
SCHADENSANALYTIK

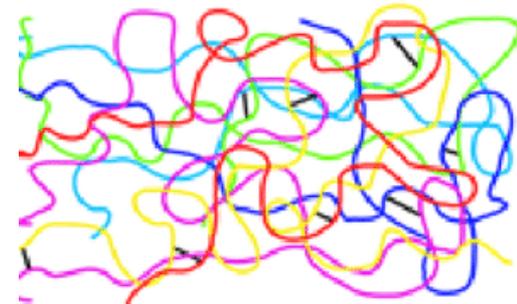
Flüssigchromatografische Techniken



Dr. Jan-Hendrik Arndt
Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF
www.lbf.fraunhofer.de

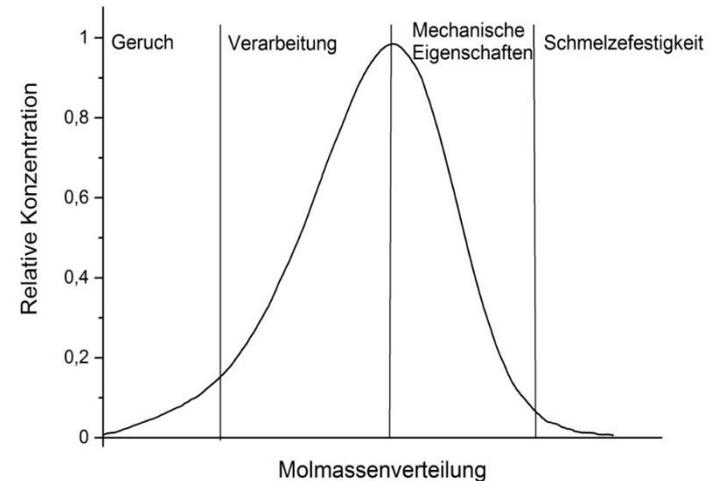
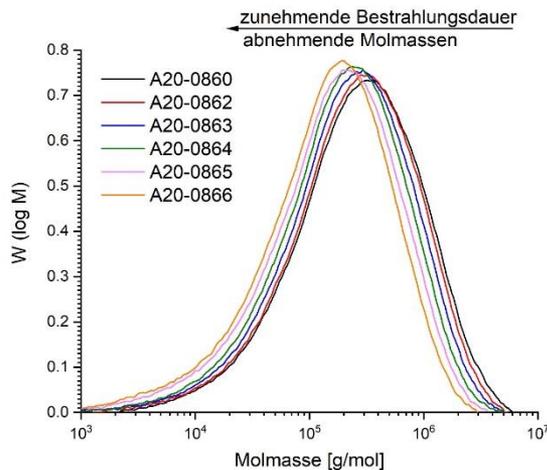
Allgemeine Anwendungsmöglichkeiten flüssigchromatografischer Techniken in der Schadensanalytik

- Molekulare Charakterisierung von Kunststoffen → Bestimmung von:
 - Verteilung der Kettenlängen (= Molmassen)
 - Verteilung der chemischen Zusammensetzung
- Erlaubt Rückschlüsse auf:
 - Schäden auf molekularer Ebene
 - Molekulare Ursachen makroskopischer Schäden



Kettenlängenverteilungen/Molmassenverteilungen

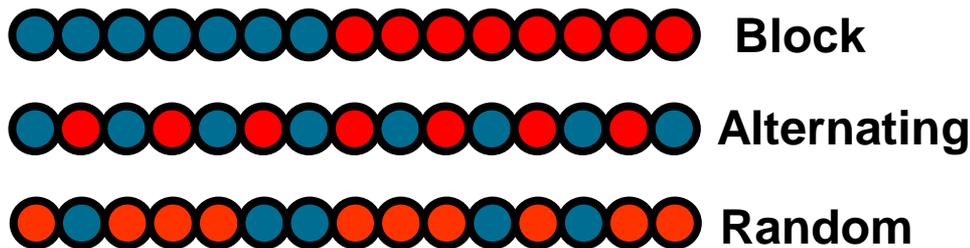
- Polymer = lange Molekülketten (je länger desto schwerer)
- Kettenlängenverteilung/Molmassenverteilung beeinflusst:
 - Thermische Eigenschaften (z.B. Schmelzpunkt)
 - Mechanische Eigenschaften (z.B. Festigkeit)
- Schadensanalytische Bedeutung:
 - Veränderungen durch Umwelteinflüsse
 - Batchvariationen



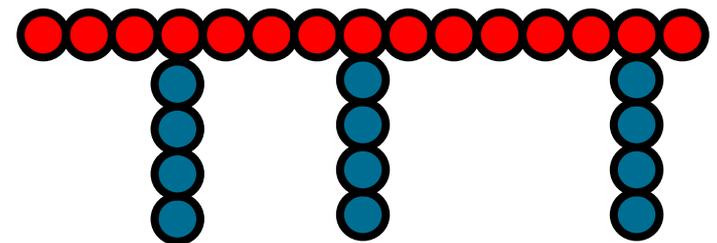
Chemische Zusammensetzung von Polymeren

- Chemische Zusammensetzung = Zusammensetzung von Copolymeren
 - Relativer Anteil der Comonomere (Verknüpfung zu Spektroskopie)
 - Verteilung der Comonomere in einer Kette
 - Verteilung der Comonomere zwischen den Ketten
- Schadensanalytische Bedeutung: primär Batchvariationen

Varianten von Copolymeren



Graft



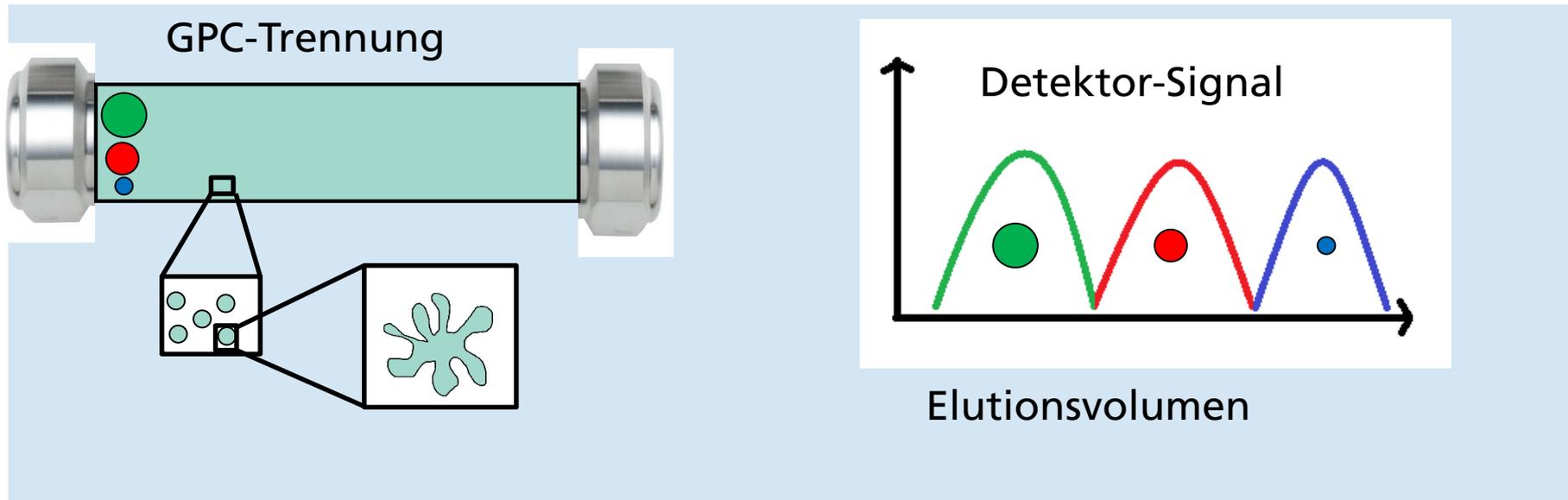
Flüssigchromatografische Techniken - Überblick

- GPC: Bestimmung von Molmassenverteilungen
- HPLC: Bestimmung der Verteilung der chemischen Zusammensetzung
- 2D: Kopplung von GPC und HPLC → Verknüpfung der Informationen zu Kettenlänge und chemischer Zusammensetzung



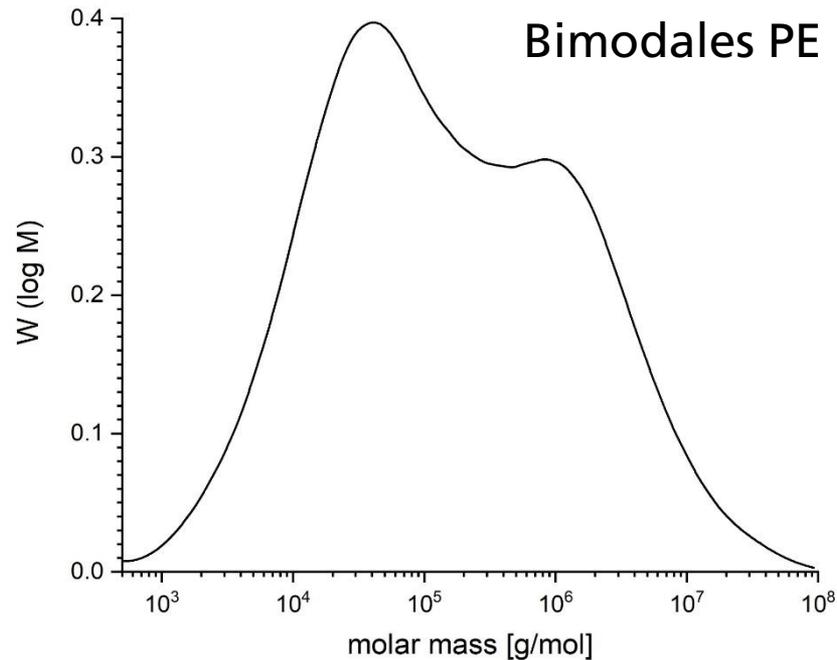
1: Autosampler 4: IR-Detektor
2: Ofen 5: UV-Detektor
3: Pumpen 6: ELS-Detektor

Funktionsweise der einzelnen Techniken - GPC



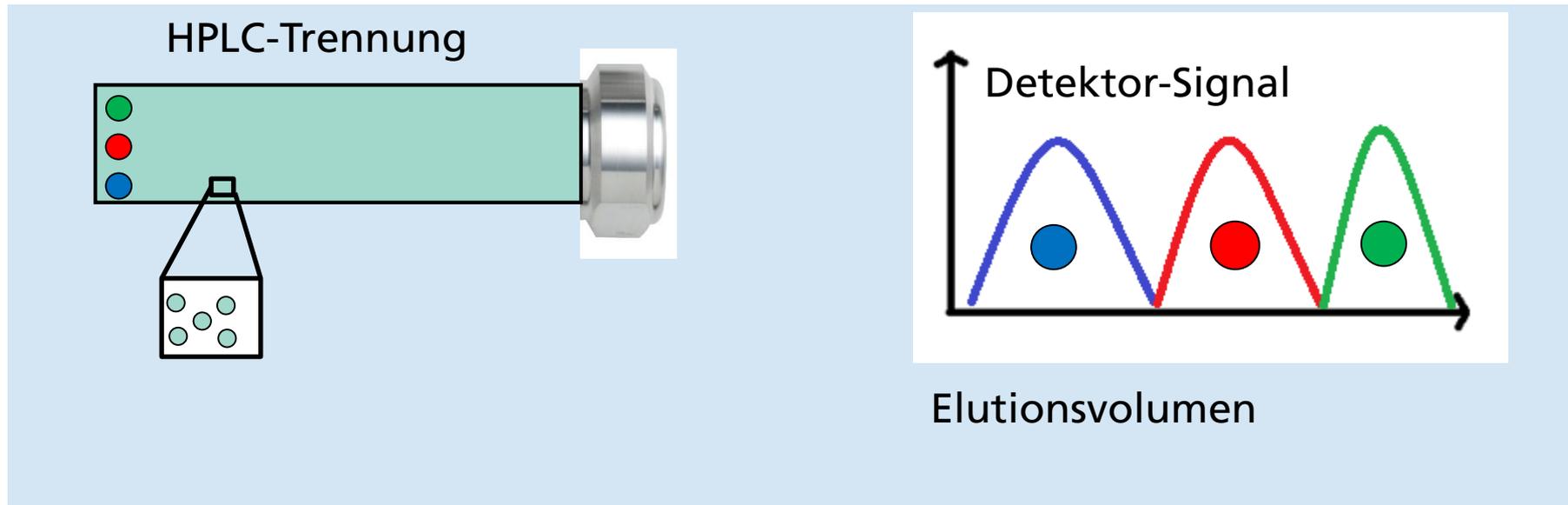
- Säule ist gefüllt mit porösen Partikeln
 - Poren ähnlich groß wie Polymermoleküle in Lösung
- Kleine Moleküle dringen in mehr Poren ein → haben größeres Volumen zur Verfügung
- Große Moleküle verlassen Säule schneller als kleine → Trennung

GPC-Ergebnisse - Molmassenverteilungen



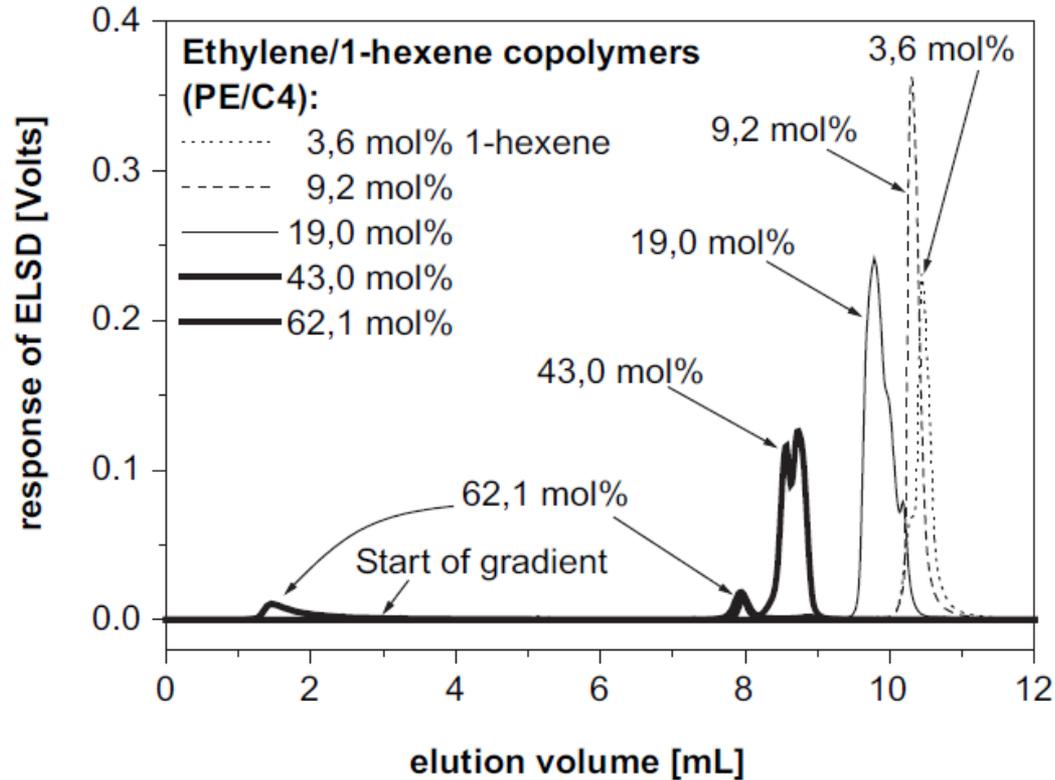
- Meist unimodale Verteilungen → 1 Peak
- Teils komplexere Verteilungen

Funktionsweise der einzelnen Techniken - HPLC



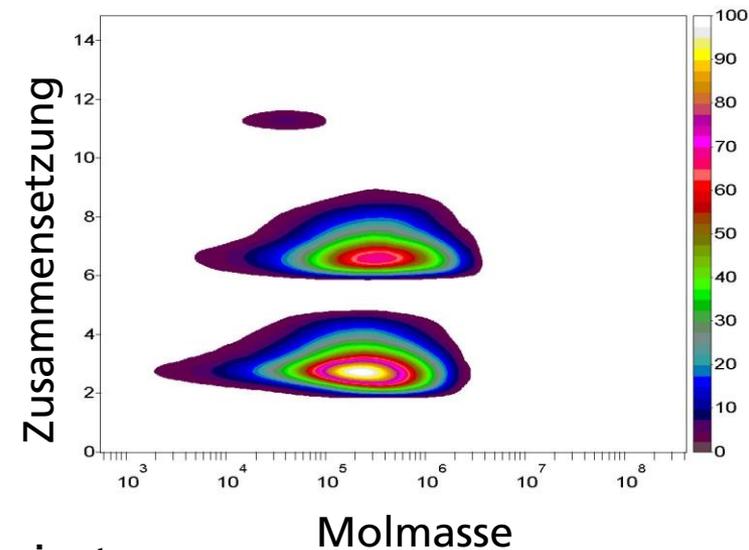
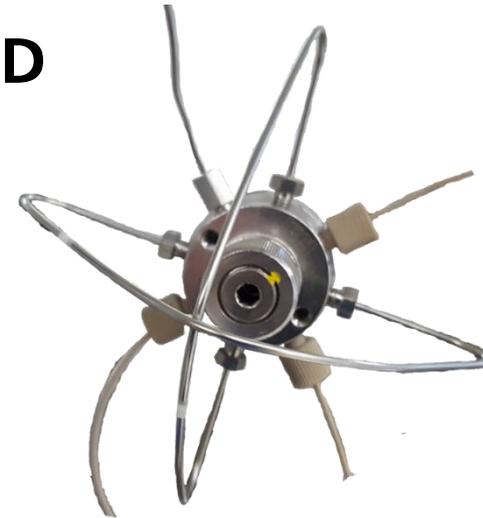
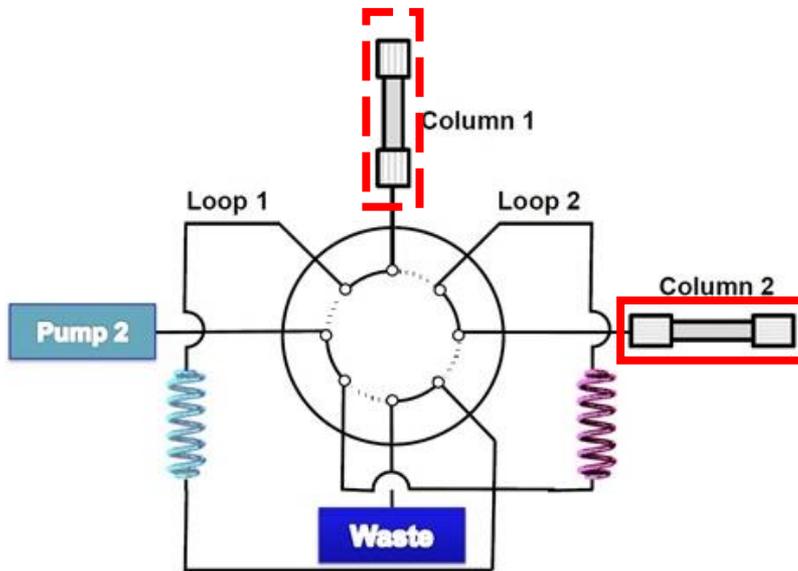
- Säule ist gefüllt mit porösen Partikeln
- Polymer adsorbiert auf dem Füllmaterial
- Adsorptionstärke abhängig von der Zusammensetzung Polymer/LM
- Gezielte Veränderung der Lösungsmittelzusammensetzung (Gradient)
- Moleküle verlassen Säule abhängig von ihrer Zusammensetzung

HPLC-Ergebnisse



- Häufig diskrete Peaks für einzelne Zusammensetzungen
- Teils breitere Zusammensetzungsverteilungen

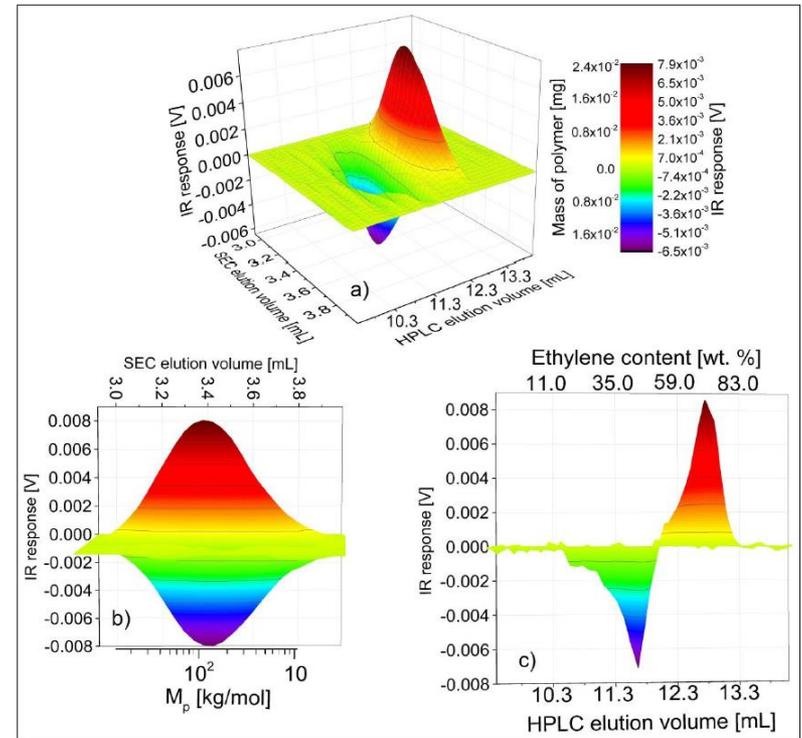
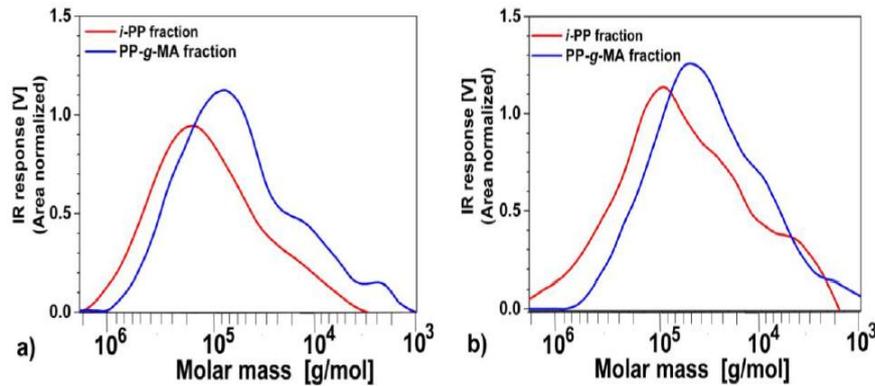
Funktionsweise der einzelnen Techniken – 2D



- HPLC-Trennung
- Sammeln kleiner Fraktionen
- Fraktionen werden jeweils mittels GPC analysiert
- Zusammenfügen der gewonnenen Informationen (Contour-Plot)

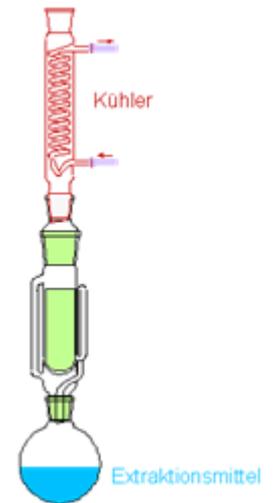
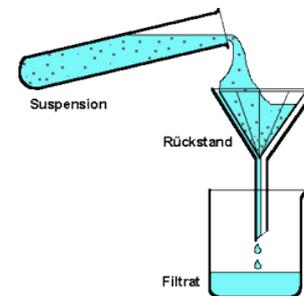
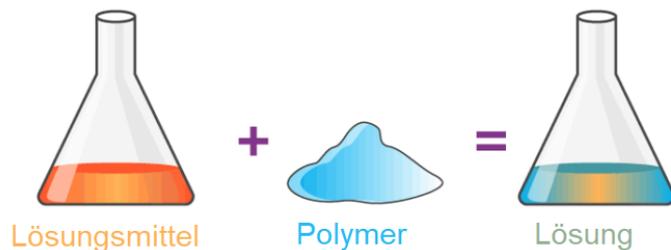
2D – Differenziertere Auswertung

- Contour-Plots (besonders für Laien) schwierig zu interpretieren
- Unterschiede per se nicht quantifizierbar
- ➔ Projektionen, Matrixverfahren



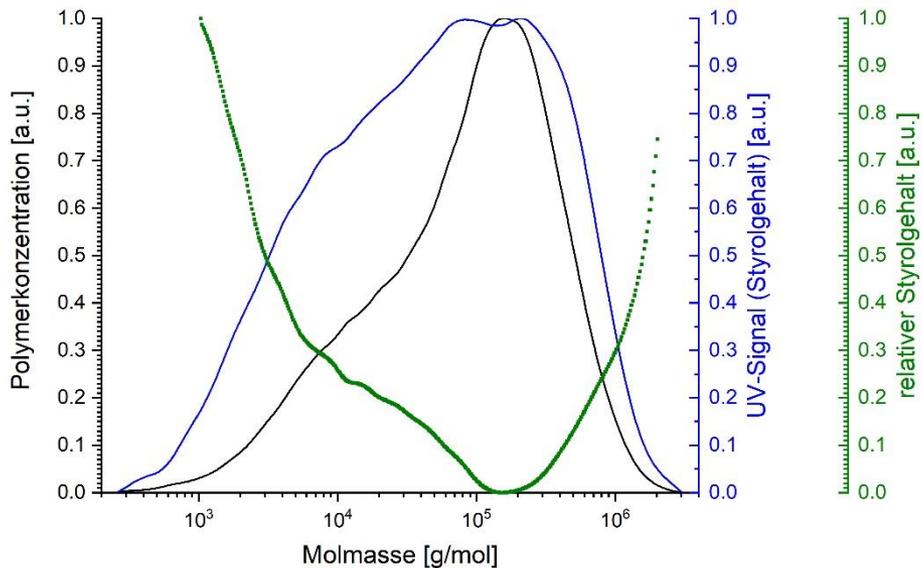
Einschränkungen (und Lösungen)

- Flüssigchromatografie → Polymer muss gelöst werden
 - Geeignete Lösungsmittel sind in der Regel bekannt
 - Abhängig vom Polymer → ggf. spektroskopische Identifikation
 - Unlösliche Füllstoffe stören
 - Abtrennung durch Filtration, teils Verwendung von Inlinefiltern
 - Vernetzte Kunststoffe sind unlöslich
 - Degradation → Fragmente → Extraktion und Analyse



Zusätzliche Optionen – Chemisch-sensitive Detektoren

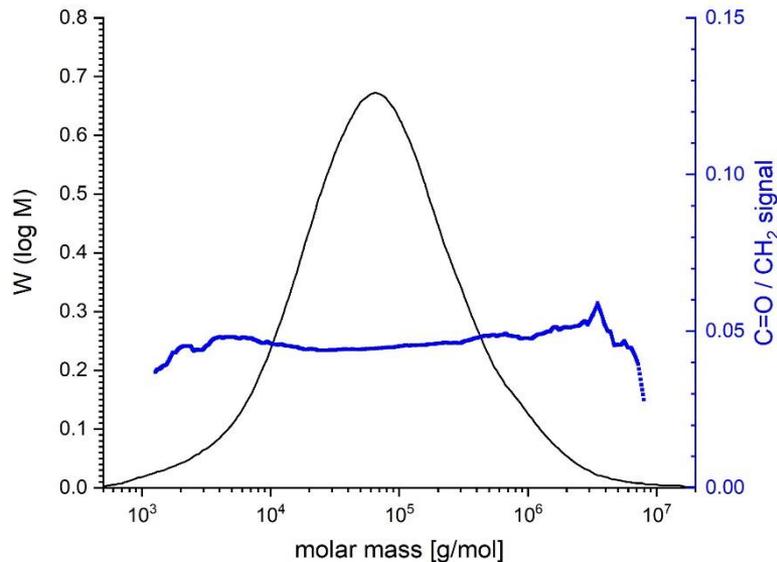
- GPC-UV (Raum- und(!) Hochtemperatur)
 - Nachweis verschiedener funktioneller Gruppen, insbesondere Aromaten (Comonomere, Marker (Derivatisierung))



Untersuchung der Verteilung von Styrol in einem Ethylen-Styrol-Copolymer

Zusätzliche Optionen – Chemisch-sensitive Detektoren

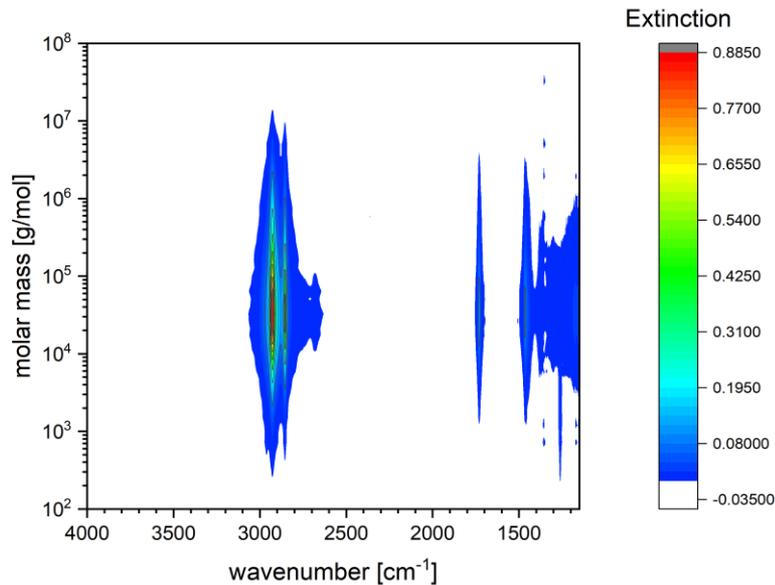
- GPC-IR6
 - Bandpassfilter für CH₃, CH₂ und C=O



Carbonyl(=MAA)-Gehalt als
Funktion der Molmasse in
P(E-MAA)-Copolymeren

Zusätzliche Optionen – Chemisch-sensitive Detektoren

- GPC-IR (Vollspektrum)
 - Komplette IR-Spektren für verschiedene Molmassen
 - Kopplung über Flusszelle



Zusammenhang
IR-Absorption/Molmasse für
P(E-MAA)

Zusätzliche Optionen – Fraktionierung + spektroskopische/ thermische Analyse

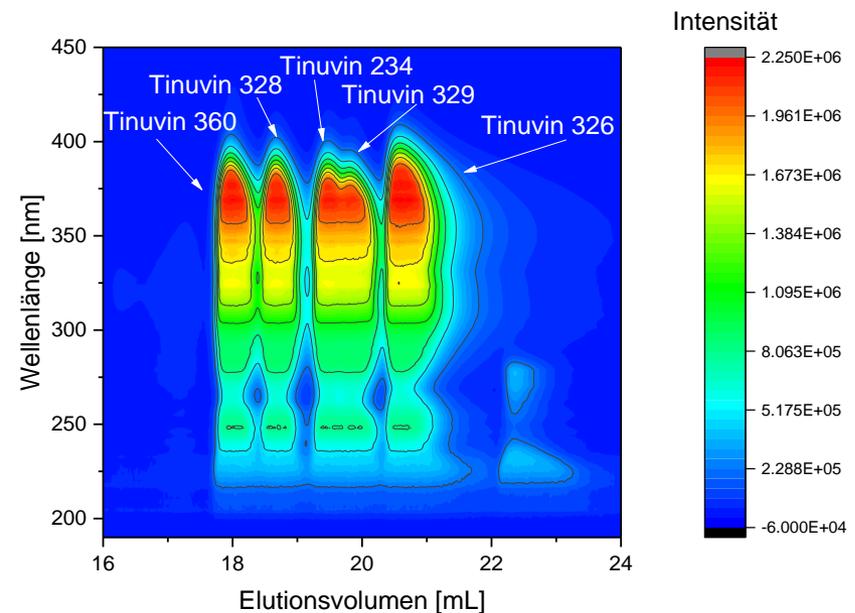
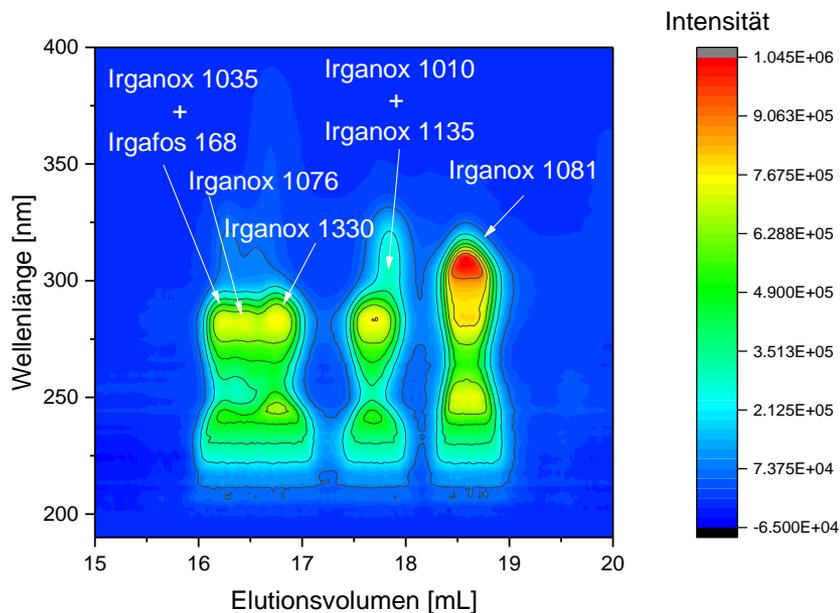
- Präparative Fraktionierung
 - Chromatografisch getrenntes Material wird isoliert
 - Bis zu ~ 50 mg/Fraktion realistisch möglich
 - Beliebige weitere Charakterisierung der Fraktionen (IR, NMR, DSC,...)



Fraktionator – Eigenbau
Flexibel einsetzbar bei
Temperaturen von ~ 25 - 200 °C

Abseits der klassischen Polymeranalyse – Bestimmung der Additivierung

- Additive mittels GPC trennbar (voneinander und vom Polymer)
- Identifikation über Elutionszeit und Absorptionsspektrum



Zusammenfassung

- Viele Schäden sind auf molekularer Ebene nachweisbar
- Oft: Makroskopischer Schaden – Mikroskopische (molekulare) Ursache
- Chromatografische Methoden erlauben einen detaillierten Blick auf molekulare Parameter
- Weitreichende Detektionsmöglichkeiten, vielfältige Optionen zur Methodenkopplung → Präzise Aufklärung von Batchunterschieden möglich