

## Zusammenfassung

IGF-Vorhaben-Nr.: 16974 N

### *Wechselwirkungschromatografie von Olefin-basierten Elastomeren*

Dr. rer. nat. Robert Brüll

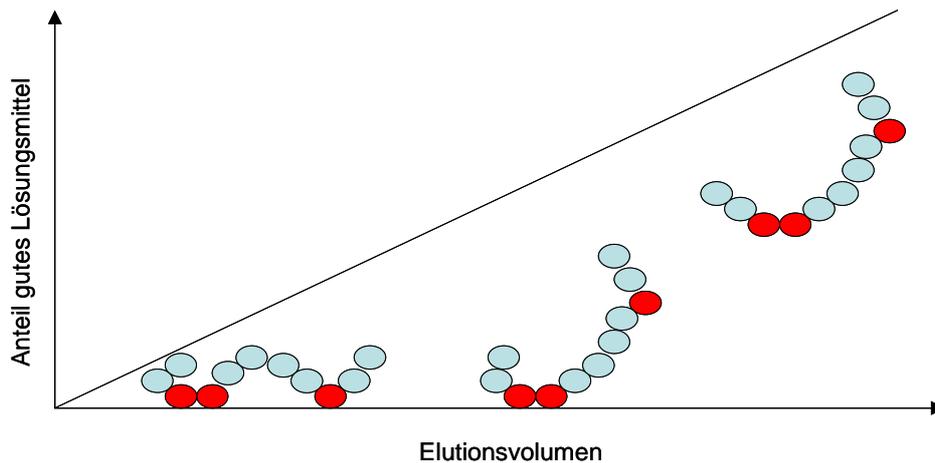
## Einführung und Problemstellung

Olefin-basierte Elastomere sind ein großtechnisches Produkt und von immenser wirtschaftlicher Bedeutung. Die technisch bedeutsamsten sind Copolymere aus Ethylen und Propylen (EP) und Terpolymere aus Ethylen, Propylen und einem Dien (EPDM). Als Dien werden vor allem Dicyclopentadien (DCP), Ethylidennorbornen (ENB) und Vinylcyclohexen (VCH) verwendet [1]. Sowohl EP als auch EPDM werden übergangsmetallkatalytisch aus den Monomeren hergestellt. Beide Stoffklassen zeichnen sich durch ein außerordentlich günstiges Kosten/Nutzen-Verhältnis und eine breite Variabilität des Eigenschaftsprofils aus. Die Weltjahresproduktion liegt gegenwärtig bei ca. 1,5 Mio. t mit Wachstumsraten von 5 – 7 % [2]. EP- und EPDM stellen ca. 30 % aller Elastomere und werden in vielen Bereichen eingesetzt, wo sie höchsten Anforderungen genügen müssen [3]: Ihre überlegene Widerstandsfähigkeit gegenüber aggressiven Agenzien wird zur Herstellung von Dichtungen [4] und O-Ringen [5 - 7] im Installations- und Automobilsektor [8 - 12] genutzt. Dieses Eigenschaftsprofil macht sie auch zum Material der Wahl für die Auskleidung von Lagerbehältern für Säuren und Laugen [13,14]. So ist allein der Sektor der Automobildichtungen für 30 % des Verbrauches von EPDM verantwortlich [15]. Neue EPDM-Qualitäten, die infolge von Fortschritten in der Katalysatortechnologie verfügbar werden, konkurrieren in vielen Anwendungen sehr erfolgreich mit teuren Spezialpolymeren wie beispielsweise Fluorelastomeren [16,17]. Eine großvolumige Anwendung liegt bei Bedachungen, wo EPDM Asphaltbahnen ersetzt [18,20]. Da viele der Anwendungen außerordentlich sicherheitsrelevant sind, kann ein Materialversagen zu immensen Folgeschäden führen [21 - 23].

Die Anwendungseigenschaften werden durch die Verteilung hinsichtlich der molekularen Parameter bestimmt. Dies sind in erster Linie die Verteilung nach der Zusammensetzung (Ethylengehalt, bzw. Ethylen/Propylen/Dien-Verhältnis im Falle von EPDM), sowie der Mikrostruktur, d.h. der Art der Verknüpfung der Monomeren hinsichtlich der Regio- und Stereochemie.

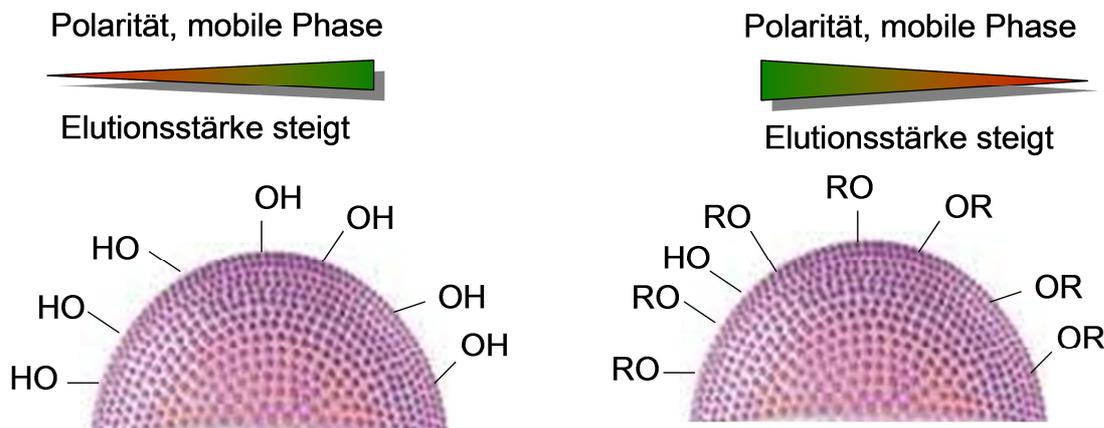
## Stand der Technik

Für viele Copolymere, die bei Raumtemperatur löslich sind, bietet die Wechselwirkungschromatografie (HPLC) eine sehr gute Möglichkeit zur Auftrennung nach Zusammensetzung. Die HPLC nutzt die selektive Wechselwirkung einer stationären Phase mit einzelnen Monomerbausteinen zur Auftrennung. Dabei wird das Polymer zunächst aus einem weniger starken Lösungsmittel auf einer stationären Phase adsorbiert und anschließend mit einem Gradienten eines stärkeren Lösungsmittels desorbiert [24].



**Abbildung 1: Desorption einer Polymerkette in der Gradienten-HPLC**

Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Gradienten-HPLC ist die Kenntnis geeigneter mobiler und stationärer Phasen. Hinsichtlich der stationären Phase kann man zwischen Normal- (NP) und Umkehrphasen (RP) unterscheiden. Bei der NP-HPLC wird eine polare stationäre Phase (z. B. Kieselgel) genutzt. Die Elutionskraft der mobilen Phase hängt von ihrer Polarität ab. Je polarer eine mobile Phase ist, desto schneller wird eine Substanz eluiert. Polare Moleküle werden von den OH-Gruppen des Kieselgels also stärker adsorbiert/retardiert als unpolare und verlassen deshalb die Säule später. Daher eignet sich die NP-HPLC zur Trennung von Makromolekülen, die polare funktionelle Gruppen wie beispielsweise Ester der Acrylsäure enthalten [25,26]. Da jedoch EP- und EPDM selbst keine polaren Funktionalitäten aufweisen, kommt die NP-HPLC zu deren Auftrennung nicht in Frage. Im Falle unpolarer Analyten wird häufig die RP-HPLC verwendet. Hier ist die stationäre Phase unpolar und die Elutionskraft steigt mit sinkender Polarität der mobilen Phase. RP-Phasen werden hergestellt, indem man die polare Oberfläche von Kieselgel-Partikeln mit unpolaren Gruppen (R) funktionalisiert, also die Polarität umkehrt (Abb. 2).

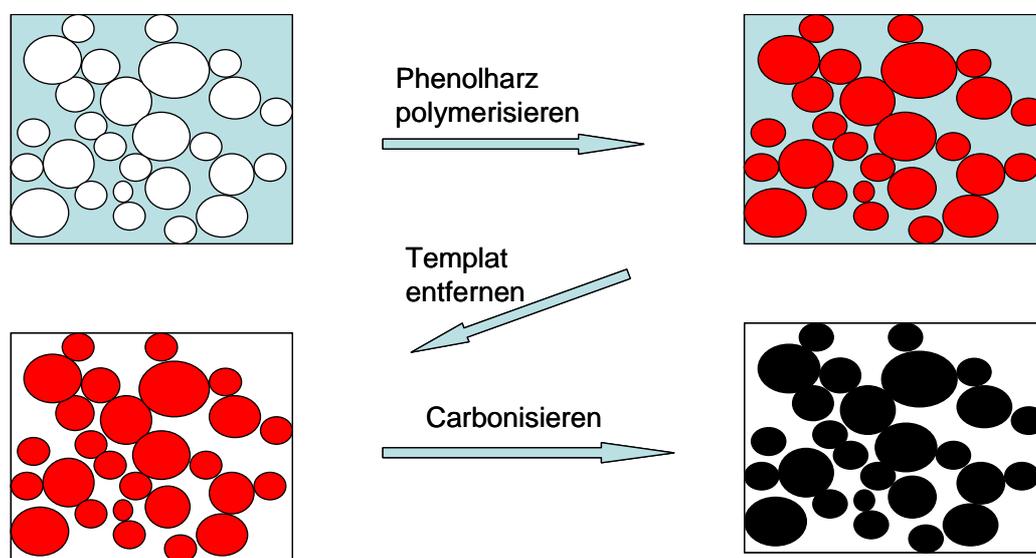


**Abbildung 2: a) NP-Phase (Kieselgel) und b) RP-Phase**

RP-Phasen sind in unterschiedlichen Polaritätsabstufungen kommerziell erhältlich. Sie wurden mit großem Erfolg eingesetzt, um eine Vielzahl von synthetischen Polymeren zu trennen [27 - 29]. Der Stand der Technik dazu ist in Übersichtsartikeln zusammengefasst [30 - 35]. Bei der Anwendung in der industriellen Routine ist allerdings zu beachten, dass sich die RP-Phasen unterschiedlicher Hersteller selbst bei gleicher angegebener Polarität bedingt durch unterschiedliche Herstellprozesse und Ausgangs-Kieselgele im Grad ihrer

Oberflächenfunktionalisierung unterscheiden können. Dies macht dann bei einem Wechsel der stationären Phase eine erneute Kalibrierung erforderlich.

Die Trennung sowohl bei der RP- als auch der NP-HPLC basiert auf einem Verteilungsgleichgewicht des Analyten gemäß dessen Polarität zwischen einer mobilen und stationären Phase. Da sich im Falle von EP und EPDM die Monomeren jedoch in ihrer Polarität nicht unterscheiden, ist eine chromatografische Auftrennung nach Zusammensetzung weder mit RP- noch NP-Phasen möglich. Eine Strukturelektivität für bestimmte Elemente besitzen die gegenwärtig in der HPLC von Polymeren eingesetzten stationären Phasen nicht. Hier stellt Graphit eine äußerst interessante Option dar. Geeigneter Graphit kann in poröser Form durch Hochtemperatur-Pyrolyse von Phenolharzen gewonnen werden. Dazu wird zunächst in einem porösen anorganischen Templat (i.d.R. Kieselgel) ein Phenolharz polymerisiert. Nach der Aushärtung wird das Templat herausgelöst und das zurückbleibende poröse Netzwerk bei 2000 °C pyrolysiert [36 - 38] (Abbildung 3).



**Abbildung 3: Herstellung porösen Graphits**

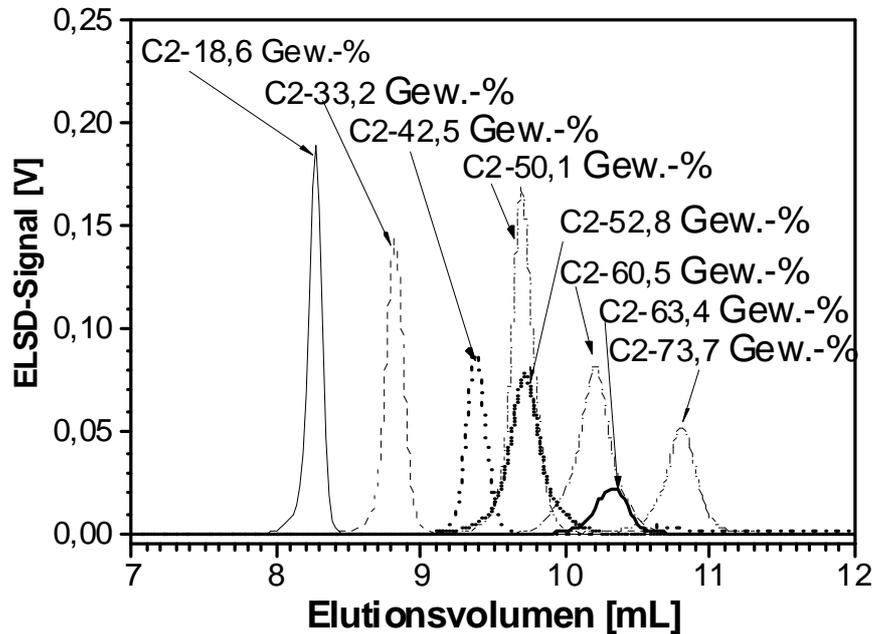
Ziel des vorliegenden Projekts war es chromatografische Methoden für die Trennung von Ethylen/Propylen- (EP)-Copolymeren sowie die Trennung kommerziell bedeutsamer Ethylen/Propylen/Dien- (EPDM)-Terpolymere nach ihrer chemischen Zusammensetzung zu entwickeln. Solche chromatografischen Trennungen basieren auf der selektiven Adsorption und Desorption von gelösten Polymermolekülen in einer chromatografischen Säule. Dabei beeinflussen sowohl das Füllmaterial der Säule (stationäre Phase) als auch die verwendeten Lösungsmittel (mobile Phase) das Adsorptions-/Desorptionsverhalten und damit die Selektivität der Trennung.

### Ergebnisse

Es wurden Polymer-Proben ausgewählt und hinsichtlich ihrer durchschnittlichen chemischen Zusammensetzungen und ihres Molekulargewichts charakterisiert. An diesen Proben wurde dann untersucht, welche Lösungsmittel auf Grund ihrer Lösungseigenschaften für die chromatografische Trennung von EP- und EPDM-Copolymeren geeignet sein könnten.

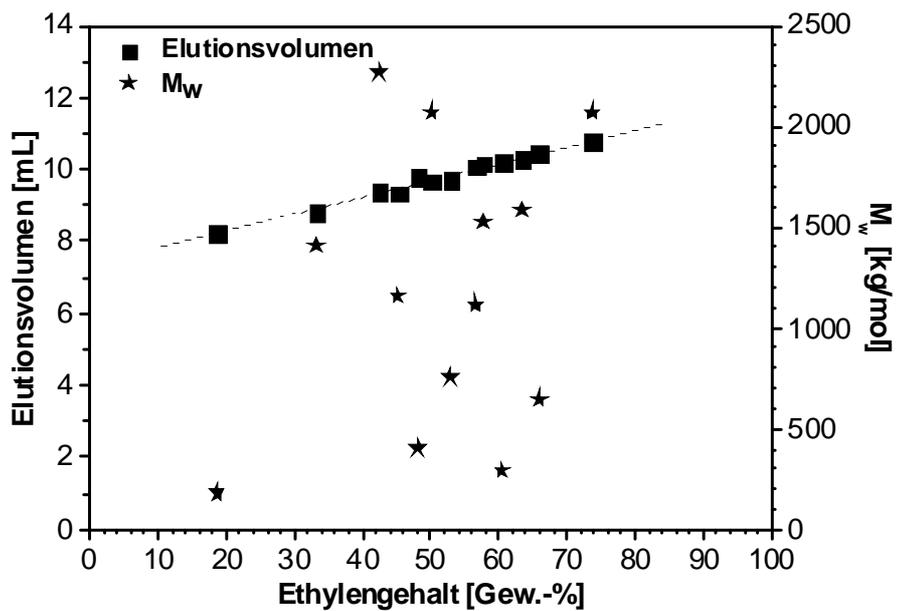
Eines der ersten chromatografischen Systeme, die untersucht wurden war das System Hypercarb®/1-Decanol→TCB. Mit diesem wurden bereits in der Vergangenheit teilkristalline Copolymere des Ethylens und des Propylens mit 1-Alkenen erfolgreich getrennt. Zunächst

wurden EP Copolymere untersucht, die sich in ihren Ethylgehaltem unterscheiden. Abbildung 4 zeigt die bei den Untersuchungen erhaltenen Chromatogramme.



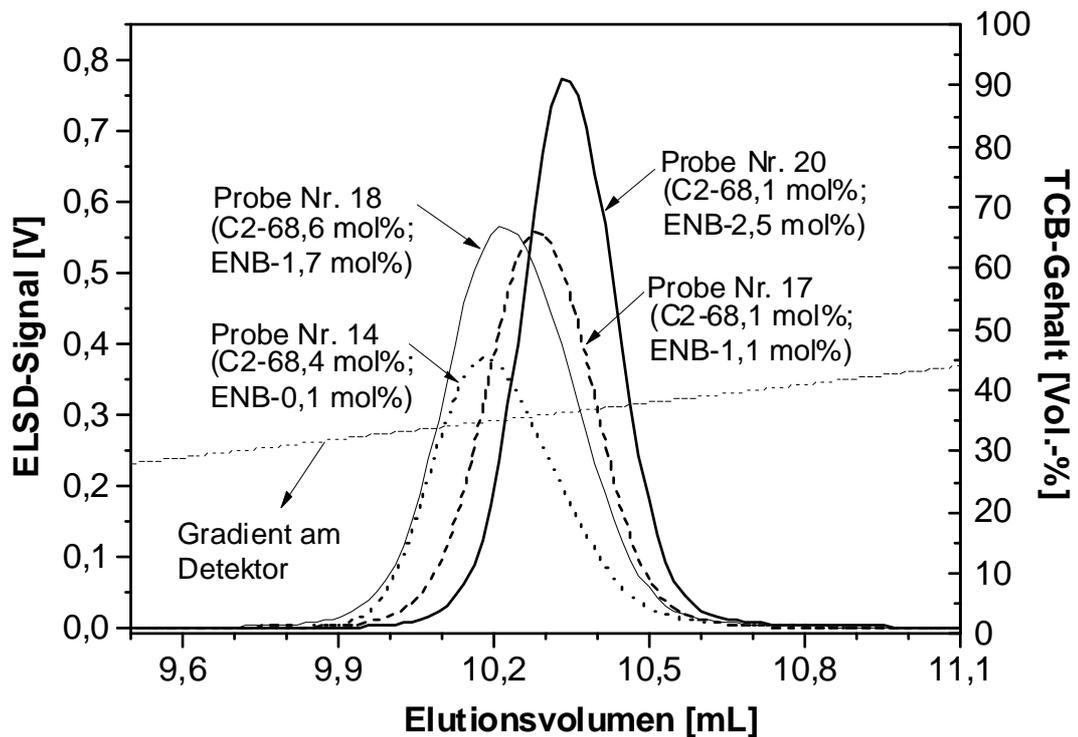
**Abbildung 4:** Überlagerung der Chromatogramme von EP-Copolymeren mit unterschiedlichen Ethylgehalten. Sorbent: Hypercarb®; Mobile Phase: Gradient 1-Decanol→TCB; Temperatur: 160 °C.

Abbildung 5 zeigt die Beziehungen zwischen Elutionsvolumina am Peakmaximum und dem Ethylgehalt sowie dem gewichtsmittleren Molekulargewicht ( $M_w$ ) der Proben. Während Probe Nr. 13, die den höchsten Ethylgehalt (73,7 Gew.-%) aufweist, bei 41 Vol.-% TCB im Gradienten eluiert, eluiert die Probe mit dem geringsten Ethylgehalt (Probe Nr. 1, 18,6 Gew.-% Ethylen) bereits bei 16 Vol.-% TCB. Insgesamt nimmt das Elutionsvolumen der Copolymerproben linear mit dem Ethylgehalt zu. Die gewichtsmittleren Molekulargewichte ( $M_w$ ) korrelieren hingegen nicht mit dem Elutionsvolumen. Dies deutet darauf hin, dass die Retention nicht vom Molekulargewicht beeinflusst wird.



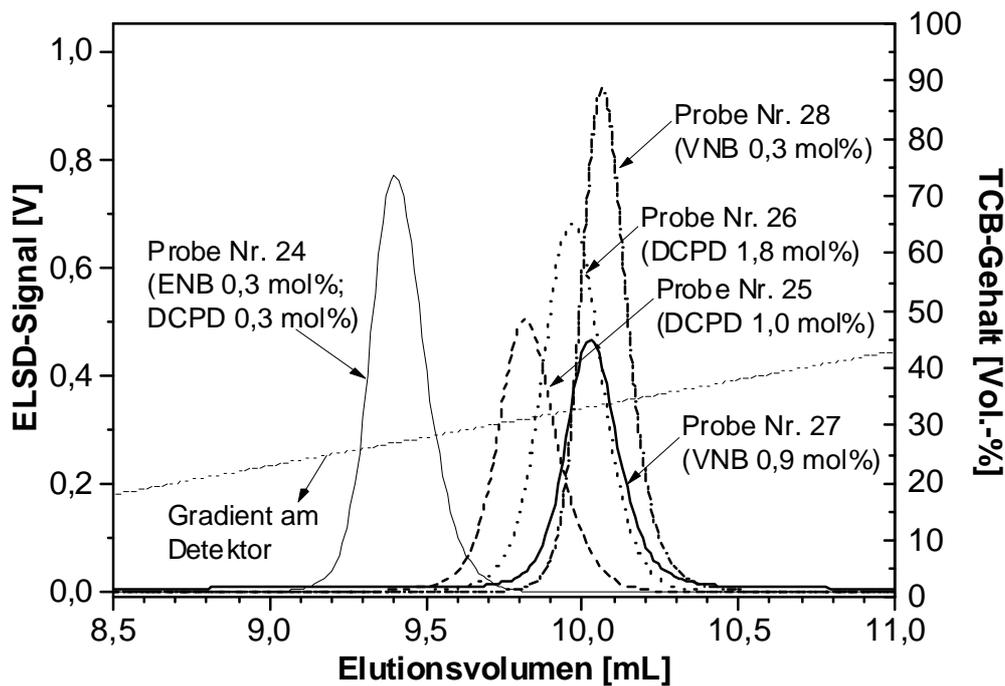
**Abbildung 5:** Elutionsvolumen und gewichtsmittleres Molekulargewicht als Funktion der durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung (Ethylen-Gehalt) von EP-Copolymer-Proben. Sorbent: Hypercarb®; Mobile Phase: Gradient 1-Decanol→TCB; Temperatur: 160 °C.

Eine fundamentale Fragestellung bei EPDM-Terpolymeren ist ihre Heterogenität hinsichtlich des Dien-Einbaus, da Letzteres als reaktive Stelle bei der Vulkanisation fungiert. Um dies zu untersuchen, wurden EPDM-Proben, die in Bezug auf ihren Ethylengehalt identisch sind, sich aber in ihrem ENB-Gehalt unterscheiden, untersucht. Die Chromatogramme sind in Abbildung 6 gezeigt.



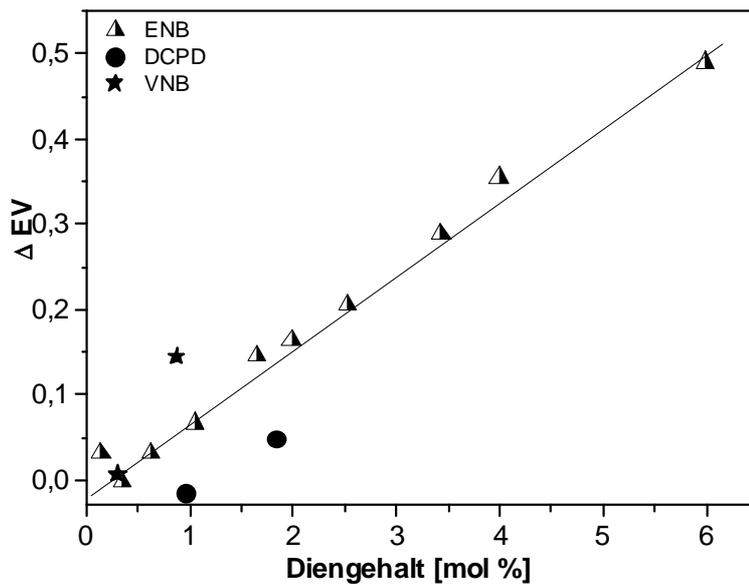
**Abbildung 6:** Überlagerung der Chromatogramme von EPDM-Proben. Anmerkung: Die Zusammensetzung des Gradienten (am ELSD) ist durch eine gestrichelte Linie angedeutet.

Die Überlagerung der Chromatogramme der Probenpaare 14/18 und 17/20 (die jeweils 68,4/68,6 und 68,1/68,1 mol% Ethylen und 0,1/1,7 und 1,1/2,5 mol% ENB enthalten) zeigt, dass bei beiden Paaren die Retention mit dem ENB-Gehalt zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass ENB zur Retention von EPDM in einer Hypercarb<sup>®</sup>-Säule beiträgt und wirft die Frage auf, ob die Retention auch von der chemischen Identität des Diens beeinflusst wird. Um dies zu untersuchen, wurden EPDM-Proben, die Vinylnorbornen (VNB) und Dicyclopentadien (DCPD) enthalten, mit dem gleichen chromatografischen System untersucht.



**Abbildung 7:** Überlagerung der Chromatogramme von EPDM-Proben mit unterschiedlichen Gehalten an VNB und DCPD. Anmerkung: Die Zusammensetzung des Gradienten (am ELSD) ist durch eine gestrichelte Linie angedeutet.

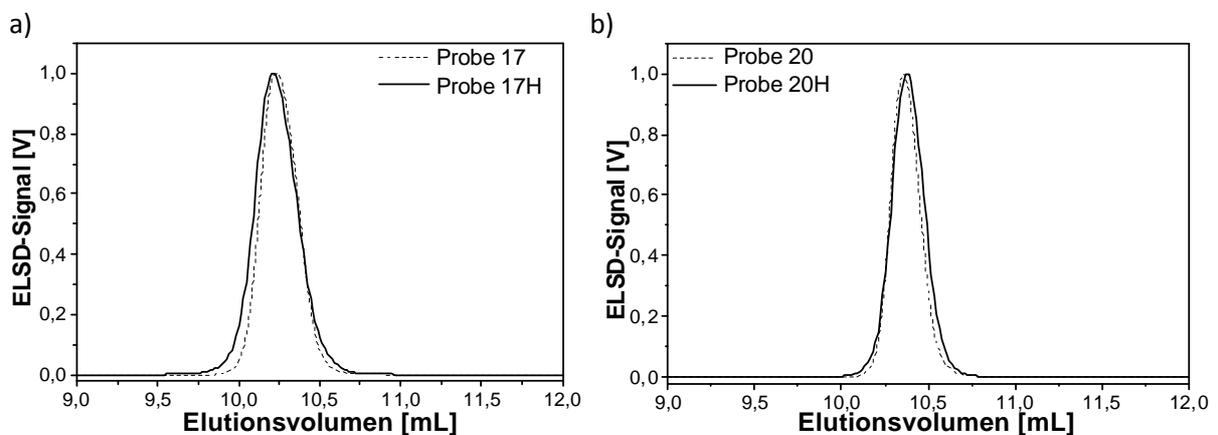
Auch wenn das Elutionsvolumen am Peakmaximum sich ändert, kann dies nicht eindeutig auf das Dien zurückgeführt werden, da sich die Proben in ihren Gehalten an Ethylen und Dien unterscheiden. Daher war es notwendig den Beitrag des Diens zur Retention zu isolieren, um seinen Einfluss auf das Elutionsverhalten besser zu verstehen. Mit dem Ziel den alleinigen Beitrag von ENB (bzw. VNB oder DCPD) zur Retention von EPDM herauszustellen, sollte zunächst der Beitrag der Methylenheiten ( $-\text{CH}_2-$ ) zur Retention abgeschätzt werden. Die lineare Beziehung zwischen dem Retentionsvolumen und dem Ethylengehalt von EP-Copolymeren (Abb. 5) kann verwendet werden, um das Elutionsvolumen von EP-Copolymeren zu berechnen, wenn der durchschnittliche Ethylengehalt bekannt ist. Davon ausgehend, dass der Beitrag der Methylenheiten unabhängig vom Beitrag der Dieneinheiten ist, wurde der Beitrag der Methylenheiten allein ( $V_{\text{EP}}$ ) unter Verwendung der Abhängigkeit, die in Abb. 5 gezeigt ist, berechnet. Der Unterschied zwischen dem experimentell bestimmten Elutionsvolumen einer EPDM-Probe ( $V_{\text{EPDM}}$ ) und dem erwarteten Elutionsvolumen einer EP-Probe ( $V_{\text{EP}}$ ) mit identischem Ethylengehalt stellt dann den alleinigen Beitrag der Dieneinheiten zur Retention dar. Die Differenz der Elutionsvolumenbeiträge  $\Delta\text{EV}$  ( $V_{\text{EPDM}} - V_{\text{EP}}$ ) ist in Abbildung 8 gegen den Diengehalt aufgetragen dargestellt.

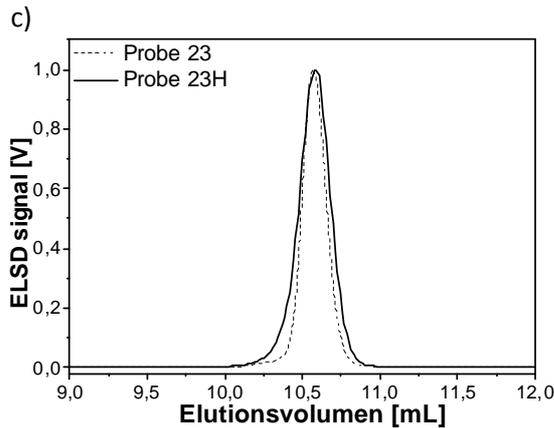


**Abbildung 8:** Differenz ( $\Delta EV$ ) zwischen Elutionsvolumen von EPDM ( $V_{EPDM}$ ) und erwartetem Elutionsvolumen einer EP-Probe ( $V_{EP}$ ) mit dem gleichen Ethylengehalt wie im EPDM.

Die Ergebnisse zeigen, dass  $\Delta EV$  linear vom ENB-Gehalt abhängt. Für VNB und DCPD stehen zu wenige Daten zur Verfügung, als dass die genaue Abhängigkeit zwischen Diengehalt und  $\Delta EV$  bestimmt werden könnte. Dennoch ist klar zu erkennen, dass der Einbau beider Diene zu einer erhöhten Retention im Vergleich zu den korrespondierenden EP-Copolymeren führt.

Eine aus chromatografischer Sicht interessante Frage ist die Art der Wechselwirkung zwischen dem Dien und der Graphitoberfläche. Dazu kommen sowohl eine elektronische Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronen der dienischen Doppelbindung und dem aromatischen System des Graphits als auch eine Beeinflussung der van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Methyleneinheiten und Graphit durch die Sterik des Diens in Betracht. Um zu überprüfen, ob die ungesättigte Doppelbindung des Diens einen Einfluss auf die Retention hat wurden EPDMs 17, 20, und 23 vollständig hydriert. Überlagerungen der Chromatogramme die für die so erzeugten EPDMs 17H, 20H und 23H erhalten wurden mit Chromatogrammen die für die unbehandelten Proben erhalten wurden sind in Abb. 9 gezeigt.





**Abbildung 9:** Überlagerung der normalisierten Elugramme von nicht hydrierten und hydrierten EPDMs: a) Probe 17 und 17H, b) Probe 20 und 20H und c) Probe 23 und 23H.

Die Elutionsvolumina am Peakmaximum unterschieden sich nicht zwischen hydrierten und nichthydrierten Proben, lediglich die Peakbreite zeigte geringe Variationen. Bei den Untersuchungen mit den hydrierten Proben wurden etwas breitere Peaks gefunden. Dies könnte auf einen Teilverlust an Probenmaterial zurückzuführen sein. Eventuell vorhandene, Gel-förmige Bestandteile der Proben wurden bei der Filtration nach der Hydrierung abgetrennt.

Die geringen Unterschiede zwischen hydrierten und nichthydrierten Proben zeigen, dass die Retention primär durch die räumliche Struktur des Diens und nicht durch eine elektronische Wechselwirkung zwischen Doppelbindung und Graphit beeinflusst wird.

## Zusammenfassung

Graphit-basierte stationäre Phasen zeichnen sich durch eine einzigartige Selektivität für olefinische Monomere aus. So weisen Ethylen-einheiten in Lösung eine stärkere Wechselwirkung als Propylen-einheiten auf. Dies kann zur flüssigchromatografischen Trennung von EP-Copolymeren nach ihrem Ethylengehalt genutzt werden. Als mobile Phase wird dazu ein Gradient aus einem thermodynamisch schlechten zu einem guten Lösungsmittel eingesetzt. Der Einbau von Dien-Monomeren erhöht die Retention. Dabei besteht für das in diesem Forschungsvorhaben gut untersuchte System Ethylen/Propylen/Ethylidennorbornen ein linearer Zusammenhang zwischen dem Diengehalt und der Retention. Die Ursache dieser Wechselwirkung zwischen dem Dien und der Graphitoberfläche konnte im Rahmen des FV nicht aufgeklärt werden. Eine Wechselwirkung zwischen der dienischen Doppelbindung und dem Graphit konnte jedoch ausgeschlossen werden.

Hinsichtlich der Robustheit der entwickelten flüssigchromatografischen Methoden wurde überprüft, welchen Einfluss das Molekulargewicht und Langkettenverzweigungen in den Proben auf die Trennungen haben. Dabei konnte gezeigt werden, dass die entwickelten Methoden robust gegenüber diesen Parametern sind, also eine Trennung nach chemischer Zusammensetzung unabhängig von Molekulargewicht oder dem Vorhandensein von Langkettenverzweigungen möglich ist. In weiteren Untersuchungen wurde überprüft, ob Additive wie Lichtstabilisatoren die chromatografischen Systeme beeinträchtigen. Dabei zeigte sich, dass die Mehrzahl der untersuchten Additive unter den gewählten Bedingungen stark adsorbiert wird. Dies beeinträchtigte die Trennungen jedoch in keiner Weise. Des Weiteren wurde eine Prozedur für die Regeneration der Säulen erarbeitet, sodass auch langfristig addivierte Proben untersucht werden können.

Von den Ergebnissen des Projekts profitieren kmU entlang der gesamten Wertschöpfungskette. So können die erarbeiteten chromatografischen Methoden zum Beispiel bei der Wareneingangskontrolle von EP- und EPDM-Elastomeren eingesetzt werden und sind hier etablierten Methoden klar überlegen, da sie eine Aufklärung der chemischen Zusammensetzung

der Proben erlauben. Hier profitieren vor allem Verarbeiter von EP- und EPDM-Elastomeren, die in Zukunft auch eine gezieltere Produktentwicklung betreiben können. Darüber hinaus können die Methoden bei der Aufklärung von Schadensfällen zukünftig eingesetzt werden. Hier ist von besonderer Bedeutung, dass Produkte aus EP- und EPDM-Elastomeren insbesondere in sicherheitskritischen Bereichen eingesetzt werden, sodass ein Materialversagen, trotz des relativ geringen Werts der aus diesen Materialien gefertigten Teile selbst, schnell zu immens hohen Kosten führt. Im Bereich der Schadensaufklärung sind vor allem Ingenieur- und Prüfbüros aus dem kmU-Segment tätig, die dafür die Dienste von analytischen Dienstleistern aus dem kmU-Segment in Anspruch nehmen und so gemeinsam von den im Rahmen des FV entwickelten Methoden profitieren.

---

1 V. Plaček, T. Kohout, V. Hnát, B. Bartoníček,  
Assessment of the EPDM seal lifetime in nuclear power plants  
*Polymer Testing* 2009, 28(2) 209 - 214

2 IA. Abu-Isa, CS. Wang, DW. McCarthy, DP. Patterson,  
U.S. Pat. 4 559 688, 1985

3 A. Walz, W. Kratzmeier,  
European Patent EP1583898, 2009

4 T. Yabe, T. Uchiyama, N. Aihara, K. Yokoyama,  
U.S. patent: 6,639,019, 2003

5 M. Hanson, A. Kurganov, K. Unger, VA. Davankov,  
*J. Chrom. A* 1993, 656 (1/2), 369-380

6 MT. Gilbert, JH. Knox, B. Kaur,  
*Chromatographia* 1982, 16 138-146

## **Danksagung und Bestellhinweis**

Das IGF-Vorhaben 16974 N der Forschungsvereinigung *Forschungsgesellschaft Kunststoffe e. V.*, Schlossgartenstraße 6, 64289 Darmstadt zum Thema

*Wechselwirkungschromatographie von Olefin-basierten Elastomeren*

wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

---

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Für diese Förderung sei gedankt.

Auch für die Unterstützung der *Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V.* sei gedankt.

Weiterhin danken wir den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre fachliche Unterstützung.

Die gesamten Forschungsergebnisse können einem umfangreichen Forschungsbericht entnommen werden, der zum Selbstkostenpreis beim Fraunhofer LBF bestellt werden kann. Die Rechnung wird mit dem Bericht zugeschickt.