zu erhalten, um die Molmassen der PMMA-Blöcke mit der *Relativ*-Methode zu bestimmen. Für die PI-Blöcke und die Copolymere konnte dies indirekt erreicht werden, da durch die NMR-Detektion die Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Retentionszeit zugänglich waren. Durch die Sichtbarkeit der NMR-Signale der verbrückenden Diphenylethylen-Einheiten (DPE) war es zudem möglich, die Molmassen mit der *Absolut*-Methode zu berechnen. Die DPE-Chromatogramme ermöglichten die direkte Bestimmung von PI- und PMMA-Blocklängen und folglich von M_p , M_n und M_w für alle Blöcke und Copolymere.

Dabei stellte sich heraus, dass die Molmassen (insbesondere M_n) durch die *Relativ*-Methode chromatographisch bedingt zu klein bestimmt wurden und dass den Copolymeren unrealistisch hohe Polydispersitäten zugerechnet wurden. Dies zeigte sich durch den Vergleich mit onflow SEC-NMR-Resultaten. Damit wurde nachgewiesen, dass die unter kritischen Bedingungen eluierenden PI-Blöcke die Peakformen und die SEC-Retentionszeiten der PMMA-Blöcke signifikant beeinflussen und nicht als völlig chromatographisch unsichtbar bezeichnet werden können.

Die *Absolut*-Methode zeigte sich gegenüber dem genannten chromatographischen Effekt unempfindlich und lieferte realistische Molmassen und kleine Polydispersitäten. Ferner ergaben sich sehr gute Übereinstimmungen der *absolut* bestimmten Molmassen aus den LCCC-SEC-NMR- und SEC-NMR-Messungen. Die Molmassenbestimmung über die interne Referenz der DPE-Signale erschien damit auch unabhängig davon, ob die SEC-Trennung allein oder mit LCCC verbunden erfolgte. Aus den Messergebnissen von SEC-NMR und

LCCC-SEC-NMR konnte weiterhin gefolgert werden, dass Effekte, die Einflüsse auf die Peakformen oder die Retentionszeiten ausüben, für die *Absolut*-Methode keine Rolle spielen. Dies liegt insbesondere daran, dass diese ohne Kalibrierungskurven auskommt, welche nicht zwangsläufig den gleichen Effekten unterliegen wie die Proben.

Für die vorliegenden Proben ergibt sich somit das Fazit, dass die Molmassenbestimmung auf *absolutem* Wege der *Relativ*-Methode vorzuziehen ist. Die Verwendung der internen Referenz erwies sich als unempfindlich insbesondere gegenüber dem signifikanten Einfluss des im kritischen Modus befindlichen PI-Blocks auf die SEC-Elution des PMMA-Blocks.

Die für die PI-*b*-PMMA-Copolymere festgestellten Vorzüge der *Absolut*-Methode sind möglicherweise auch generell gültig. Die Charakterisierung anderer Copolymersysteme mittels LCCC-SEC-NMR und SEC-NMR ist nötig, um dies zu bestätigen. In diesem Fall wären die Ergebnisse der *Absolut*-Methode zur Molmassenbestimmung generell vertrauenswürdiger als die der üblichen *Relativ*-Methode. Die Notwendigkeit, dafür die End- oder Brückengruppen detektieren zu können, ist mit in der Chromatographie üblichen Detektoren nicht erfüllbar. Die NMR-Spektroskopie ermöglicht dies jedoch, solange die Referenzsignale mit hinreichenden Signal-zu-Rauschen-Verhältnissen über den chromatographischen Zeitverlauf sichtbar sind.

In Bezug auf die ERETIC™-Implementierung in die LCCC-SEC-NMR-Messungen kann festgehalten werden, dass die Intensitätsachsen der Chromatogramme sowohl in Stoffmengen- als auch in Massenachsen umgerechnet werden konnten. Insofern wird eine absolute Quantifizierung der Copolymere und ihrer Blöcke über den Retentionsvolumen-Verlauf ermöglicht. Allerdings wurde für die LCCC-SEC-NMR-Ergebnisse durch Vergleich mit den Einwaagen eine Abweichung in Richtung höherer Substanzmengen festgestellt. Die Evaluation dieses Fehlers war im Zeitrahmen dieser Arbeit nicht möglich; allerdings wurde diskutiert, dass die Ursache für die beobachteten Abweichungen in der Kalibrierung des ERETIC™-Signals zu finden sein könnte. Trotz der Abweichung wurden die Resultate in der richtigen Größenordnung erhalten. Daher war es möglich, eine Aussage über die Größenordnung der in den LCCC-SEC-NMR-Spektren tatsächlich detektierten Substanzmengen und -massen zu treffen. Es wurde festgehalten, dass zur Darstellung von onflow LCCC-SEC-NMR-Chromatogrammen bereits Substanzmengen in der Größenordnung von 10^{-8} mol bis 10^{-7} mol bzw. 10^{-6} g bis 10^{-5} g pro onflow-Spektrum hinreichend sind.

DURCHFÜHRUNG

10 Experimenteller Teil

10.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Messungen wurden an einem Bruker Avance DRX 500-Spektrometer durchgeführt (Bruker BioSpin GmbH, Rheinstetten, Deutschland). Die Resonanzfrequenz für ^1H lag bei 500,13 MHz, die für ^2H bei 76,77 MHz und die für ^{13}C bei 125,76 MHz.

Für ^1H -NMR- und ^2H -NMR-Untersuchungen im NMR-Röhrchen wurde ein inverser 5 mm Triple-Resonanz-Probenkopf TXI (H,C/N) mit z-Gradienten verwendet.

Für die Kopplungen mit der Chromatographie wurde ein inverser 3 mm Triple-Resonanz-Flussprobenkopf TXI (H,C/N) mit z-Gradienten und einer Flusszelle (aktives Volumen: 60 μL) verwendet. Zur Unterdrückung von Lösungsmittelsignalen wurde die WET-Sequenz verwendet^[35].

Die Steuerung des NMR-Spektrometers und die Prozessierung der aufgenommenen Spektren erfolgte mit der Software TopSpin 1.3 (Bruker BioSpin GmbH).

Für die Auswertung der Datensätze wurde das Programm Matlab® R2008b (The MathWorks, Inc.) verwendet.

Die verwendeten Parameter für Messungen im NMR-Röhrchen sind in Tabelle 10.1 aufgeführt. Tabelle 10.2 enthält die Daten für SEC-NMR und LCCC-NMR-Messungen.

Tabelle 10.1. Parameter für Messungen im NMR-Röhrchen.

Kapitel	Detektion	90°Puls (<i>p</i>) [μs]	Scanzahl (<i>ns</i>) [-]	Spektralbereich (<i>sw</i>) [ppm]	Aufnahmezeit (<i>at</i>) [s]	Wartezeit (<i>dt</i>) [s]
3	^1H	9	64	10,0	1,64	9
4	^1H	9	64	10,0	1,64	9
5	^1H	9	64	10,0	1,64	10
6	^1H	9,6	128	25,1	2,60	15
7	^1H	9	64	10,0	1,64	9
7	^2H	300	512	17,7	0,38	0,02
8	^1H	9	128	12,0	1,36	10

Tabelle 10.2. Parameter für SEC-NMR und LCCC-NMR-Messungen.

Kapitel	Methodik	$p(90^\circ)$ [μs]	$ns^{[a]}$ [-]	sw [ppm]	at [s]	dt [s]
3	^1H , onflow	7,55	16	8	0,38	variabel
4	^1H , onflow, SEC	7,00	16	9,5	0,32	0,29
5	^1H , onflow, SEC	7,15	16	8,5	0,36	0,22
5	^1H , onflow, LCCC	7,5	16	12,0	0,68	0
6	^1H , onflow, SEC	7,4	8	16,0	0,51	0,10
7	^1H , onflow, SEC	7,4	16	10,0	0,61	0
7	^1H , stop flow, SEC	7,4	64	16,0	1,02	8,98
7	^2H , onflow, SEC	300	72	15,0	0,22	0,08
7	^2H , stop flow, SEC	300	8000	16,0	0,21	0,09
8	^1H , onflow, SEC	7,7	8	12,0	0,68	0
8	^1H , onflow, LCCC	7,7	8	12,0	0,68	0
9	^1H , onflow, LCCC	7,5	16	12,0	0,68	0

[a] Die angegebene Scanzahl gilt pro Inkrement bzw. Fraktion.

10.2 Chromatographie

Für die chromatographischen Untersuchungen stand eine Anlage der Firma Agilent Technologies GmbH (Böblingen, Deutschland) zur Verfügung. Im einzelnen bestand diese aus einem Degasser (1100er Serie, Typ G1322 A), einer quaternären Pumpe (1100er Serie, Typ G1311A), einem Autosampler (1200er Serie, Typ G1329A), einem Säulenofen (1200er Serie, Typ G1316A), einem VWD-Detektor (1100er Serie, Typ G1314A) und einem ELSD-Detektor (1200er Serie, Typ G4218A).

Als Schnittstelle zwischen der HPLC-Anlage und dem NMR-Spektrometer fungierte ein BSFU-O/BPSU-36-System der Firma Bruker (BSFU-O: Bruker stop flow unit with oven; BPSU-36: Bruker peak sampling unit with 36 loops).

Das Agilent-HPLC-System und die Bruker-Schnittstelle wurden mit der Software HyStar 3.2 gesteuert (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Deutschland).

Die SEC-RI-Messungen (siehe Kapitel 5 und 8) wurden mit einer Viskotek GPCmax VE-2001 (Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Deutschland) durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel sind in anderen Abschnitten des Experimentellen Teils und in den entsprechenden Kapiteln im Ergebnis- und Diskussionsteil dieser Arbeit angegeben. Tabelle 10.3 führt die verwendeten Flussraten und Probenkonzentrationen auf.

Tabelle 10.3. In den Untersuchungen verwendete Flussraten und Probenkonzentrationen.

Kapitel	Methodik	Flussrate [mL · min ⁻¹]	Probenkonzentrationen [mg · mL ⁻¹]	Injektionsvolumen [mL]
3	flow NMR	variiert	0,2	-
4	SEC-NMR	0,8	2,7	0,1
5	SEC-RI	1,0	2,7	0,1
5	SEC-NMR	0,8	2,7	0,1
5	LCCC-NMR	0,3	14	0,1
6	SEC-NMR	0,8	7,3	0,1
7	SEC- ¹ H/NMR	0,8	2,7	0,1
7	SEC- ² H/NMR	0,5	10	0,1
8	SEC-RI	1,0	2,7	0,1
8	SEC-NMR	0,8	2,7	0,1
8	LCCC-NMR	0,5	5	0,1
9	LCCC-NMR	0,3	14	0,1

10.3 Säulen für die Chromatographie

10.3.1 SEC-Säulen

Für die SEC-Trennungen standen folgende Säulen zur Verfügung (Hersteller: PSS GmbH, Mainz, Deutschland):

- Vorsäule zum Schutz der analytischen SEC-Säulen, Innendurchmesser: 8 mm, Länge: 5 cm;
- SDV (stationäre Phase: modifiziertes Styrol-Divinylbenzol-Copolymer-Netzwerk), Partikelgröße: 5 µm, Porengröße: 100 Å, Innendurchmesser: 8 mm, Länge: 30 cm;
- SDV, Partikelgröße: 5 µm, Porengröße: 1000 Å, Innendurchmesser: 8 mm, Länge: 30 cm;
- SDV, Partikelgröße: 5 µm, Porengröße: 100000 Å, Innendurchmesser: 8 mm, Länge: 30 cm.

Die Säulenkombinationen in den verschiedenen in dieser Arbeit vorgestellten SEC-RI- und SEC-NMR-Untersuchungen waren: Kapitel 3: a, c, d; Kapitel 4: a, c, d; Kapitel 5: a, c, d; Kapitel 6: a, b, c, d; Kapitel 7: a, c, d; Kapitel 8: a, c, d.

10.3.2 HPLC-Säulen

Für die LCCC-Untersuchungen wurden folgende Umkehrphasen-HPLC-Säulen verwendet (Hersteller: Macherey Nagel GmbH & Co. KG, Düren, Deutschland):

- a) Nucleosil C₁₈ (stationäre Phase: Octadecyl-modifiziertes poröses Kieselgel), Partikelgröße: 5 µm, Porengröße: 50 Å, Innendurchmesser: 4,6 mm, Länge: 25 cm;
- b) Nucleosil C₁₈, Partikelgröße: 5 µm, Porengröße: 100 Å, Innendurchmesser: 4,6 mm, Länge: 25 cm;
- c) Nucleosil C₁₈, Partikelgröße: 5 µm, Porengröße: 300 Å, Innendurchmesser: 4,6 mm, Länge: 25 cm;
- d) Nucleosil C₁₈, Partikelgröße: 7 µm, Porengröße: 1000 Å, Innendurchmesser: 4,6 mm, Länge: 25 cm.

Die Säulenkombinationen in den verschiedenen in dieser Arbeit vorgestellten SEC-NMR-Untersuchungen waren: Kapitel 5: a, b, c, d; Kapitel 8: b, c, d; Kapitel 9: a, b, c, d.

10.4 Lösungsmittel

10.4.1 In SEC-RI- und SEC-NMR-Untersuchungen

Tetrahydrofuran (THF), HPLC-Reinheit, nicht stabilisiert; Vertreiber: VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland.

10.4.2 In LCCC- NMR-Untersuchungen

- a) 1,4-Dioxan, HPLC-Reinheit; Vertreiber: VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland;
- b) Cyclohexan, HPLC-Reinheit; Vertreiber: VWR International GmbH;
- c) Butanon, HPLC-Reinheit; Vertreiber: VWR International GmbH.

10.4.3 In ^1H -NMR-Untersuchungen

- a) Chloroform-d (CDCl_3); Hersteller: Deutero GmbH, Kastellaun, Deutschland;
- b) Dichlormethan-d₂ (CD_2Cl_2); Hersteller: Deutero GmbH;
- c) Dichlormethan (CH_2Cl_2), HPLC-Reinheit; Vertreiber: VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland;
- d) Tetrahydrofuran (THF), HPLC-Reinheit; Vertreiber: VWR International GmbH.

10.5 Polymere

Im Folgenden werden alle in dieser Arbeit verwendeten und untersuchten Polymere aufgeführt. PS-, PMMA-, PI- und PS-*b*-PMMA-Proben wurden von PSS (Polymer Standards Service GmbH Mainz, Deutschland) hergestellt, PI-*b*-PMMA-Proben wurden am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz, Deutschland) synthetisiert.

10.5.1 Homopolymere

a) *Polystyrol (protoniert)*

Tabelle 10.4. Protonierte Polystyrol-Proben.

Probe	Verwendung in Kapitel	Molmassen (Herstellerangaben)		
		M_n [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M_w [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M_p [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]
S-1	4, 7	0,641	0,707	0,680
S-2	4, 7	1,77	1,92	1,82
S-3	4, 7	3,26	3,46	3,47
S-4	4, 7	5,27	5,61	5,44
S-5	4, 7	12,0	12,5	12,6
S-6	4, 7	26,6	27,5	28,0
S-7	4, 7	50,0	51,5	54,0
S-8	4, 7	120,0	125,0	130,0
S-9	4, 7	265,0	271,0	277,0
S-10	4, 7	502,0	524,0	526,0
S-11	4, 7	758,0	864,0	956,0
S-12	4, 7	1350,0	1530,0	1670,0

b) Polystyrol (deuteriert)

Tabelle 10.5. Deuterierte Polystyrol-Proben.

Probe	Verwendung in Kapitel	Molmassen (Herstellerangaben)		
		M_n [kg · mol ⁻¹]	M_w [kg · mol ⁻¹]	M_p [kg · mol ⁻¹]
S-D1	7	1,98	2,09	2,09
S-D2	7	5,66	5,94	5,75
S-D3	7	15,7	16,0	15,9
S-D4	7	25,6	27,1	28,4
S-D5	7	48,1	49,4	49,0
S-D6	7	109,0	111,0	112,0
S-D7	7	208,0	211,0	211,0
S-D8	7	540,0	598,0	658,0

c) Polymethylmethacrylat (protoniert)

Tabelle 10.6. Protonierte Polymethylmethacrylat-Proben.

Probe	Verwendung in Kapitel	Molmassen [kg · mol ⁻¹] (Herstellerangaben)		
		M_n	M_w	M_p
M-1	6, 9	0,102	0,102	0,102
M-2	4, 5, 6, 7, 9	0,73	0,831	0,80
M-3	6, 9	1,98	2,18	2,20
M-4	4, 5, 7	2,19	2,46	2,54
M-5	6, 9	2,86	3,15	3,21
M-6	6, 9	4,08	4,30	4,32
M-7	4, 5, 6, 7, 9	5,88	6,27	6,37
M-8	6, 9	7,91	8,29	8,35
M-9	4, 5, 7, 9	12,1	12,5	12,6
M-10	6, 9	17,2	18,3	18,7
M-11	4, 5, 6, 7, 9	22,5	23,2	23,5
M-12	4, 5, 6, 7, 9	38,1	40,3	41,4
M-13	4, 5, 6, 7, 9	82,7	86,3	89,3
M-14	4, 5, 6, 7, 9	195,0	199,0	201,0
M-15	4, 5, 7, 9	372,0	380,0	392,0
M-16	4, 5, 7	634,0	655,0	675,0
M-17	4, 5, 7	1010,0	1100,0	1190,0

d) Polymethylmethacrylat (deutert))

Tabelle 10.7. Deuterte Polymethylmethacrylat-Proben.

Probe	Verwendung in Kapitel	Molmassen [kg · mol ⁻¹] (Herstellerangaben)		
		<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>M_p</i>
M-D1	7	3,43	3,86	3,92
M-D2	7	18,0	19,9	20,4
M-D3	7	32,0	35,2	38,7
M-D4	7	202,0	207,0	214,0
M-D5	7	522,0	580,0	672,0

10.5.2 Statistische Copolymere

a) Polyisopren (1,4-dominiert)

Tabelle 10.8. Polyisopren-Proben mit überwiegenden 1,4-Anteilen.

Probe	Verwendung in Kapitel	Molmassen [kg · mol ⁻¹] (Herstellerangaben)		
		<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>M_p</i>
I14-1	5, 6, 8, 9	0,944	1,07	1,03
I14-2	5, 6, 8, 9	1,79	1,92	1,94
I14-3	5, 6, 8, 9	4,31	4,47	4,51
I14-4	5, 6, 8, 9	9,73	9,91	9,93
I14-5	5, 6, 8, 9	20,7	21,2	21,6
I14-6	5, 6, 8, 9	46,9	47,3	47,5
I14-7	5, 6, 8, 9	109,0	110,0	110,0
I14-8	5, 6, 8	206,0	212,0	209,0
I14-9	5	425,0	436,0	434,0
I14-10	5	951,0	999,0	1040,0

b) Polyisopren (3,4-dominiert)

Tabelle 10.9. Polyisopren-Proben mit überwiegenden 3,4-Anteilen.

Probe	Verwendung in Kapitel	Molmassen [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$] (Herstellerangaben)		
		M_n	M_w	M_p
I34-1	8	0,967	1,09	1,14
I34-2	8	9,11	9,39	8,45
I34-3	8	33,0	33,9	34,8
I34-4	8	41,7	42,8	43,7
I34-5	8	72,8	76,7	79,2
I34-55k	8	51,3	53,3	55,3

10.5.3 Block-Copolymere

a) Polystyrol-Polymethylmethacrylat (protoniert)

Tabelle 10.10. Polystyrol-Polymethylmethacrylat-Proben.

Probe	Verwendung in Kapitel	Molmassen [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$] (Herstellerangaben)		
		$M_w(\text{total})$	$M_w(\text{PS-Block})$	$M_w(\text{PMMA-Block})$
SM-1	4, 7	20,5	-	-
SM-2	4, 7	65,0	-	-
SM-3	4, 7	108,0	-	-
SM-4	4, 7	158,0	-	-
SM-5	4, 7	610,0	-	-
SM-6	3, 7	50,0	22,0	28,0

b) Polystyrol-Polymethylmethacrylat (deuteriert)

Probenbezeichnung: SM-D; Verwendung in Kapitel: 7; Molmassen laut Hersteller [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]: $M_w(\text{total}) = 16,9$, $M_w(\text{PS}(d8)\text{-Block}) = 7,8$, $M_w(\text{PMMA}(d8)\text{-Block}) = 9,1$.

c) Polyisopren-Polymethylmethacrylat

Tabelle 10.11. Polyisopren-Polymethylmethacrylat-Proben.

Probe	Verwendung in Kapitel	Molmassen [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$] (Herstellerangaben)		
		M_n	M_w	M_p
IM-1	5	17,7	18,8	18,9
IM-2	5	85,7	90,2	88,9
IM-3	5	99,8	102,6	107,3
IM-4	5	45,0	52,0	60,7
IM-5	5	9,51	11,4	13,7
IM-6	5	22,3	23,6	23,4
IM-7	5	32,7	34,3	33,1

d) Polyisopren-Polymethylmethacrylat (kurzkettig)

Tabelle 10.12. Kurzkettige Polyisopren-Polymethylmethacrylat-Proben.

Probe	Verwendung in Kapitel	Molmassen [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$] (Herstellerangaben)		
		$M(\text{total})$	$M(\text{PI-Block})$	$M(\text{PMMA-Block})$
IM-K1	6, 9	2,5	2,0	0,5
IM-K2	6, 9	4,0	2,0	2,0
IM-K3	6, 9	5,0	2,0	3,0
IM-K4	6, 9	10,0	2,0	8,0

10.6 Sonstiges

Die Abbildungen der Strukturen von Polymeren und anderen Molekülen wurden mit dem Programm ChemBioDraw Ultra 12.0 (CambridgeSoft) erstellt.

Die Datensätze der in dieser Arbeit präsentierten und diskutierten Experimente sind bei Bedarf in elektronischer Form in der NMR-Abteilung der Fakultät Chemie der Technischen Universität Dortmund verfügbar.

11 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der *online*-Kopplung von Größenausschluss-Chromatographie (SEC) und Chromatographie unter kritischen Bedingungen (LCCC) mit der NMR-Spektroskopie zum Zwecke der Charakterisierung und Molmassenbestimmung von Polymeren. Dabei wurde besonders darauf Wert gelegt, die Kopplungen so auszulegen, dass SEC-NMR- und LCCC-NMR-Messungen hinsichtlich der Probenkonzentration, der Flussrate und der Lösungsmittel unter chromatographisch üblichen Bedingungen durchgeführt werden konnten. Die erhaltenen Resultate sollten quantitativ verwertbar und interpretierbar sein. Die Schwierigkeit bei NMR-Messungen am fließenden Medium (onflow) bestand dabei darin, dass sich Kerne nur für eine begrenzte Zeit innerhalb der Detektionszelle befanden, die NMR-Spektroskopie bei der Akkumulation von Messdaten jedoch die zur Kernrelaxation benötigte Zeit berücksichtigen musste. NMR-Messparameter sollten folglich den genannten konträren Voraussetzungen gerecht werden können.

Um die geforderten Messparameter festlegen zu können, wurde zunächst untersucht, wie sich Kerne unter Flussbedingungen im Magnetfeld verhalten, insbesondere hinsichtlich der T_1 -Relaxation und deren Auswirkung auf die gemessene Signalintensität. Durch Variation der Flussrate, der Wartezeit zwischen zwei Auslenkungen und dem Auslenkungswinkel wurde festgestellt, dass quantitative Ergebnisse auf direktem Weg nur unter Verwendung untypischer chromatographischer Bedingungen oder nicht sinnvoller NMR-Messparameter erhalten werden können. Allerdings wurde auf Basis dieser Untersuchungen eine Methode entwickelt, mit der die Fehler in nicht quantitativen Messdaten bestimmt und korrigiert werden konnten. Mithilfe dieses Ergebnisses war es in der Folge möglich, SEC-NMR und LCCC-NMR-Messungen durchzuführen, die trotz fehlerbehafteter Rohdaten quantitativ ausgewertet und interpretiert werden konnten. Insofern führte die Evaluierung der wechselseitigen Einflüsse von chromatographischen und NMR-spektroskopischen Parametern zu einer neuen Messmethodik in HPLC-NMR-Kopplungen.

Mit den gewonnenen Kenntnissen wurde eine neue onflow SEC-NMR-Kopplung präsentiert. Als Proben standen dabei verschiedene Block-Copolymere zur Verfügung. Es wurden Polystyrol-Polymethylmethacrylat- (PS-*b*-PMMA) und Polyisopren-Polymethylmethacrylat-Block-Copolymere (PI-*b*-PMMA) untersucht. Als Lösungsmittel wurde in beiden Fällen THF bei einer Flussrate von $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ eingesetzt. In den onflow NMR-Spektren konnten Signale aller Blöcke identifiziert und über den Retentionszeitverlauf verfolgt werden: PS-Blöcke wurden durch die Signale der aromatischen Protonen, PMMA-Blöcke durch die

Signale der α -CH₃-Gruppe und PI-Blöcke durch die Signale der olefinischen Protonen quantifiziert. Infolge dessen waren SEC-Chromatogramme für alle Blöcke der PS-*b*-PMMA- und der PI-*b*-PMMA-Copolymere sowie für die Copolymere selbst aus den Messdaten direkt zugänglich. Für die PMMA-Blöcke konnte außerdem die Mikrostruktur in Abhängigkeit von der SEC-Retentionszeit untersucht werden, während bei den PI-Blöcken die verschiedenen isomeren Formen der Isopren-Einheiten charakterisierbar waren. Weiterhin konnten die chemischen Heterogenitäten der Copolymere, also die Veränderungen der molaren Copolymer-Zusammensetzungen in Abhängigkeit von den Copolymer-Molmassen, direkt aus den Chromatogrammen ermittelt werden. Durch Kalibrierung des SEC-NMR-Systems mit definierten Polymerstandards war es schließlich möglich, die Molmassen der Copolymere zu bestimmen. Für ein PI-*b*-PMMA-Copolymer wurde ferner eine Möglichkeit aufgezeigt, coeluiierende Fraktionen von Copolymeren und Homopolymeren mathematisch zu trennen. Für diese Prozedur war die Kenntnis über die chemische Heterogenität der Probe unverzichtbar. Die Möglichkeit, verschiedene Polymer-Spezies mit nur einem Detektor voneinander zu unterscheiden, ist ein bedeutender Vorteil der NMR-Spektroskopie. Alternativ bietet sich zur Bestimmung der chemischen Heterogenität die Verwendung verschiedener in Reihe geschalteter Detektoren an (multiple Detektion, z. B. UV- und Brechungsindex-Detektoren), die jedoch aufgrund weiterer Kalibrierungen und mathematischer Prozeduren einen höheren Aufwand erfordert. Weiterhin ist die NMR-Detektion vorteilhaft, wenn mittels multipler Detektion die Unterscheidung verschiedener Spezies nicht möglich ist (wie häufig bei mikrostrukturellen Heterogenitäten). In Bezug auf die Copolymer-Molmassen zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen onflow SEC-NMR und SEC-RI-UV; allerdings wurden die zahlenmittleren Molmassen M_n durch onflow SEC-NMR zu klein bestimmt, was auf den Einfluss der Flusszelle im NMR-Probenkopf zurückgeführt wurde.

Die beschriebene neue onflow SEC-NMR-Methode nutzte wie in der SEC üblich Kalibrierungen zur Molmassenbestimmung und war somit eine *relative* Methode. Durch die NMR-Detektion können Molmassen allerdings auch *absolut* bestimmt werden, wenn das NMR-Signal einer End- oder Brückengruppe des Polymers über den Retentionszeitverlauf verfolgt werden kann. Dies war für vier kurze PI-*b*-PMMA-Copolymere möglich, deren Blöcke durch je eine Diphenylethylen-Einheit miteinander verbunden waren. Die zugehörigen Signale konnten als interne Referenz verwendet werden, um die Blocklängen der PI- und PMMA-Blöcke direkt zu berechnen. Die daraus erhaltenen Molmassen waren im Vergleich zu denen aus der *Relativ*-Methode kleiner. Die Interpretation dieses Vergleichs führte zu dem Schluss, dass sich die hydrodynamischen Volumina der PI-*b*-PMMA-Copolymere nicht

additiv aus den Volumina seiner Blöcke zusammensetzt, sondern dass zusätzlich abstoßende Effekte für eine Volumensvergrößerung sorgen müssen.

Eine weitere neu entwickelte und in dieser Arbeit vorgestellte *online*-Kopplung von SEC und NMR ist die fraktionierte SEC-NMR. Hierbei wurden SEC-Peaks von PS-*b*-PMMA-Copolymeren zunächst mittels UV-Detektion identifiziert und im Anschluss in Kapillarschleifen fraktioniert. Nach Abschluss der Chromatographie wurde die Pumpe dazu eingesetzt, die einzelnen Fraktionen nacheinander in den NMR-Flussprobenkopf zu transferieren, wo sie ohne Fluss gemessen werden konnten. Aus diesem Grund konnte auch auf die T_1 -Relaxationszeit der Kerne Rücksicht genommen werden. Für die fraktionierte SEC-NMR galten alle Vorteile der onflow-Methode; zusätzlich gab sie M_n -Werte korrekt wieder und ließ auch die Detektion unempfindlicher Kerne zu, wie anhand eines vollständig deuterierten PS-*b*-PMMA-Copolymers gezeigt werden konnte.

Die Kopplung von LCCC mit NMR wurde zunächst zur Trennung und Charakterisierung von PI-Mischungen angewendet. Damit wurde eine bereits vorher in der Dissertationsschrift von Pritish Sinha (TU Darmstadt, Deutschland, 2009) vorgestellte Arbeit fortgesetzt und vertieft. Die Mischungen enthielten sowohl PI-Proben, die durch das 1,4-Isomer dominiert wurden als auch solche, die mehrheitlich durch das 3,4-Isomer gebildet waren. Kritische Bedingungen galten für PI(1,4)-Proben, während die PI(3,4)-Proben gleichzeitig im SEC-Modus eluierten. Dadurch konnten die Mischungen getrennt und mittels NMR-Detektion charakterisiert werden. Die Signale der olefinischen Protonen konnten genutzt werden, um Chromatogramme für alle vorkommenden isomeren Formen des PI darzustellen und den Verlauf der Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Retentionszeit zu verfolgen. Die Trennung der Mischungen konnte mathematisch optimiert werden. So konnte die molare Zusammensetzung der Mischungen über die Isomerenanteile effizient bestimmt werden. Für die PI(3,4)-Proben wurde eine Molmassenbestimmung mithilfe einer Kalibrierkurve durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass M_n in allen Fällen deutlich zu klein bestimmt wurde. Dies konnte auf die 1,4-Isopren-Einheiten in den PI(3,4)-Proben zurückgeführt werden, welche die Elution der Proben in Richtung der kritischen Retentionszeit verbreiterten. Dieser Effekt führte zu der Erkenntnis, dass eine Molmassenbestimmung aus LCCC-NMR-Daten nur eingeschränkt möglich ist.

Schließlich wurden auch die kurzkettigen PI-*b*-PMMA-Copolymere mittels LCCC-NMR untersucht. PI eluierte dabei kritisch und PMMA im SEC-Modus. Molmassen für die PMMA-Blöcke konnten durch Kalibrierung bestimmt werden. Alternativ bot sich hier auch wieder die direkte Berechnung der Blocklängen mithilfe des Signals der Diphenylethylen-Einheit an. Die

aus der Kalibrierkurve berechneten Molmassen der PMMA-Blöcke zeichneten sich insbesondere für M_n durch zu kleine Werte und daraus resultierende hohe Polydispersitäten aus. Der zugrunde liegende chromatographische Effekt war bereits bei den PI-Mischungen festgestellt worden. Im Gegensatz dazu zeigte sich die Auswertung auf Basis der DPE-Referenz gegenüber dem chromatographischen Effekt unempfindlich und lieferte realistische Molmassen und kleine Polydispersitäten. Ferner ergaben sich sehr gute Übereinstimmungen der *absolut* bestimmten Molmassen zu den SEC-NMR-Messungen. Aus den Messergebnissen von SEC-NMR und LCCC-NMR konnte weiterhin gefolgert werden, dass Effekte, die Einflüsse auf die Peakformen oder die Retentionszeiten ausüben, für die *Absolut*-Methode keine Rolle spielen. Dies liegt insbesondere daran, dass die *Absolut*-Methode ohne Kalibrierungskurven auskommt, welche nicht zwangsläufig den gleichen Effekten unterliegen. Die Auswertung mit der *Absolut*-Methode erfordert, dass Signale von End- oder Brückengruppen detektierbar sind, was die NMR-Spektroskopie ermöglichen kann. Schließlich konnte mithilfe eines elektronisch erzeugten Referenzsignals gezeigt werden, dass die Intensitätsachsen der Chromatogramme sowohl in Stoffmengen- als auch in Massenachsen umgerechnet werden konnten. Daher konnte letztlich festgehalten werden, dass zur Darstellung von LCCC-NMR-Chromatogrammen bereits Substanzmengen in der Größenordnung von 10^{-8} mol bis 10^{-7} mol bzw. Substanzmassen in der Größenordnung von 10^{-6} g bis 10^{-5} g pro onflow-Spektrum hinreichend waren.

12 Summary

The present thesis deals with the *online*-coupling of size exclusion chromatography (SEC) and liquid chromatography at critical conditions (LCCC) with NMR spectroscopy in order to characterize polymers and determine their molar masses. In this regard it was the aim to establish the coupled techniques that way that they were working with common chromatographic conditions, e. g. sample concentration, flow rate and solvents. The measurements should result in quantitative characterizations. The difficulty with NMR measurements on the flowing medium (onflow) was that nuclei only have a limited residence time in the detection cell, while NMR spectroscopy has to wait for relaxation of the nuclei during accumulation of the spectra. Conclusively, NMR measurement parameters should fulfill the given contrary conditions.

To find a suitable set of NMR parameters, the behaviour of nuclei in the magnetic field under flow conditions was evaluated, especially regarding T_1 relaxation and its influence on signal intensities. By varying the flow rate, the pulse repetition time and the pulse angle it was found that quantitative results were obtainable only by using uncommon chromatographic conditions or not useful NMR parameters. However, based on these results a method was developed to evaluate and correct the errors in not quantitative NMR data. Therefore, it was possible to quantify data from SEC-NMR and LCCC-NMR measurements although they were performed with not quantitative conditions. Thus, the evaluation of the reciprocal influences of chromatographic and NMR spectroscopic parameters resulted in a new method in HPLC-NMR applications.

In the following, a new onflow SEC-NMR coupling was developed and presented by characterizing a number of polystyrene-polymethyl methacrylate (PS-*b*-PMMA) and polyisopren-polymethyl methacrylate (PI-*b*-PMMA) block copolymers. In all cases, THF was used as solvent at a flow rate of $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. In the onflow NMR spectra, signals of all blocks could be identified over the entire elution period: PS blocks were quantified by the signals of the aromatic protons, PMMA blocks by the signals of the α -CH₃ group and PI by the signals of the olefinic protons. Thus, SEC chromatograms could be obtained directly from the SEC-NMR data for all blocks of the PS-*b*-PMMA and PI-*b*-PMMA copolymers as well as for the copolymers themselves. In addition, the microstructure of PMMA blocks could be analyzed in dependence on retention time, while for PI the different isomeric species of isoprene units in the polymer chains could be characterized. For the copolymers, chemical heterogeneities could be calculated directly from the chromatograms. Calibration of the

SEC-NMR system with defined polymer standard samples allowed for molar mass determination. For one of the PI-*b*-PMMA copolymers a method was developed to separate coeluting fractions of co- and homopolymers by a mathematical procedure. For this, knowledge of the chemical heterogeneity of the sample was essential. The possibility to distinguish between the different species in copolymers is a significant advantage of NMR spectroscopy. As an alternative, a series of different detectors can be used (multiple detection, e. g. combined UV and refractive index detection). However, multiple detection is time consuming due to additional calibrations and mathematical efforts. The use of NMR spectroscopy is furthermore beneficial when the distinction of different species by multiple detection is impossible (e. g. microstructure heterogeneities). With respect to copolymer molar masses, a good agreement between onflow SEC-NMR and SEC-RI-UV was found. However, number average molar masses M_n determined by onflow SEC-NMR were smaller due to the influence of the large detection cell.

The new onflow SEC-NMR method uses calibrations for molar mass determinations as it is common in SEC and is therefore a *relative* procedure. By NMR detection, molar masses can be calculated also in an *absolute* way, when NMR signals of end or linking groups of the polymers can be identified over the elution period. This was possible for four short PI-*b*-PMMA copolymers which were linked by a diphenylethylene (DPE) group each. The corresponding NMR signals could be used as an internal reference for direct block length calculation. The resulting *absolute* molar masses were smaller than those determined by the *relative* method. The interpretation of this finding was that the hydrodynamic volumes of the blocks did not contribute simply additive to the block copolymer volumes but that additional repulsive effects result in increased hydrodynamic volumes of the block copolymers.

Another new *online*-SEC-NMR method developed and presented in this thesis was called fractionated SEC-NMR. Hereby, SEC peaks were identified with a UV detector and then directed to a number of capillary loops for fractionation. After the chromatography was finished, the pump was used to transfer each collected fraction sequentially to the NMR flow probe where measurements were performed without a flowing mobile phase. Consequently, the nuclei had sufficient time for full relaxation during accumulation of a NMR spectrum. The fractionated SEC-NMR had all advantages of the onflow method and additionally provided correct M_n values. Moreover, it also allowed for the detection of insensitive nuclei which was proved with a deuterated PS-*b*-PMMA copolymer (^2H detection).

The coupling of LCCC and NMR was applied to separate and characterize blends of different PI samples. This work continued and extended a work which was presented in a former thesis

by Pritish Sinha (TU Darmstadt, Germany, 2009). The blends contained PI samples which were dominated by 1,4-isoprene units as well as samples which were built mainly by 3,4-isoprene. Critical conditions for PI(1,4) samples were used which simultaneously led to SEC elution of the PI(3,4) samples. This allowed for the separation and characterization of the mixtures. The NMR signals of the olefinic protons were used to obtain chromatograms for all isomeric species of the isoprene units in the polymer chains as well as the isomeric compositions in dependence on retention time. The separation could be further improved by a mathematical procedure. In this way, the compositions of the mixtures of samples could be efficiently calculated via the isomer amounts. Molar mass determination for the PI(3,4) samples could be performed on the basis of a calibration curve. It was found in all cases that the resulting M_n values were significantly too small. This was caused by the 1,4-isomers in the PI(3,4) samples which stretched the chromatograms in the direction of the PI(1,4) critical retention time. Due to this finding, molar mass determination from LCCC-NMR data is limited.

In the last chapter the short PI-*b*-PMMA copolymers have been analyzed by LCCC-NMR with PI eluting in critical mode and PMMA in SEC regime. Molar masses for the PMMA blocks were calculated on the basis of a calibration curve. Alternatively, molar mass determination was possible from direct block length calculation by using the DPE signals as internal reference. The resulting values from the calibration method were too small especially in case of M_n . The chromatographic effect causing this was also found and discussed for the PI blends. In contrast to that finding, the internal referencing procedure by the DPE signals was not influenced by that effect and hence resulted in realistic molar masses. Furthermore, very good accordance was found to the molar masses determined *absolutely* from SEC-NMR measurements. Consequently, effects leading to peak shape deformation or retention time shift have no influence on the *absolute* molar mass determination method. This can be explained by the fact that it does not rely on calibration curves which are not necessarily influenced in the same way as the samples. For using the *absolute* method it is essential to detect signals of end or linking groups which for small polymers is possible by using NMR detection. Finally, an electronic reference signal was implemented in the LCCC-NMR spectra which allowed for conversion of the chromatograms to molar amount and to mass related curves. It was seen that for depiction of LCCC-NMR chromatograms substance amounts in the order of 10^{-8} mol to 10^{-7} mol and 10^{-6} g to 10^{-5} g, respectively, per onflow spectrum were sufficient.

Literaturverzeichnis

- [1] Bayer, E.; Albert, K.; Nieder, M.; Grom, E.; Keller, T. *J. Chromatogr.* **1979**, *186*, 497-507.
- [2] Albert, K. *On-Line LC-NMR and Related Techniques*; John Wiley & Sons, Chichester, 2002.
- [3] Albert, K. *J. Chromatogr. A* **1995**, *703*, 123-147.
- [4] Korhammer, S. A.; Bernreuther, A. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, *354*, 131-135.
- [5] Lindon, J. C.; Nicholson, J. K.; Wilson, I. D. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1996**, *29*, 1-49.
- [6] Silva Elipse, M. V. *LC-NMR and Other Hyphenated NMR Techniques: Overview and Applications*; John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2012.
- [7] Elias, H.-G. *Makromoleküle*, 5. Auflage; Hüthig & Wepf Verlag: Basel, Heidelberg, New York, 1990.
- [8] Pasch, H.; Trathnigg, B. *HPLC of Polymers*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 1998.
- [9] Runyon, J. R.; Barnes, D. E.; Rudd, J. F.; Tung, L. H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 2359-2369.
- [10] Striegel, A. M. (Hrsg.) *Multiple Detection in Size-Exclusion Chromatography*, ACS Symp. Ser., Nr. 893: Washington, D. C., 2005.
- [11] Hatada, K.; Ute, K.; Okamoto, Y.; Imanari, M.; Fujii, N. *Polym. Bull.* **1988**, *20*, 317-321.
- [12] Hatada, K.; Ute, K.; Kashiyama, M.; Imanari, M. *Polym. J.* **1990**, *22*(3), 218-222.
- [13] Hatada, K.; Ute, K.; Kitayama, T.; Nishimura, T.; Kashiyama, M.; Fujimoto, N. *Polym. Bull.* **1990**, *23*, 549-554.
- [14] Ute, K.; Niimi, R.; Hongo, S.-y.; Hatada, K. *Polym. J.* **1998**, *30*(5), 439-443.
- [15] Barantin, L.; le Pape, A.; Akoka, S. *Magn. Reson. Med.* **1997**, *38*, 179-182.
- [16] Akoka, S.; Barantin, L.; Trierweiler, M. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 2554-2557.
- [17] Hatada, K.; Kitayama, T. *NMR Spectroscopy of Polymers*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2004.
- [18] Mori, S.; Suzuki, T. *J. Liq. Chromatogr.* **1981**, *4*(10), 1685-1696.
- [19] Haidar Ahmad, I. A.; Striegel, A. M. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *396*, 1589-1598.
- [20] Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*(11), 2656-2657.
- [21] Abetz, V.; Simon, P. F. W. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *189*, 125-212.

- [22] Ruzette, A.-V.; Leibler, L. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 19-31.
- [23] Riess, G. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1107-1170.
- [24] Hillmyer, M. A. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *190*, 137-181.
- [25] Lazzari, M.; López-Quintela, M. A. *Adv. Mater.* **2003**, *15*(19), 1583-1594.
- [26] Lazzari, M.; Liu, G. J.; Lecommandoux, S. *Block Copolymers in Nanoscience*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- [27] Claridge, T. D. W. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*; Elsevier, 1999.
- [28] Friebolin, H. *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 4. Auflage; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- [29] Hahn, E. L. *Physical Review* **1950**, *80*(4), 580-594.
- [30] Carr, H. Y.; Purcell, E. M. *Physical Review* **1954**, *94*(1), 630-638.
- [31] Hore, P. J. *Methods Enzym.* **1989**, *176*, 64-77.
- [32] Guéron, M.; Plateau, P.; Decors, M. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1991**, *23*, 135-209.
- [33] Piotto, M.; Saudek, V.; Sklenář, V. *J. Biomol. NMR* **1992**, *2*, 661-665.
- [34] Ogg, R. J.; Kingsley, P. B.; Taylor, J. S. *J. Magn. Reson. B* **1994**, *104*, 1-10.
- [35] Smallcombe, S. H.; Patt, S. L.; Keifer, P. A. *J. Magn. Reson. A* **1995**, *117*, 295-303.
- [36] Ziarelli, F.; Viel, S.; Caldarelli, S.; Sobieski, D. N.; Augustine, M. P. *J. Magn. Reson.* **2008**, *194*, 307-312.
- [37] Silvestre, V.; Goupy, S.; Trierweiler, M.; Robins, R.; Akoka, S. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 1862-1868.
- [38] Moing, A.; Maucourt, M.; Renaud, C.; Gaudillère, M.; Brouquisse, R.; Lebouteiller, B.; Gousset-Dupont, A.; Vidal, J.; Granot, D.; Denoyes-Rothan, B.; Lerceteau-Köhler, E.; Rolin, D. *Funct. Plant Biol.* **2004**, *31*(9), 889-902.
- [39] Martínez-Bisbal, M. C.; Monleon, D.; Assemat, O.; Piotto, M.; Piquer, J.; Llácer, J. L.; Celda, B. *NMR Biomed.* **2009**, *22*(2), 199-206.
- [40] Øystein, R.; Melø, T. M.; Sonnewald, U. *NMR Biomed.* **2009**, *22*(3), 266-271.
- [41] Heinzer-Schweizer, S.; de Zanche, N.; Pavan, M.; Mens, G.; Sturzenegger, U.; Henning, A.; Boesiger, P. *NMR Biomed.* **2010**, *23*(4), 406-413.
- [42] Billault, I.; Akoka, S. *Instrum. Sci. Technol* **2000**, *28*(3), 233-240.
- [43] Maiwald, M.; Grützner, T.; Ströfer, E.; Hasse, H. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *385*, 910-917.
- [44] Billault, I.; Robins, R.; Akoka, S. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 5902-5906.

- [45] le Grand, F.; George, G.; Akoka, S. *J. Magn. Reson.* **2005**, *174*, 171-176.
- [46] le Grand, F.; George, G.; Akoka, S. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 5125-5129.
- [47] Remaud, G. S.; Silvestre, V.; Akoka, S. *Accred. Qual. Assur.* **2005**, *10*, 415-420.
- [48] Michel, N.; Akoka, S. *J. Magn. Reson.* **2004**, *168*, 118-123.
- [49] van Lokeren, L.; Kerssebaum, R.; Willem, R.; Denkova, P. *Magn. Reson. Chem.* **2008**, *46*(S1), S63-S71.
- [50] van Lokeren, L.; Kerssebaum, R.; Willem, R.; Denkova, P. *Magn. Reson. Chem.* **2011**, *49*(3), 137-139.
- [51] Ziarelli, F.; Caldarelli, S. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2006**, *29*(1-3), 214-218.
- [52] Ziarelli, F.; Viel, S.; Sanchez, S.; Cross, D.; Caldarelli, S. *J. Magn. Reson.* **2007**, *188*, 260-266.
- [53] Franconi, F.; Chapon, C.; Lemaire, L.; Lehmann, V.; Barantin, L.; Akoka, S. *Magn. Reson. Imaging* **2002**, *20*, 587-592.
- [54] Mehr, K.; John, B.; Russell, D.; Avizonis, D. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 8320-8323.
- [55] Farrant, R. D.; Hollerton, J. C.; Lynn, S. M.; Provera, S.; Sidebottom, P. J.; Upton, R. *J. Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 753-762.
- [56] Pasch, H. *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *128*, 1-45.
- [57] Teramachi, S.; Hasegawa, A.; Shima, Y.; Akatsuka, M.; Nakajima, M. *Macromolecules* **1979**, *12*(5), 992-996.
- [58] Danielewicz, M.; Kubin, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*(3), 951-956.
- [59] Sato, H.; Takeuchi, H.; Tanaka, Y. *Macromolecules* **1986**, *19*(10), 2613-2617.
- [60] Glöckner, G.; van den Berg, J. H. M. *J. Chromatogr.* **1986**, *352*, 511-522.
- [61] Mori, S.; Uno, Y.; Suzuki, M. *Anal. Chem.* **1986**, *58*(2), 303-307.
- [62] Mori, S.; Mouri, M. *Anal. Chem.* **1989**, *61*(19), 2171-2175.
- [63] Augenstein, M.; Müller, M. A. *Makromol. Chem.* **1990**, *191*(9), 2151-2172.
- [64] Glöckner, G.; van den Berg, J. H. M. *J. Chromatogr.* **1987**, *384*, 135-144.
- [65] Augenstein, M.; Stickler, M. *Makromol. Chem.* **1990**, *191*(2), 415-428.
- [66] Held, D.; Kilz, P. In *Chromatogramme richtig integrieren und bewerten: Ein Praxishandbuch für die HPLC und GC*; Kromidas, S.; Kuss, H.-J., Herausgeber; Wiley-VCH: Weinheim, 2008; Seite 235-266.
- [67] DIN 55672-1 *Gelpermeationschromatographie (GPC) - Teil 1: Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2007.
- [68] Ho-Duc, N.; Prud'homme, J. *Macromolecules* **1973**, *6*(3), 472-474.

- [69] Striegel, A. M.; Yau, W. W.; Kirkland, J. J.; Bly, D. D. *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography: Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography*, 2. Ausgabe; Wiley: Hoboken, NJ, 2009.
- [70] Yau, W. W.; Kirkland, J. J.; Bly, D. D. *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*; John Wiley & Sons: New York, 1979.
- [71] Macko, T.; Hunkeler, D. *Adv. Polym. Sci.* **2003**, *163*, 61-136.
- [72] Pasch, H. *Polymer* **1993**, *34*(19), 4095-4099.
- [73] Pasch, H.; Rode, K.; Chaumien, N. *Polymer* **1996**, *37*(18), 4079-4083.
- [74] Pasch, H.; Rode, K. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 2691-2701.
- [75] Pasch, H.; Deffieux, A.; Henze, I.; Schappacher, M.; Rique-Lurbet, L. *Macromolecules* **1996**, *29*(27), 8776-8782.
- [76] Berek, D.; Janco, M.; Hatada, K.; Kitayama, T.; Fujimoto, N. *Polym. J.* **1997**, *29*(12), 1029-1033.
- [77] Pasch, H.; Rode, K. *Polymer* **1998**, *39*(25), 6377-6383.
- [78] Esser, K. E.; Braun, D.; Pasch, H. *Angew. Makromol. Chem.* **1999**, *271*(1), 61-67.
- [79] Lee, H. C.; Lee, H.; Lee, W.; Chang, T.; Roovers, J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8119-8121.
- [80] Cho, D.; Park, S.; Kwon, K.; Chang, T.; Roovers, J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7570-7572.
- [81] Lee, W.; Lee, H.; Lee, H. C.; Cho, D.; Chang, T.; Gorbunov, A. A.; Roovers, J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 529-538.
- [82] Evreinov, V. V.; Gorshkov, A. V.; Prudskova, T. N.; Gur'yanova, V. V.; Pavlov, A. V.; Malkin, A. Ya.; Entelis, S. G. *Polym. Bull.* **1985**, *14*, 131-136.
- [83] Entelis, S. G.; Evreinov, V. V.; Gorshkov, A. V. *Adv. Polym. Sci.* **1986**, *76*, 129-175.
- [84] Gorshkov, A. V.; Much, H.; Becker, H.; Pasch, H.; Evreinov, V. V.; Entelis, S. G. *J. Chromatogr.* **1990**, *523*, 91-102.
- [85] Krüger, H.; Pasch, H.; Much, H.; Gancheva, V.; Velichkova, R. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*(8), 1975-1986.
- [86] Krüger, R. P.; Much, H.; Schulz, G. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **1994**, *17*(14&15), 3069-3090.
- [87] Pasch, H.; Zammert, I. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **1994**, *17*(14&15), 3091-3108.
- [88] Yun, H.; Olesik, S. V.; Marti, E. H. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 3298-3303.
- [89] Adrian, J.; Braun, D.; Rode, K.; Pasch, H. *Angew. Makromol. Chem.* **1999**, *267*, 73-81.

- [90] Adrian, J.; Braun, D.; Pasch, H. *Angew. Makromol. Chem.* **1999**, *267*, 82-88.
- [91] Baran, K.; Laugier, S.; Cramail, H. *J. Chromatogr. B* **2001**, *753*, 139-149.
- [92] Kukula, H.; Schlaad, H.; Falkenhagen, J.; Krüger, R.-P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7157-7160.
- [93] Mengerink, Y.; Peters, R.; van der Wal, S.; Claessens, H. A.; Cramers, C. A. *J. Chromatogr. A* **2002**, *949*(1&2), 337-349.
- [94] Jiang, X.; Lima, V.; Schoenmakers, P. J. *J. Chromatogr. A* **2003**, *1018*(1), 19-27.
- [95] Pasch, H.; Brinkmann, C.; Much, H.; Just, U. *J. Chromatogr.* **1992**, *623*, 315-322.
- [96] Lee, H.; Lee, W.; Chang, T.; Choi, S.; Lee, D.; Ji, H.; Nonidez, W. K.; Mays, J. W. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4143-4146.
- [97] Zimina, T. M.; Kever, J. J.; Melenevskaya, E. Yu.; Fell, A. F. *J. Chromatogr.* **1992**, *593*, 233-241.
- [98] Pasch, H.; Brinkmann, C.; Gallot, Y. *Polymer* **1993**, *34*(19), 4100-4104.
- [99] Pasch, H.; Augenstein, M. *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 2533-2541.
- [100] Pasch, H.; Gallot, Y.; Trathnigg, B. *Polymer* **1993**, *34*(23), 4986-4989.
- [101] Pasch, H.; Augenstein, M.; Trathnigg, B. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 743-750.
- [102] Braun, D.; Esser, E.; Pasch, H. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **1998**, *4*, 501-516.
- [103] Falkenhagen, J.; Much, H.; Stauf, W.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3687-3693.
- [104] Lee, W.; Cho, D.; Chang, T.; Hanley, K. J.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2353-2358.
- [105] Lee, W.; Park, S.; Chang, T. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3884-3889.
- [106] Adrian, J.; Esser, E.; Hellmann, G.; Pasch, H. *Polymer* **2000**, *41*(7), 2439-2449.
- [107] Graef, S. M.; van Zyl, A. J. P.; Sanderson, R. D.; Klumperman, B.; Pasch, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 2530-2538.
- [108] Pasch, H.; Adler, M.; Rittig, F.; Becker, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*(6), 438-444.
- [109] Pasch, H.; Esser, E.; Kloninger, C.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1424-1429.
- [110] Biela, T.; Duda, A.; Rode, K.; Pasch, H. *Polymer* **2003**, *44*(6), 1851-1860.
- [111] Radke, W.; Rode, K.; Gorshkov, A. V.; Biela, T. *Polymer* **2005**, *46*(15), 5456-5465.
- [112] Hiller, W.; Pasch, H.; Macko, T.; Hofmann, M.; Ganz, J.; Spraul, M.; Braumann, U.; Streck, R.; Mason, J.; van Damme, F. *J. Magn. Reson.* **2006**, *183*, 290-302.

- [113] Fyfe, C. A.; Cocivera, M.; Damji, S. W. H.; Hostetter, T. A.; Sproat, D.; O'Brien, J. *J. Magn. Reson.* **1976**, *23*, 377-384.
- [114] Griffiths, L. *Magn. Reson. Chem.* **1997**, *35*, 257-261.
- [115] Griffiths, L. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 4091-4095.
- [116] Laude, D. A., Jr.; Lee, R. W. K.; Wilkins, C. L. *J. Magn. Reson.* **1984**, *60*, 453-459.
- [117] Laude, D. A., Jr.; Lee, R. W.-K.; Wilkins, C. L. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1281-1286.
- [118] Laude, D. A., Jr.; Lee, R. W.-K.; Wilkins, C. L. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1286-1290.
- [119] Sudmeier, J. L.; Günther, U. L.; Albert, K.; Bachovchin, W. W. *J. Magn. Reson. A* **1996**, *118*, 145-156.
- [120] Watanabe, N.; Niki, E. *Proc. Japan Acad. B* **1978**, *54*, 194-199.
- [121] Braumann, U.; Spraul, M. In *On-Line LC-NMR and Related Techniques*; Albert, K., Herausgeber; John Wiley & Sons, Chichester, 2002; Seite 23-43.
- [122] Pasch, H.; Hiller, W.; Haner, R. *Polymer* **1998**, *39*(8-9), 1515-1523.
- [123] Krämer, I.; Hiller, W.; Pasch H. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1662-1666.
- [124] Morgan, A. M.; Pollack, S. K. *Polym. Prepr.* **2001**, *42*(1), 132-133.
- [125] Morgan, A. M.; Pollack, S. K.; Beshah, K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4238-4246.
- [126] Blechta, V.; Sýkora, J.; Hetflejš, J.; Šabata, S.; Schraml, J. *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*(1), 7-10.
- [127] Blechta, V.; Kurfürst, M.; Sýkora, J.; Schraml, J. *J. Chromatogr. A* **2007**, *1145*, 175-182.
- [128] Ute, K.; Kashiya, M.; Oka, K.-i.; Hatada, K.; Vogl, O. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, *11*, 31-35.
- [129] Hatada, K.; Ute, K.; Kitayama, T.; Masanori, Y.; Nishimura, T.; Kashiya, M. *Polym. Bull.* **1989**, *21*, 489-495.
- [130] Ute, K.; Niimi, R.; Hatada, K.; Kolbert, A. C. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **1999**, *5*, 47-59.
- [131] Ute, K.; Niimi, R.; Matsunaga, M.; Hatada, K.; Kitayama, T. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3081-3086.
- [132] Cudaj, M.; Guthausen, G.; Hofe, T.; Wilhelm, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 665-670.
- [133] Hiller, W.; Hehn, M.; Hofe, T.; Oleschko, K. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 8244-8250.
- [134] Hehn, M.; Hiller, W.; Wagner, T.; Thiel, J.; Pasch, H. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 401-410.

- [135] Hiller, W.; Hehn, M.; Hofe, T.; Oleschko, K.; Montag, P. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1240*, 77-82.
- [136] Hiller, W.; Sinha, P.; Pasch, H. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1965-1978.
- [137] Hiller, W.; Sinha, P.; Pasch, H. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 605-613.
- [138] Hiller, W.; Pasch, H.; Sinha, P.; Wagner, T.; Thiel, J.; Wagner, M.; Müllen, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4853-4863.
- [139] Sinha, P.; Hiller, W.; Pasch, H. *J. Sep. Sci.* **2010**, *33*, 3494-3500.
- [140] Kitayama, T.; Janco, M.; Ute, K.; Niimi, R.; Hatada, K.; Berek, D. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1518-1522.
- [141] Pasch, H.; Hiller, W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6556-6559.
- [142] Schlotterbeck, G.; Pasch, H.; Albert, K. *Polym. Bull.* **1997**, *38*, 673-679.
- [143] Hiller, W.; Brüll, A.; Argyropoulos, D.; Hoffmann, E.; Pasch, H. *Magn. Reson. Chem.* **2005**, *43(9)*, 729-735.
- [144] Sinha, P.; Hiller, W.; Bellas, V.; Pasch, H. *J. Sep. Sci.* **2012**, akzeptiert.
- [145] Hiller, W.; Sinha, P.; Hehn, M.; Pasch, H.; Hofe, T. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1311-1318.
- [146] Sinha, P. *Characterisation of Block Copolymers by On-Line HPLC-NMR*; Dissertationsschrift: Technische Universität Darmstadt, Deutschland, 2009.
- [147] Worsfold, D. J.; Bywater, S. *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2884-2892.
- [148] Fernyhough, C. M.; Young, R. N.; Tack, R. D. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5760-5764.
- [149] Quirk, R. P.; Yoo, T.; Lee, Y.; Kim, J.; Lee, B. *Adv. Polym. Sci.* **2000**, *153*, 67-162.
- [150] Evans, A. G.; George, D. B. *J. Chem. Soc.* **1962**, 141-146.
- [151] Evans, A. G.; George, D. B. *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 144-145.
- [152] Zune, C.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Werkhoven, T.; Lugtenberg, J. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 460-467.
- [153] Yuki, H.; Okamoto, Y. *Bull. Chem. Soc. Jp.* **1969**, *42(6)*, 1644-1649.
- [154] McCall, D. W.; Douglass, D. C.; Anderson, E. W. *J. Polym. Sci.* **1962**, *59*, 301-316.
- [155] Heatley, F. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1979**, *13(1)*, 47-85.
- [156] Tabak, F. *J. Mol. Liq.* **1988**, *39*, 137-151.
- [157] Hollemann, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage; de Gruyter: Berlin, 1995.
- [158] Montaudo, M. S.; Montaudo, G. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7015-7022.
- [159] Montaudo, M. S. *Polymer* **2002**, *43*, 1587-1597.

- [160] Lommen, A.; Godejohann, M.; Venema, D. P.; Hollman, P. C. H.; Spraul, M. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1793-1797.
- [161] Shockcor, J. P. In *On-Line LC-NMR and Related Techniques*; Albert, K., Herausgeber; John Wiley & Sons, Chichester, 2002; Seite 89-108.
- [162] Stearns, R. S.; Forman, L. E. *J. Polym. Sci.* **1959**, *41*, 381-397.
- [163] Tobolsky, A. V.; Rogers, C. E. *J. Polym. Sci.* **1959**, *40*, 73-89.
- [164] Brun, Y.; Alden P. *J. Chromatogr. A* **2002**, *966*, 25-40.
- [165] Park, I.; Park, S.; Cho, D.; Chang, T.; Kim, E.; Lee, K.; Kim, Y. J. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8539-8543.
- [166] Jiang, W.; Khan, S.; Wang, Y. *Macromolecules* **2005**, *38*(17), 7514-7520.
- [167] Berek, D.; Russ, A. *Chem. Pap.* **2006**, *60*(3), 249-252.
- [168] Beaudoin, E.; Favier, A.; Galindo, C.; Lapp, A.; Petit, C.; Gimes, D.; Marque, S.; Bertin, D. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*(2), 514-522.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Vollständiger Begriff	Kontext
<i>at</i>	Aufnahmezeit (engl.: acquisition time)	NMR-Messparameter
B_0	permanentes Magnetfeld	NMR-Spektroskopie
B_1	Magnetisches Wechselfeld	NMR-Spektroskopie
B_{eff}	Effektives Magnetfeld am Kernort	NMR-Spektroskopie
<i>dt</i>	Wartezeit (engl.: delay time)	NMR-Messparameter
ERETIC™	electronic reference to access in vivo concentrations	NMR-Methode
<i>F</i>	Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase	Chromatographie
FID	Abfall der freien Induktion (engl.: free induction decay)	NMR-Spektroskopie
K_d	Verteilungskoeffizient	Chromatographie
LAC	Wechselwirkungs-Chromatographie	Chromatographie
LCCC	Chromatographie unter kritischen Bedingungen (engl.: liquid chromatography at critical conditions)	Chromatographie
<i>m</i>	meso-Anordnung	Polymer-Struktur
<i>mm</i>	meso-meso-Anordnung (Isotaktizität)	Polymer-Struktur
<i>mr</i>	meso-racemo-Anordnung (Ataktizität)	Polymer-Struktur
M_0	Magnetisierung im Ausgangszustand	NMR-Parameter
M_n	zahlenmittlere Molmasse	Polymer-Molmasse
M_p	Molmasse am Maximum der Elution	Polymer-Molmasse
M_w	massenmittlere Molmasse	Polymer-Molmasse
NMR	Kernmagnetische-Resonanzspektroskopie (engl.: nuclear magnetic resonance)	NMR-Spektroskopie
<i>ns</i>	Anzahl der Akkumulationen (engl.: number of scans)	NMR-Messparameter
<i>p</i>	Anregungsdauer eines Pulses	NMR-Messparameter
PDI	Polydispersität	Polymer-Eigenschaft
PI	Polyisopren	Polymer
PMMA	Polymethylmethacrylat	Polymer
PS	Polystyrol	Polymer
<i>rm</i>	racemo-meso-Anordnung (Ataktizität)	Polymer-Struktur
<i>rr</i>	racemo-racemo-Anordnung (Syndiotaktizität)	Polymer-Struktur
RI	Brechungsindex (engl.: refractive index)	Detektionsmethode
SEC	Größenausschluss-Chromatographie (engl.: size exclusion chromatography)	Chromatographie
<i>S/N</i>	Signal-zu-Rauschen-Verhältnis (engl.: signal to noise)	Spektroskopie
<i>sw</i>	Spektralbereich (engl.: spectral width)	NMR-Messparameter
THF	Tetrahydrofuran	Lösungsmittel
T_1	longitudinale Relaxation, Spin-Gitter-Relaxation	NMR-Parameter
T_2	transversale Relaxation, Spin-Spin-Relaxation	NMR-Parameter
t_{rep}	Pulswiederholungszeit (engl.: repetition time)	NMR-Messparameter

UV	Ultraviolett-Detektor	Detektionsmethode
VWD	Detektor mit Wellenlängenvariabilität (engl.: variable wavelength detector)	Detektionsmethode
WATERGATE	water suppression by gradient-tailored excitation	NMR-Pulssequenz
WET	water suppression enhanced through T_1 effects	NMR-Pulssequenz
δ	Chemische Verschiebung	NMR-Spektroskopie
τ	Aufenthaltsdauer in der Flusszelle	HPLC-NMR
ω_0	Larmorfrequenz	NMR-Spektroskopie
ΔG	Veränderung der freien Energie	
ΔH	Enthalpieänderung	
ΔS	Entropieänderung	

ANHANG

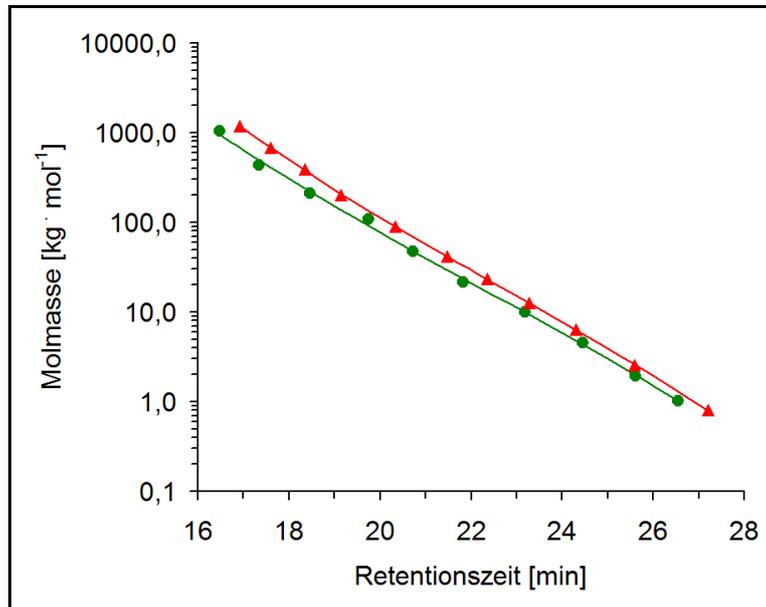


Abbildung A.1. Aus Kapitel 5.1.4: Ergebnisse der Kalibrierung mit PI und PMMA-Homopolymerstandards; ● = PI-Datenpunkte, ▲ = PMMA-Datenpunkte, — = PI-Kalibrierfunktion (Anpassung mit Polynom dritter Ordnung), — = PMMA-Kalibrierfunktion (Anpassung mit Polynom dritter Ordnung).

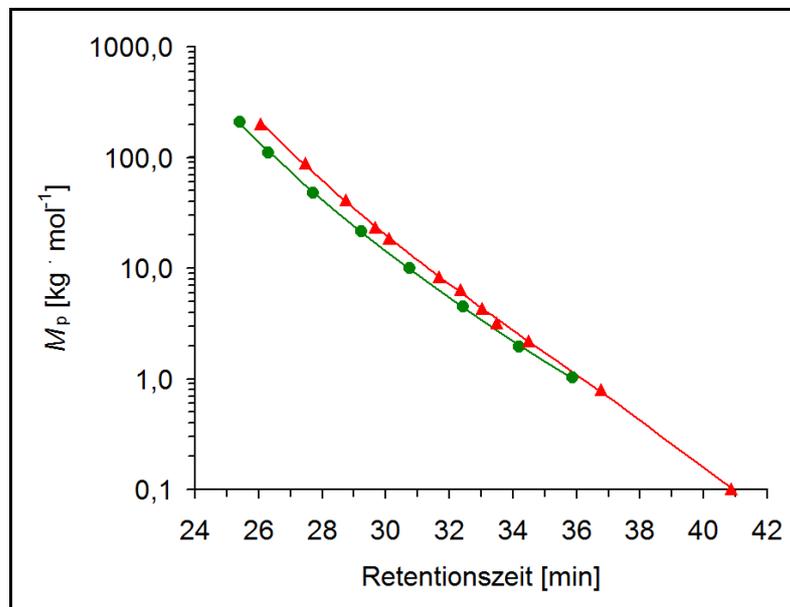


Abbildung A.2. Aus Kapitel 6.2.2a: Ergebnisse der Kalibrierung mit PI und PMMA-Homopolymerstandards; ● = PI-Datenpunkte, ▲ = PMMA-Datenpunkte — = PI-Kalibrierungskurve (Anpassung mit Polynom dritter Ordnung), — = PMMA-Kalibrierungskurve (Anpassung mit Polynom dritter Ordnung).

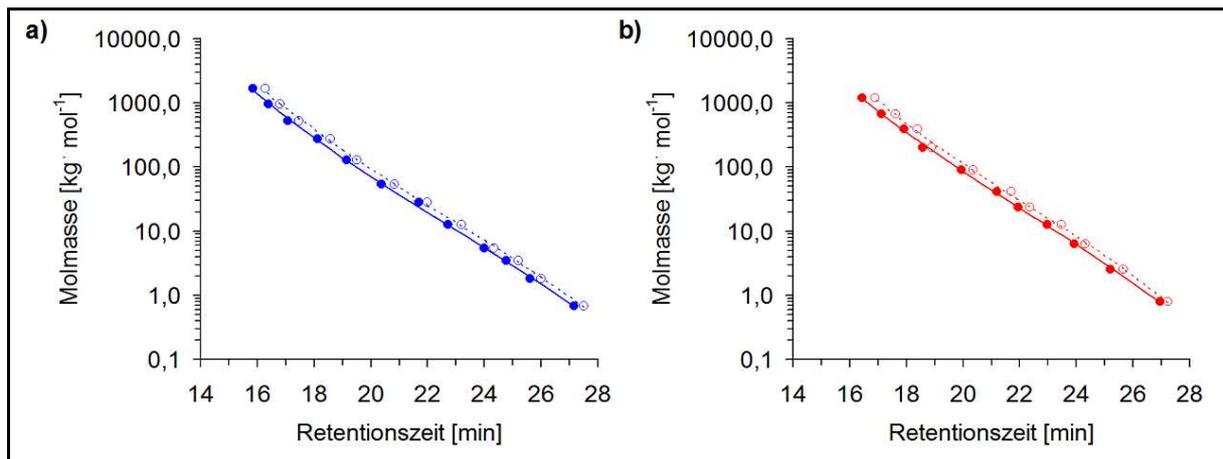


Abbildung A.3. Aus Kapitel 7.3.1: Ergebnisse der Kalibrierungen mit Homopolymer-Standards, a) PS-Kalibrierungen, b) PMMA-Kalibrierungen; ●/— = Messdaten und angepasste Funktion für SEC-UV, ○/--- = Messdaten und angepasste Funktion für onflow SEC-NMR; alle Anpassungen mit Polynomen dritter Ordnung.

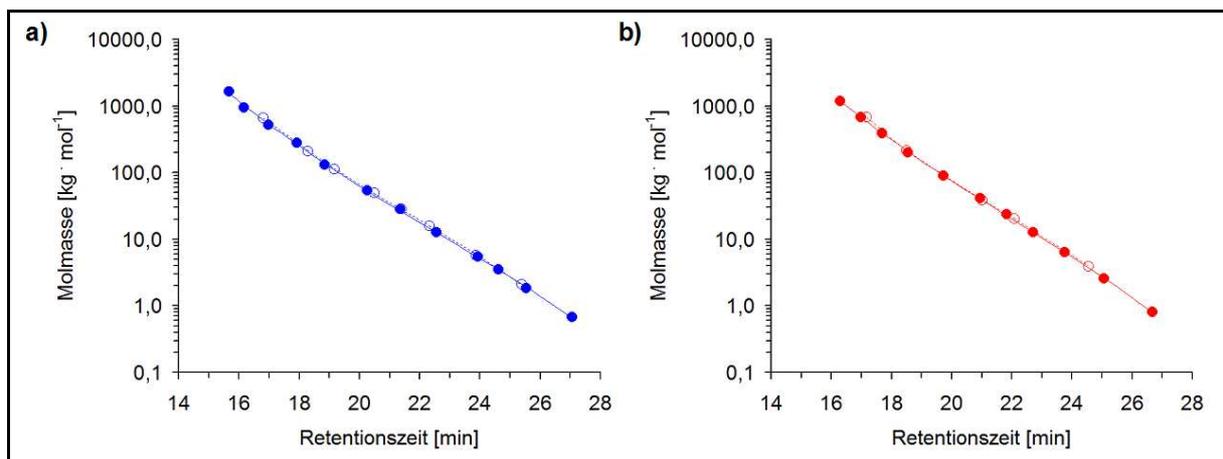


Abbildung A.4. Aus Kapitel 7.4.1: Ergebnisse der Kalibrierungen mit Homopolymer-Standards, a) PS-Kalibrierungen, b) PMMA-Kalibrierungen; ●/— = Messdaten und angepasste Funktion für protonierte Proben, ○/--- = Messdaten und angepasste Funktion für deuterierte Proben; alle Anpassungen mit Polynomen dritter Ordnung.

Lebenslauf

Mathias Bernhard Hehn

Persönliche Angaben

Geburtsdatum: 23.02.1983
Geburtsort: Mülheim an der Ruhr
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulischer und wissenschaftlicher Werdegang

1989 – 1993

Städtische Gemeinschaftsgrundschule an der Hölterstraße, Mülheim an der Ruhr

1993 – 2002

Otto-Pankok-Schule, Gymnasium der Stadt Mülheim an der Ruhr, Abschluss mit dem Abitur im Juni 2002

WS 2003/2004 – SS 2008

Studium der Chemie an der Technischen Universität Dortmund; Abschluss mit Erhalt des Diploms im Juni 2008; Titel der Diplomarbeit: „Zur Umsetzung von funktionalisierten Triorganosilanen mit Übergangsmetallcarbonylen“

Seit 01.08.2008

Promotionsarbeit am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II (Professor Dr. Heinz Rehage) und der Abteilung für NMR-Spektroskopie (Dr. Wolf Hiller)