

Polymere besser verstehen

GPC zur Überwachung von Polymerisationskinetiken

Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Deutschland, www.shimadzu.eu

Nach der Synthese ist es für die Polymer-Chemiker wichtig, Information über die Architektur des Polymers zu erhalten. Die Polymerstruktur und -zusammensetzung beeinflussen seine Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften. Um die verschiedenen Polymereigenschaften (zum Beispiel Molekulargewicht, Primärstruktur, Festigkeit) zu beschreiben, werden viele Analysetechniken benötigt.

Die Molmasse (M) und die Molmassenverteilung (MMD) als zwei wichtige Parameter bestimmen massiv die physikalischen Eigenschaften eines Polymers. Synthetische Polymere liegen selten in Form einer einzigen Molmassenzusammensetzung vor, sondern besitzen eine Molmassenverteilung. SEC (Size Exclusion Chromatography) ist eine sehr robuste, leicht beherrschbare und verlässliche Bestimmungsmethode für Molgewichte und MMD.

SEC-Analysen von Polymeren werden im Normalfall erst nach dem Reaktionsablauf durchgeführt. Dennoch möchten Chemiker die Reaktionskinetik verstehen, um eine bessere Reaktionskontrolle zu haben oder maßgeschneiderte Produkte herzustellen. In solchen Fällen ist eine Steuerung der Molmassenverteilung durch Einstellung der Polymerisationsdauer erwünscht. Die nachfolgende Anwendung diskutiert die Überwachung einer mehrstufigen acrylatfreien Radikalpolymerisation mit Hilfe einer *prominence* GPC.

Messtechnik

Es wurde eine *prominence* GPC (Abbildung 1) mit einem LC-20AD-Pumpensystem eingesetzt, das auf Grund der optimierten Parallelkolbentechnologie eine außerordentliche Genauigkeit aufweist. Die Flussgenauigkeit ist bei der GPC extrem wichtig, da sie eine große Auswirkung auf die Reproduzierbarkeit des Molmassenmittelwerts hat. Für den Nachweis wurde ein RID-10a-Brechungsindex-Detektor verwendet mit einer sehr kurzen Stabilisierungszeit. Die doppelt isolierte Detektionszelle generiert eine sehr stabile und rauscharme Basislinie.

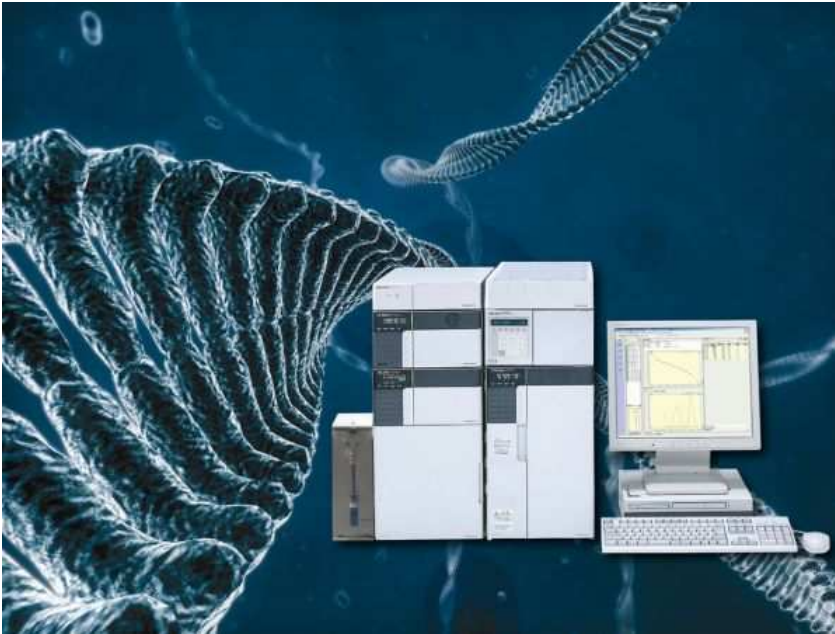


Abbildung 1: **prominence GPC mit Brechungsindex-Detektor**

Jede Reaktionsprobe wurde fortlaufend unter folgenden Bedingungen überwacht:

Säule: 2x Shodex 806L (300 x 8 mm) + GPC KF-800D Solvent-Peak-Trennsäule

Lösungsmittel: THF

Flussrate: 3,0 ml/min

Detektor: Differential-Brechungsindex (RI)

Temperatur: Umgebung

Injektionsvolumen: 100 µl

Kalibrierung: Polymethylmethacrylat-Narrow-Standards

Polymerproben wurden von industriellen Herstellern bezogen. Einzelheiten bezüglich der eingesetzten Monomerzusammensetzung, des Polymerisationsinitiators und der Reaktionsbedingungen wurden nicht mitgeteilt.

Reaktionsüberwachung

Der komplette Polymerisationsprozess dauerte etwa sechs Stunden. In verschiedenen Zeitabständen wurde das Reaktionsgefäß beprobt und das Polymer in das GPC-System injiziert. Abbildung 2 zeigt einige Elugramme zu verschiedenen Zeiten der Polymerisation. Mittels LCsolutions-Software werden aus den Elugrammen die Molekulargewichtsverteilungen bestimmt. Aus der MMD berechnet die Software automatisch die zugehörigen M_n , M_w , M_z und PDI des Polymers. Es lässt sich klar erkennen, dass das Molekulargewicht und die Dispersität des Polymers mit der Reaktionszeit ansteigen. Das MMD-Profil und der Molmassenanstieg sind charakteristisch für Polymerisationsmechanismus und -produkt.

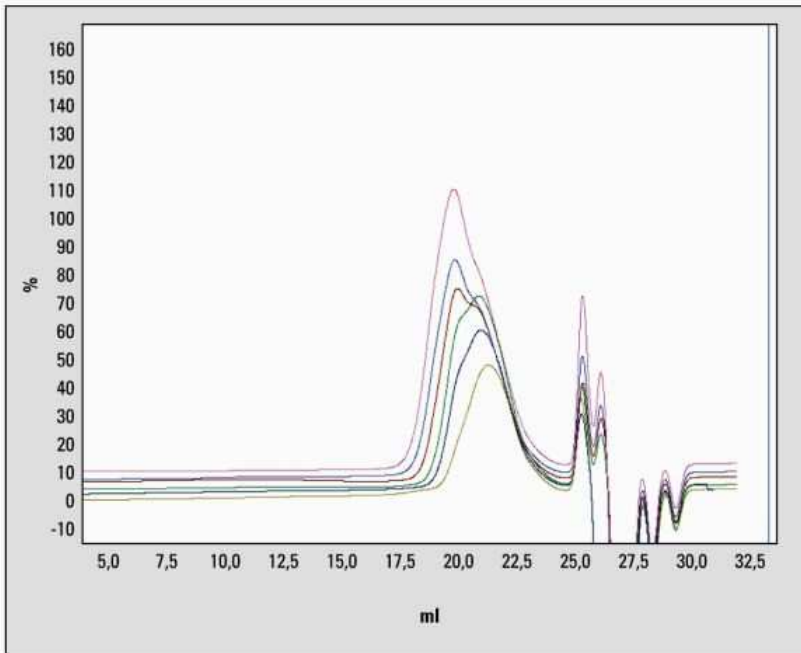


Abbildung 2: Eluogramm-Vergleich verschiedener Fraktionen, die vom Reaktor zu verschiedenen Zeiten beprobt wurden.

Die Umsatzrate des Monomers zeigt Abbildung 4. Mit dieser Information können die Polymer-Chemiker die Reaktionsbedingungen optimieren. Da die Analysedauer im GPC typischerweise zwischen 15 und 30 Minuten liegt, kann es zeitaufwändig sein, alle gezogenen Proben aus dem Reaktionsansatz zu analysieren. Mit der Einführung von Hochgeschwindigkeits-GPC-Säulen kann die Analysedauer allerdings deutlich verringert werden. Gängige Laufzeiten mit schnellen GPC-Säulen betragen jetzt ca. vier bis acht Minuten.

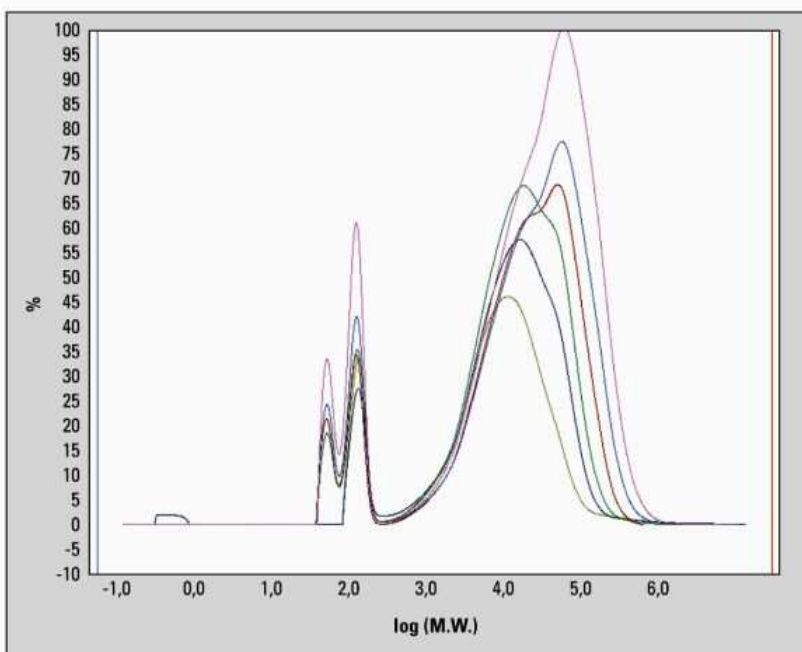


Abbildung 3: Molmassenverteilung der Fraktionen bei unterschiedlichen Zeiten.

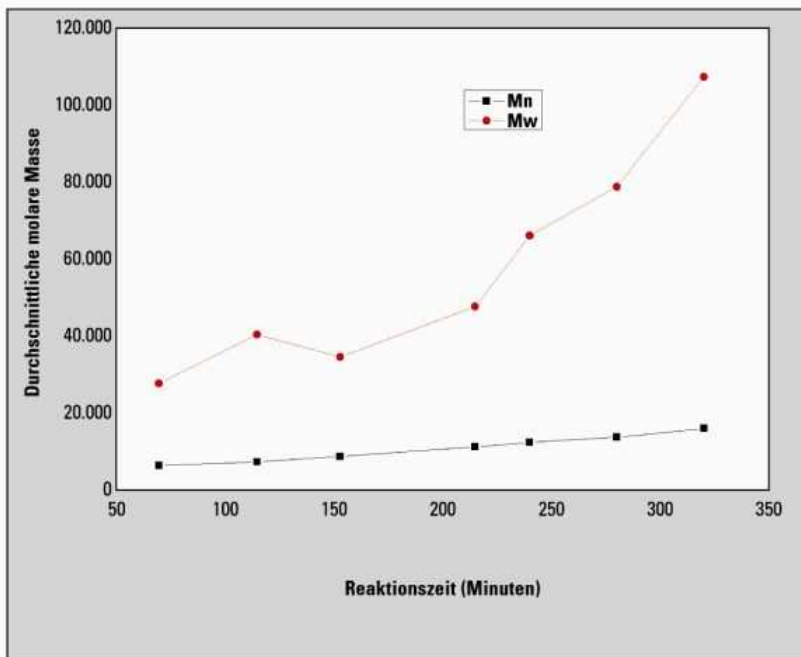


Abbildung 4: Verteilung der molaren Masse zu verschiedenen Reaktionszeiten.

Fazit

Es wurde nachgewiesen, dass SEC erfolgreich für die Überwachung von Reaktionskinetik eingesetzt werden kann, um Polymerisationsprozesse zu optimieren und den Reaktionsmechanismus besser zu verstehen. Die *prominence* GPC ist ein ausgezeichnetes Werkzeug für alle SEC-Anwendungsbereiche. Dies ist auf die sehr hohe Reproduzierbarkeit und die Widerstandsfähigkeit gegenüber allen, in der SEC verwendeten Lösungsmitteln, zurückzuführen.