

**Untersuchung von ultrahochmolekularen
Polymeren mittels
asymmetrischer Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung
und Lichtstreu-/Konzentrationsdetektor-
Kombination**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
im Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Jonas Laudan
aus Hamburg

Hamburg 2004

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2000 bis Oktober 2003 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke angefertigt.

1. Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke

2. Gutachter:

Prof. Dr. H.-U. Moritz

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 01.07.2004

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke für seine Begleitung und Unterstützung sowie die Schaffung optimaler Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. K. Lunkwitz und Frau Dr. S. Schwarz (Institut für Polymerforschung Dresden e.V.) gilt mein Dank als Ansprechpartner und für anregende Diskussionen im Rahmen des gemeinsam durchgeführten AiF-Projektes „Reaktionen von Modellpolyelektrolyten in Mehrphasensystemen am Beispiel von technischen Trüben“.

FNR-Projekt Nr. 211 „Festflüssigtrennung mit kationischen Stärken“

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der Anlage METHA und insbesondere Herrn U. Bracker vom Amt für Strom- und Hafenbau der Hansestadt Hamburg für die Unterstützung bei den technischen Versuchen in den Jahren 1999 und 2000.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Kollegen des Arbeitskreises und des Instituts für ihre freundliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit bedanken. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. D.-O. Krentz und Dr. G. Oelmeyer für die gute und produktive Zusammenarbeit im Bereich der Fest/Flüssig-Trennung.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Chem. P. Pfefferkorn, Frau Dipl.-Chem. C. Lohmann und Herrn Dr. D.-O. Krentz bedanken für ihre hilfreichen und anregenden Diskussionen im Bereich der Entwässerung, Fraktionierungstechniken und der Lichtstreuung. Sowie Frau S. Warfelmann für Ihre tatkräftige Unterstützung.

Publikationen

D.-O. Krentz, G. Oelmeyer, J. Laudan, W.-M. Kulicke:
„Influence of flocculant charge on the dewaterability of flocculated clay suspensions“
Colloid Polym Sci, DOI 10.1007/s00396-002-0789-6

Posterbeiträge

O. Krentz, G. Oelmeyer, J. Laudan, W.-M. Kulicke
„Vergleichende Untersuchungen über die mechanische Belastbarkeit geflockter Suspensionen in der Fest/Flüssig-Trennung“,
23. Hamburger Makromolekulares Symposium, 25.-26. September 2000, Hamburg

J. Laudan, G. Oelmeyer, O. Krentz, W.-M. Kulicke
„Untersuchung von ionischen Stärkederivaten im Hinblick auf ihre Wirksamkeit bei der Fest/Flüssig-Trennung“, 7. Symposium -
Nachwachsende Rohstoffe für die Chemie, 20.-22. März 2001, Dresden

J. Laudan, W.-M. Kulicke
„Bestimmung der Lösungs- sowie komplexer Überstrukturen von Cellulosederivaten in verdünnten bis mäßig konzentrierten Lösungen“,
DFG-Berichtstreffen im Rahmen des Schwerpunktprogramms
„Cellulose und Cellulosederivate – molekulares und supramolekulares Strukturdesign“
Bad Herrenalb 4. - 6. März 2001

N. Smolka, S. Schwarz, G. Petzold, K. Lunkwitz, O. Krenz, J. Laudan, W.-M. Kulicke
„Influence of polyelectrolytes onto the stability of multistage systems at solid/liquid separation process“, September 2001, Dresden

Vorträge

J. Laudan, Werner – Michael Kulicke

„Flow Field-Flow Fractionation (F⁴) connected to Multi Angle Laser Light Scattering (MALLS) as a tool for the determination of molar mass & particle size distribution of water soluble polymers“

7. Internationale FFF-Tagung in Amsterdam, 2.7. – 5.7.2002

Zusammenfassung

Wasserlösliche Polymere und Polyelektrolyte werden auf Grund ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeiten z.B. als Fließverbesserer, als Verdickungs- und Stabilisierungsmittel technisch eingesetzt. Die Eigenschaften dieser Polymere hängen sowohl von ihrer Molmasse und deren Verteilung als auch von ihrer Lösungsstruktur ab. Damit die Polymere im Hinblick auf ihre unterschiedlichen Einsatzgebiete hin optimiert werden können, ist die Kenntnis der Molmasse und der Molmassenverteilung sowie der Lösungsstruktur von entscheidender Bedeutung.

Ziel dieser Arbeit war es, ausgewählte wasserlösliche Polymere im Hinblick auf ihre Molmasse und ihre Radien sowie deren Verteilungen zu untersuchen. Struktureigenschafts-Beziehungen erlauben eine Beschreibung des Zusammenhangs zwischen molekularen Parametern und den makroskopischen Eigenschaften. Durch die Kopplung einer Fraktionierungseinheit, wie der asymmetrischen Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung (aFFFF) oder der Größenausschlusschromatographie (SEC) mit einem Vielwinkellichtstreu- (MALS) und einem Konzentrationsdetektor (DRI), kann ein Zusammenhang zwischen der Molmasse M und dem Trägheitsradius R_G erstellt werden.

Zunächst wurden partikuläre ungeladene Systeme, wie Polystyrollatices, Rinderserum Albumin und ein Proteinstandard untersucht. Mit Hilfe der bekannten Größen dieser Polymere wurde die Kopplung der aFFFF mit der MALS-DRI überprüft, um Schwachstellen im System zu erkennen. Dabei konnten Mischungen aus Polystyrollatices und Rinderserum Albumin (BSA) in Monomer und Dimer getrennt werden. Ebenso konnte der Proteinstandard getrennt werden. Die Elutionsdiagramme des BSA gaben dabei Auskunft über Unregelmäßigkeiten im Fraktionierungssystem.

Um die Grenzen der aFFFF zu erkunden und Arbeitstechniken zu erarbeiten, wurden danach partikuläre, molekulardisperse Proben untersucht. Dazu zählen: Dextran, Hydroxyethylstärke, Acetylstärke und andere.

Bei der Überprüfung der Leistungsfähigkeit der aFFFF/MALS-DRI mittels verzweigtem Dextran wurden Molmassen von 23.000 bis 640.000 g/mol und Trägheitsradien von 9 bis 22 nm erhalten. Beim Vergleichen der Ergebnisse mit vorherigen Arbeiten und den Literaturdaten konnten gute Übereinstimmungen festgestellt werden.

Ausgewählte Proben wurden zusätzlich mit bekannten Methoden zur Untersuchung von molekulardispersen Lösungen wie Größenausschlusschromatographie und Viskosimetrie, verglichen. Hierbei wurden die Einschränkungen dieser etablierten Methoden bezüglich der anwendungstechnisch relevanten Polyelektrolyte deutlich. Einige der kationischen Polyelektrolyte konnten mit der aFFFF/MALS-DRI-Kopplung umfassend charakterisiert werden.

Zum besseren Vergleich der verbreiteten Methode der relativen Größenausschlusschromatographie mit der aFFFF-Trennmethode, wurde diese Anlage auch mit einem Lichtstreu- und Konzentrationsdetektor (SEC/MALS-DRI) gekoppelt und anhand von theoretischen Überlegungen und praktischen Ergebnissen verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass die aFFFF/MALS-DRI der SEC/MALS-DRI in Bezug auf die Trennleistung nur geringfügig überlegen ist, aber der zu großen Molmassen hin erweiterte Arbeitsbereich und die höhere Flexibilität des Systems Vorteile bietet.

Um zu prüfen, ob sich mit der Kopplung aus neuartiger Fraktionierungsmethode und Lichtstreu- und Konzentrationsdetektor anwendungsspezifische Ergebnisse erhalten lassen, wurden kommerziell erhältliche kationische Flockungshilfsmittel (FHM) untersucht. Dazu wurden zuerst die Entwässerungseffektivitäten einer ausgewählten Probenreihe an einer technischen Trübe ermittelt.

Es ist wünschenswert, hier einen Zusammenhang zwischen den molekularen Parametern und den Entwässerungseigenschaften der Flockungshilfsmittel herzustellen, da es bis heute keine gesicherten Erkenntnisse über die Zusammenhänge zwischen FHM, Trübe und molekularen Eigenschaften der Probe gibt. Ein spezifisches Entwässerungsproblem muss daher durch eine aufwendige Versuchsreihe gelöst werden. Vorhersagen über die Eignung eines FHM für die Fest/Flüssig-Trennung unbekannter Trüben sind deshalb zumeist nicht möglich.

Es wurde beispielhaft eine technische Trübe ausgewählt und mit unterschiedlichen Polykationen geflockt. Dazu wurde eine kationische Probenreihe gewählt, die sich durch Ladung, Molmasse und chemischen Aufbau unterschied. Um Vergleichbarkeit gewährleisten zu können, wurde auf eine patentierte Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA) zurückgegriffen. Die damit erhaltenen Ergebnisse wurden mit denen aus der Untersuchung mittels aFFFF erhaltenen verglichen. Es konnte jedoch kein signifikanter Zusammenhang zwischen den gemessenen molekularen Parametern und der Entwässerungseffektivität festgestellt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die in dieser Arbeit mit einem wässrigen Puffer betriebene Kopplung zwischen asymmetrischer FFFF und Vielwinkellichtstreuung und Konzentrationsdetektor ein wertvolles Mittel zur Charakterisierung einer Vielzahl von wasserlöslichen Polymeren darstellt. Es konnte gezeigt werden, dass sich mit dieser Methode die molekularen Parameter für partikuläre und molekulardisperse Systeme ermittelt liessen. Für ausgewählte Polymere konnten die Beziehungen zwischen makroskopischen und molekularen Eigenschaften, die R_G -M-Beziehungen, bestimmt werden. Zur weiteren Etablierung der chromatographischen Methode der asymmetrischen Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung mit geeigneter Detektorkopplung bedarf es besonderer Anstrengungen und Verbesserungen, besonders im Bereich der Trennmembranen und Regeleinheiten zur Steuerung und Konstanz der Flüsse im System.

Summary

Because of their manifold applications water soluble polymers and polyelectrolytes are used technologically for example as flow improvers, thickeners and stabilizers. The properties of these polymers depend on molar mass and distribution, as well as solution structure. In order to optimize polymers to specific applications, the knowledge of molar mass, distribution and solution structure is of great importance.

The aim of this work was to characterize selected water soluble polymers with regard to molar mass and radii, and also to distribution. Structure-property relationships allow a description of the correlation between the molecular parameters and the macroscopic properties.

By the coupling of a fractionation method, like the asymmetrical Flow Field-Flow-Fractionation (aFFFF) or the Size Exclusion Chromatography (SEC) with a Multi Angle Light Scattering detector (MALS) and a Differential Refractive Index Detector (DRI), a relationship between the molar mass M and the radius of gyration R_g can be established.

First, particular -uncharged- systems, like narrowly distributed polystyrene latices, bovine serum albumine (BSA) and a protein standard were investigated. Since the properties of these polymers are known and some of them are available as standards, the coupling of the aFFFF with MALS/DRI was tested to identify deficiencies in the new fractionation system.

Due to their defined structure, proteins (i.e. bovine serum albumine, BSA) are also very suitable as standards and so they also were fractionated. The mixtures of polystyrene latices and of BSA could be fractionated into the monomer and dimer. The elution diagram of BSA and the shape of the elution curves could give information about irregularities in the separating system.

To identify the limits of the aFFFF and to develop working techniques, the following particular, molecular disperse samples were tested: dextrane, hydroxyl ethyl starch (HES), acetyl starch (AS) and others.

From the test of the limits of the aFFFF-MALS/DRI using a sample of branched dextrane, molar masses from 23,000 to 640,000 g/mol and radii of gyration from 9 to

22 nm were obtained. These agree well with results of previous works and literature data.

Additionally, selected samples were compared with known methods for the characterization of molecular disperse solutions like SEC and viscosity. Here the restrictions of these established methods according to the technical use of polyelectrolytes became significant. Some of the investigated cationic polyelectrolytes could be characterised by the coupling of aFFFF and MALS/DRI.

For a better comparison of the established method of the relative SEC with the aFFFF fractionation method, this system was additionally coupled with a lightscattering- and a concentration detector; a comparison with theoretical and experimental results was made. It could be shown that the aFFFF-MALS/DRI is slightly better than the SEC, with respect to separation. The expanded working range -to include larger molar masses- and the higher flexibility of the aFFFF system are advantageous. The aFFFF offers some additional advantages, short measuring time, lower quantity of is test item is required and easy to clean and maintaining the system.

To test if technically usable results can be found by the coupling of the new fractionation method with a light scattering and concentration detector, commercially available cationic polyelectrolytes were investigated. Cationic polyelectrolytes are technical used as flocculating agents. First dewatering proberities of selected samples were tested on a technically cloudy solution.

It was desirable to establish a connection between the molecular parameters and the dewatering properties of the flocculating agents, because there is currently no reliable knowledge about the relationships between flocculating agents, cloudiness and molecular properties of the sample. A specific dewatering problem, therefore, must be solved by a complicated series of tests. Predictions about the suitability of a flocculating agent for the solid/liquid-separation of an unknown cloudy solution, so often, are not possible.

In this work a technically cloudy solution was chosen and flocculated with different cationic polyelectrolytes. For this example a cationic series of samples, which differed in charge, molar mass and chemical structure, was chosen. To compare the results, a patented flocculating and dewatering device (FEA) was used. The dewatering results obtained were compared with those of the polymer characterization by

aFFFF, but no significant relation between the measured molecular parameters and the dewatering results could be found.

In short, the coupling of aFFFF and MALS/DRI is able to characterize many water soluble polymers. This work demonstrated, that the molecular parameters for molecular disperse and particular disperse systems could be determined. For some selected polymers the relationships between the radius of gyration and the molar mass (R_G -M-relationship) could be determined. To further develop these chromatographic methods, an improvement of the accumulation membranes and a better regulation and constancy of the different flows in the system is necessary.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	3
1.1	Lösungsstrukturen von Polymeren.....	6
1.2	Zielsetzung der Arbeit.....	8
2	Theoretische Grundlagen.....	10
2.1	Molmasse und Molmassenverteilung.....	10
2.2	Polymere in Lösung.....	13
2.3	Lichtstreuung.....	20
2.3.1	Lichtstreuung nach Debye.....	27
2.3.2	Lichtstreuung nach Mie	31
2.4	Der zweite Virialkoeffizient.....	32
2.5	Das Brechungsindexinkrement.....	32
3	Apparative Methoden.....	35
3.1	Feld-Fluss-Fraktionierung.....	36
3.1.1	Trennprinzip der symmetrischen Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung.....	39
3.1.2	Trennprinzip der asymmetrischen Fluss Feld-Fluss Fraktionierung (aFFFF).....	41
3.1.3	Technische Ausführung der Anlage.....	47
3.2	Größenausschlusschromatographie (SEC).....	49
3.2.1	Apparative Nachteile der Größenausschlusschromatographie (SEC)....	51
3.3	Kopplung von Methoden zur Bestimmung der absoluten Molmasse sowie deren Verteilung.....	52
3.4	Viskosimetrie.....	56
3.4.1	Polyelektrolyte in salzfreier Lösung.....	59
4	Ergebnisse und Diskussion.....	61
4.1	Partikuläre Systeme.....	63
4.1.1	Polystyrollatices.....	63
4.2	Globuläre Proteine.....	71
4.2.1	Albumin.....	71
4.2.2	Globulärer Proteinstandard.....	77
4.3	Lineare Polymere.....	80

4.3.1	Celluloseether.....	80
4.3.2	Polyvinylalkohol.....	84
4.4	Verzweigte Polymere.....	92
4.4.1	Dextrane.....	92
4.4.2	Hydroxyethylstärke (HES).....	105
4.4.3	Acetylstärke.....	110
4.5	Polyelektrolyte.....	114
4.5.1	Polyanionen: Carboxymethylcellulose.....	115
4.5.2	Polyanionen: κ -Carrageenan.....	128
4.5.3	Polykationen: PTAC / PTCA.....	132
5	Fazit und Ausblick.....	150
6	Experimenteller Teil.....	154
6.1	Asymmetrische Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung / Vielwinkellichtstreu- / Konzentrationsdetektor (aFFFF/MALS/DRI).....	154
6.2	Herstellung von Flockungshilfsmittel-Lösungen.....	158
6.3	Druckfiltrationstests.....	159
6.4	Bestimmung des Trockenrückstandes.....	159
6.5	Bestimmung des Trockengehaltes.....	159
6.6	^{13}C -NMR-Spektroskopie.....	160
6.7	Probenpräparation für die ^{13}C -NMR-Spektroskopie	161
6.8	Viskosimetrie.....	161
6.9	Lösungsmittelherstellung.....	161
6.10	Salzgehaltbestimmung.....	161
7	Anhang.....	162
7.1	Fehlerbetrachtung.....	162
7.2	Sicherheitshinweise.....	163
8	Literaturverzeichnis.....	164
9	Abkürzungsverzeichnis.....	178

1 Einleitung

Wasserlösliche Polymere stellen heute einen wichtigen Bestandteil des täglichen Lebens dar. So findet man sie zum Beispiel in Kosmetika, Waschmitteln, bei der Abwasserbehandlung, im pharmazeutischen Bereich für die kontrollierte Abgabe von Wirkstoffen, bei der tertiären Erdölförderung, in Strömungsmodifizierern und im Lebensmittelbereich.

Der Verbrauch an wasserlöslichen Polymere in den westlichen Industrieländern betrug im Jahre 2000 (siehe Tabelle 1-1).

Tabelle 1-1 Verbrauch an wasserlöslichen Polymeren im Jahre 2000¹

	Verbrauch
Europa	7,5 Mio. Tonnen
USA	4 Mio. Tonnen
Japan	1,5 Mio. Tonnen

Bis 2005 wird diesem Industriemarkt ein Wachstum von 2,7 % pro Jahr vorausgesagt. Nach Einschätzung von Wirtschaftsanalysten werden dabei die natürlichen wasserlöslichen Polymere, wie zum Beispiel Gummi arabicum, Gelantine und Casein, immer mehr durch modifizierte Biopolymere und synthetische Polymere verdrängt werden^{1,2}.

Die wasserlöslichen Polymere lassen sich dabei in drei Klassen einteilen.

Erstens sind dies die biologischen Polymere, die von der Menschheit seit mehreren Jahrhunderten als Lebensmittel, Hilfsstoffe und Werkstoffe verwendet werden. Dabei kommt hier den Polysacchariden, wie Zucker, Stärke und Cellulose eine Hauptrolle zu.

Die zweite Klasse sind die modifizierten Biopolymere, die als polymeres Rückgrat meistens ein Polysaccharid besitzen und die an einer oder mehreren Stellen der Anhydroglucoseeinheit (AGU) mit Hilfe von Reagenzien modifiziert worden sind. Dabei können eine Vielzahl von unterschiedlichen Arten von Substituenten in das biopolymere Rückgrat eingebaut werden.

1 [CEH 2001]

2 [Buscom Consulting]

Wirtschaftliche Bedeutung kommen hier besonders den Celluloseethern und -estern zu, denn durch die Derivatisierung werden diese erst wasserlöslich. Die Cellulosederivate werden in den unterschiedlichsten Einsatzbereichen verwendet, wie z.B. in Baustoffen, in Anstrichmitteln, in Kosmetika und als Verdickungsmittel.

In Tabelle 1-2 ist die Einteilung der gebräuchlichsten wasserlöslichen Polymere in die drei Klassen wiedergegeben.

Tabelle 1-2 Einteilung der gebräuchlichsten wasserlöslichen Polymere

Natürliche wasserlösliche Polymere	Modifizierte Biopolymere	Synthetische Polymere
Milch Proteine Agar Johannisbrotkernmehl Carrageenan Pectin Stärke Cellulose Xanthan Guar Pullulan Kurdlan	Carboxymethylcellulose Hydroxyethylcellulose Hydroxypropylcellulose Methylcellulose	Polyacrylamide Polyacrylsäure und Derivate Polyacrylsäure-co-polymere Polyvinylalkohol Polyamine Polyethylenimine quartäre Ammoniumpolymere Polyvinylpyrrolidone

Die dritte Klasse sind die synthetischen wasserlöslichen Polymere, die dank ihrer unterschiedlichen chemischen und physikalischen Struktur ein sehr weites Einsatzspektrum besitzen. Zu den Einsatzgebieten zählen unter anderem die Abwasserbehandlung, die Wasseraufbereitung, die Verwendung in Reinigungsmitteln und in Fließverbesserern.

Wegen der sich immer weiter spezialisierenden Einsatzgebiete von wasserlöslichen Polymeren ist es von fundamentalem Interesse die Lösungsstruktur beziehungsweise die Struktur-Eigenschafts-Beziehung dieser Polymere zu kennen und auf ein Anwendungsgebiet „maßzuschneiden“.

So hat zum Beispiel die Molmasse einen signifikanten Einfluss auf mechanische Eigenschaften von technisch hergestellten Polymeren.

In der folgenden Tabelle sind die mittleren Molekulargewichte sowie die mechanischen Eigenschaften von Polyethylen angegeben¹.

¹ [Müller 2001]

Tabelle 1-3 Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von Polyethylen vom mittleren Molekulargewicht [Müller 2001]

mittleres Molekulargewicht [g/mol]	24000	28000	32000	37000	44000
Zugfestigkeit [N/cm ²]	1080	1280	1520	1570	1720
Kältefestigkeit [°C]	-30	-40	-70	-80	-100

Neben der Kenntnis der mittleren Molmasse spielt die Molmassenverteilung eine entscheidende Rolle, so zum Beispiel beim Einsatz von Blutplasmaexpandern in der Medizin. Hier ist die Kenntnis der Molmassenverteilung und der Größenverteilung von überlebenswichtiger Bedeutung. So soll die applizierte Hydroxyethylstärke-Lösung den Blutvolumenverlust ausgleichen und durch die gelösten Polymere kommt es zu einem zusätzlichen Einsickern von Gewebewasser in die Blutbahn. Mit Hilfe des osmotischen Drucks, den die gelösten Polymere erzeugen, kann dieses Einsickern erreicht werden. Sind die Polymere aber zu klein, werden diese über die Niere relativ schnell wieder ausgeschieden; sind die Polymere dagegen zu groß, kann es zu einem lebensbedrohlichen anaphylaktischen Schock kommen¹.

Im Vergleich zu niedermolekularen Stoffen und einigen speziellen Biopolymeren, wie Proteinen, Enzymen und DNS (Desoxyribonucleinsäure), haben Makromoleküle keine einheitliche Molmasse. Es liegen vielmehr unterschiedlich breite Molmassenverteilungen vor. Die Molmasse eines makromolekularen Stoffes beeinflusst die elastischen und viskosen Eigenschaften², die zum Beispiel bei der Anwendung als Verdicker eine Rolle spielen.

Die Breite und Form einer Verteilungen ist unter anderem abhängig von den Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen. Um eine Korrelation zwischen den chemischen Strukturparametern wie zum Beispiel Teilchengröße, Molmasse und den Eigenschaften herzustellen, ist eine umfangreiche Analytik notwendig. Hierzu werden verschiedene Analysemethoden eingesetzt. Zu den gängigsten Methoden zählt die die Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography, SEC), die Viskosimetrie, die Feld-Fluss-Fraktionierung, die Vielwinkellichtstreuung und die NMR-Spektroskopie.

1 [Kulicke 1993]

2 [Kulicke 1986]

1.1 Lösungsstrukturen von Polymeren

Neben der Molmasse haben noch weitere lösungsmittelabhängige und -unabhängige Parameter Einfluss auf die Lösungsstruktur von Polymeren, wie zum Beispiel Ladung, Verzweigungen, Polymerisationsgrad, Monomerlänge und Bindungswinkel, aber auch äußere Bedingungen beeinflussen die Struktur¹.

Zur Beschreibung der geometrischen Abmessungen von Polymeren werden daher verschiedene Parameter verwendet.

Abbildung 1.1-1 zeigt die möglichen Formen, die ein Polymer in Lösung einnehmen kann.

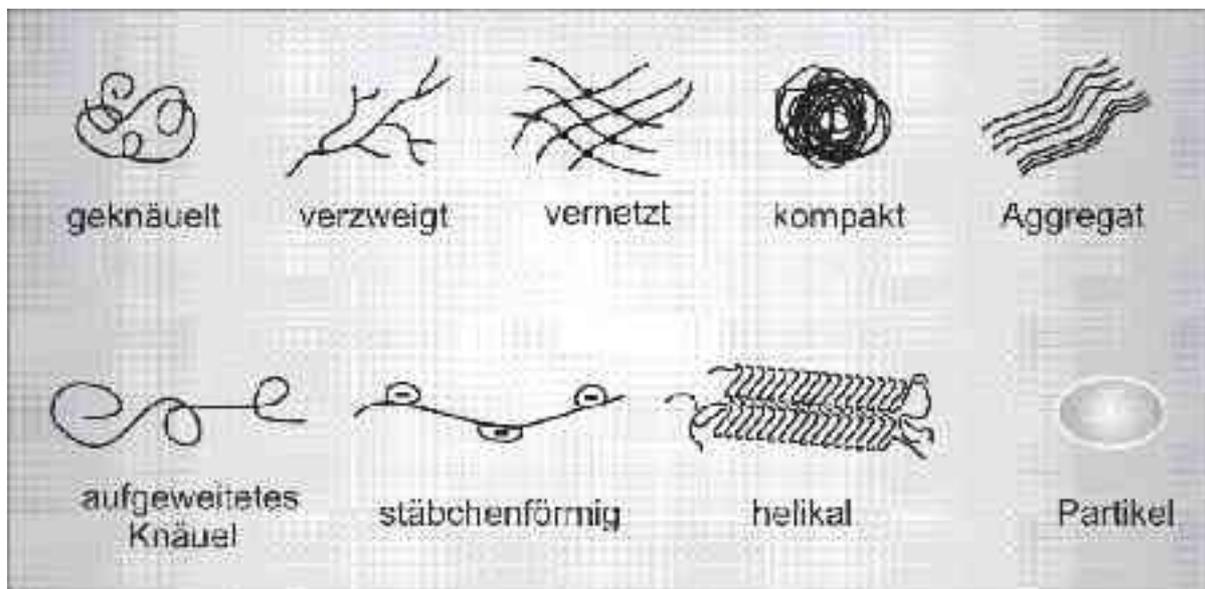


Abbildung 1.1-1 Unterschiedliche Lösungsstrukturen von Polymeren
(diese und folgende Abbildungen sind dem Grafikpool des AK Kulicke entnommen)

Da viele Polymere aus gleichen, untereinander kovalent verknüpften Untereinheiten bestehen, können sich diese Bindungen bei ausreichender Energiezufuhr frei drehen. Sie nehmen häufig einen Zustand an, der als statistisches Knäuel bezeichnet wird. Dabei kann das Polymer mit einer hinreichend großen Anzahl von Monomereinheiten verschiedene Konformationen gleicher potentieller Energie einnehmen. Die große Anzahl an möglichen Molekülgestaltformen ist dabei durch die relativ freie Drehbark-

1 [Vollmert 1979]

keit der C-C-Bindung gegeben. Eine Polymerkette kann dabei bis zu 2^{n-2} Konformationen einnehmen.

Zur Beschreibung des statistischen Knäuels wird meistens ein zeitliches Mittel der Molekülgestalt angegeben¹. Die Molekülgestalt wird unter anderem über den Trägheitsradius R_G oder die zeitlichen Mittelwerte des Fadenendabstandes h beschrieben^{2,3}.

Durch Messmethoden, wie zum Beispiel Viskosimetrie, SEC, dynamische Lichtstreuung und Feld-Fluss-Fraktionierung, wird die Volumenbeanspruchung des Polymers durch eine Kugel mit entsprechenden hydrodynamischen Eigenschaften beschrieben. Die unterschiedlichen Messmethoden liefern auch unterschiedliche Werte. In dieser Arbeit wird hauptsächlich der Trägheitsradius R_G verwendet, der über statische Lichtstremessungen zugänglich ist. Der Trägheitsradius R_G beschreibt die Masseverteilung des Polymers in Lösung um den Schwerpunkt herum. Bei viskosimetrischen Messungen wird in dieser Arbeit der effektive Radius $d_{[\eta]}$ angegeben.

Ein Zusammenhang zwischen Molmasse und Radius kann durch mehrere Korrelationsgleichungen beschrieben werden (Gleichungen 1.1-1 und).

$$R_G - M - \text{Beziehung:} \quad R_G = k_{RG} \cdot M^\nu \quad \text{Gleichung 1.1-1}$$

$$\text{Mark - Houwink - Beziehung:} \quad [\eta] = k_\eta \cdot M^\alpha \quad \text{Gleichung 1.1-2}$$

Der Exponent dieser Korrelationsgleichungen liefert dabei eine Aussage über den Lösungszustand und die Geometrie des Polymers.

Ebenfalls in Abbildung 1.1-1 sind Zusammenlagerungen von Polymerketten gezeigt, wobei sich Assoziate und Aggregate dadurch unterscheiden, dass Assoziate reversible Zusammenlagerungen sind.

1 [Flory 1975]

2 [Elias 1981]

3 [Wyatt Technology 1999]

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war es, einen möglichen Zusammenhang zwischen der durch chromatographische Methoden ermittelten Molmasse, dem Trägheitsradius sowie deren Verteilungen mit einer technischen Anwendung herzustellen.

Die meisten gängigen Methoden zur Polymercharakterisierung und zur Untersuchung ihrer Lösungsstrukturen bestimmen nur einzelne und durchschnittliche Größen, wie zum Beispiel die Molmasse, den hydrodynamischen Radius oder den effektiven Radius (erhältlich aus der Viskosimetrie). Ein direktes Vergleichen der durch unterschiedliche Methoden ermittelten Größen führt daher fast immer zu Problemen, die sich aus der Unkenntnis der Verteilung der Messgrößen ergeben.

Eine der gängigsten Methode zur Bestimmung der Molmasse eines Polymers ist die SEC. Durch die Kombination dieser relativen Fraktionierungsmethode mit einer absolut arbeitenden Detektionseinheit, wie zum Beispiel mit einem Lichtstreu- und Konzentrationsdetektor, kann diese Methode zur absoluten Molmassen- und Molmassenverteilungsbestimmung^{1,2,3} verwendet werden. Nachteilig wirkt sich jedoch der begrenzte Arbeitsbereich dieser Fraktionierungsmethode bei der Molmassenbestimmung aus. Sind die zu untersuchenden Polymere zu groß, können sie nicht mehr getrennt werden, es kommt zum Größenausschluss. Ebenso können die Wechselwirkungen der Probe mit dem Säulenfüllmaterial oder eine Degradation des Polymers zu verfälschten Ergebnissen führen. Es werden dann nicht die korrekten Eigenschaften der Probe wiedergegeben.

Als eine mögliche Alternative zur SEC hat sich die neue Methode der asymmetrischen Fluss Feld-Fluss Fraktionierung (aFFFF) erwiesen^{4,5}. Diese Technik kommt, im Gegensatz zur SEC, ohne eine stationäre Phase aus. Die Fraktionierung der Probe erfolgt durch unterschiedliches Diffusionsverhalten der untersuchten Moleküle. Ebenso bestehen umfassendere Möglichkeiten, die Trennparameter an das gestellte Trennproblem anzupassen.

Da die in dieser Arbeit verwendete Kopplung zwischen aFFFF und Lichtstreu- und Konzentrationsdetektor neu war, sollte zuerst untersucht werden, ob das System ge-

1 [Johann 1989]

2 [Jackson 1989]

3 [Wintermantel 1992]

4 [Wittgren 1997]

5 [Wittgren 1998]

eignet ist, unbekannte partikuläre und molekulardisperse Polymerproben zu charakterisieren.

Als erste Proben wurden daher partikuläre Standards (Polystyrollatice, Rinderserum Albumin) untersucht und danach molekulardisperse Proben (Dextran, Acetylstärke, Hydroxyethylstärke). Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden dann Biopolymere, modifizierte Biopolymere und synthetische Polymere in wässriger Lösung untersucht.

Abschließend sollten geladene, hochmolekulare synthetische Polyelektrolyte mit der Kopplung aus asymmetrischer Fraktionierungseinheit und Lichtstreu-, Konzentrationsdetektor charakterisiert werden. Dabei sollten mögliche Zusammenhänge zwischen dem Entwässerungsverhalten von kationischen Flockungshilfsmitteln und mit den ermittelten Probenparametern hergestellt werden.

Die sonst übliche Methode der SEC scheidet bei der Untersuchung von Polykationen schon von vornherein aus, da es durch ihre schwach anionisch geladene Oberfläche zu einer Adsorption der Polykationen kommen würde und daher zu keiner analytischen Trennung. Die Untersuchung von Polykationen erwies sich jedoch als äußerst schwierig, da neben der schwachen anionischen Ladung der Membranoberfläche Polykationen auch zu Aggregatbildung neigen.

In dem folgenden Kapitel wird auf die Molmasse und ihre Verteilung sowie auf Bestimmungsmethoden eingegangen. Das Thema Lichtstreuung wird dabei ausführlicher behandelt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Molmasse und Molmassenverteilung

Bedingt durch den Entstehungs- und Herstellungsprozess weisen die meisten Polymere keine einheitliche Molmasse auf, sondern besitzen eine Molmassenverteilung. Dieses gilt auch für viele Biopolymere. Ausnahmen bilden hier Proteine, Enzyme und DNS (in Abbildung 2.1-1 mit A gekennzeichnet). Bei Biopolymeren kann die Molmassenverteilung von mehreren Faktoren abhängen, wie zum Beispiel Wuchsstandort, Nährstoffangebot und Sonneneinstrahlung. Die Molmasse und auch deren Verteilung bestimmen viele Eigenschaften des Polymers.

Zur Beschreibung von Polymeren werden daher häufig Molmassenmittelwerte angegeben. Bei gleicher Molmassenverteilung erhält man je nach Bestimmungsmethode unterschiedliche Molmassenmittelwerte. Es werden daher unterschiedliche Molmassenmittelwerte definiert.

Abbildung 2.1-1 zeigt die unterschiedlichen Schwerpunkte an einer asymmetrischen Molmassenverteilung¹.

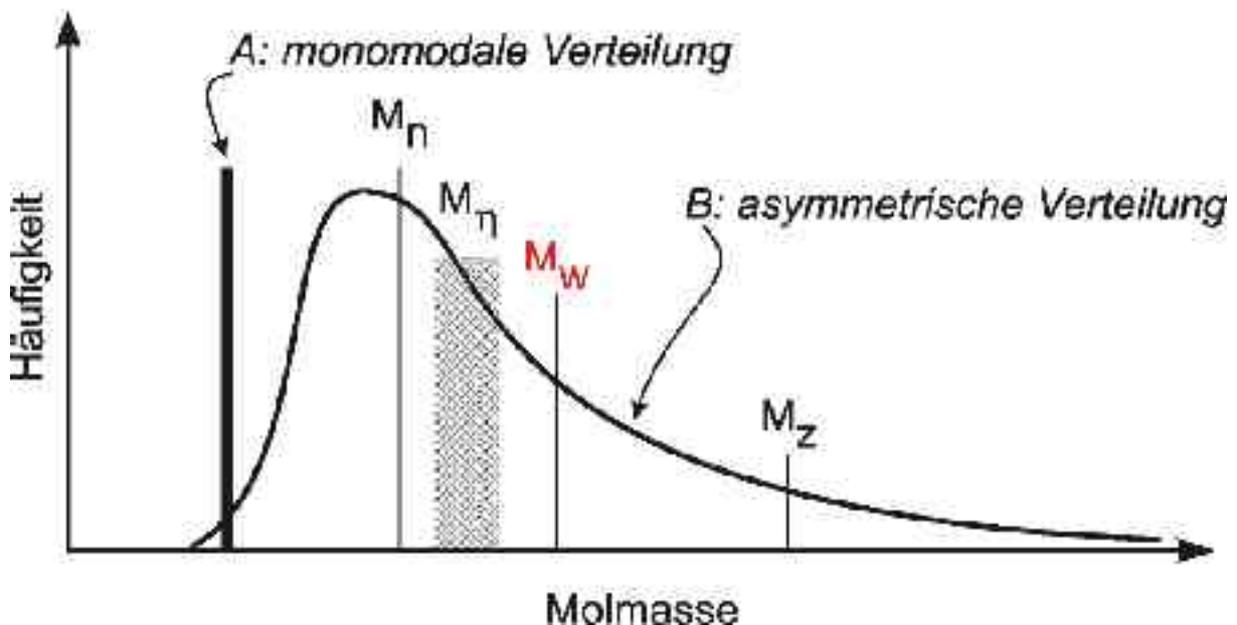


Abbildung 2.1-1 Molmassenverteilung eines Polymers mit unterschiedlichen Molmassenschwerpunkten

1 [Kratochvil 1987]

Die Molmassenmittelwerte lassen sich je nach Bestimmungsmethode als Zahlenmittel M_n , Gewichtsmittel M_w und z-statistisches Mittel (auch Zentrifugenmittel genannt) M_z angeben. In der Grafik ist der Molmassenschwerpunkt M_η , der sich aus viskosimetrischen Messungen ergeben würde, ebenfalls mit angegeben.

Die einzelnen Molmassenmittelwerte ergeben sich mit der Häufigkeit n_i der Molmasse M_i nach Gleichung 2.1-1 zu:

$$M_\beta = \frac{\sum_i n_i \cdot M_i^{\beta+1}}{\sum_i n_i \cdot M_i^\beta} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} M_n: \beta=0 \\ M_w: \beta=1 \\ M_z: \beta=2 \end{array} \quad \text{Gleichung 2.1-1}$$

Das Zahlenmittel M_n , welches mit Hilfe der Osmose bestimmt werden kann, berücksichtigt besonders die kurzkettigen Moleküle in einer Verteilung. Beim Gewichtsmittel M_w und beim z-statistischen Mittel gehen die hochmolekularen Anteile der Verteilung wesentlich stärker ein. Das Gewichtsmittel M_w kann durch Lichtstreuemessungen und das z-Mittel durch Ultrazentrifugation bestimmen werden.

Neben dem Molmassenmittelwert, wird häufig zur besseren Beschreibung die breite einer Verteilung angegeben. Die Breite einer Verteilung lässt sich über die Polydispersität angeben. Dazu wird häufig der Quotient aus Gewichts- und Zahlenmittel M_w/M_n gebildet. Die Polydispersität wird auch als Einheitlichkeit bezeichnet. Ist der Quotient aus Gewichts- und Zahlenmittel eins oder liegt er nahe eins, spricht man von einer monodispersen Probe.

Die Bestimmung der Molmasse kann, wie oben schon angedeutet, durch unterschiedliche Methoden erfolgen. Dabei lassen sich diese Methoden in verschiedene Gruppen einteilen. Zum einen sind dies die Relativmethoden, die vor der Bestimmung der Molmasse mittels eines bekannten Standards kalibriert werden müssen. Es werden die physikalischen Eigenschaften gemessen, die indirekt von der Molmasse abhängig sind. Dabei werden jedoch verschiedene Voraussetzungen gemacht, welche sich auf die Ähnlichkeit zwischen Kalibrier- und Probensubstanz beziehen. Gemeint sind chemische wie physikalische Eigenschaften.

Äquivalenzmethoden, wie beispielsweise die Endgruppenbestimmung, setzen die Kenntnis der chemischen Struktur voraus.

Zum anderen gibt es die Absolutmethoden, bei denen zur Bestimmung der Molmasse und deren Verteilung keine Annahmen über die Probe gemacht werden müssen. Die erhaltenen Messwerte lassen sich direkt in die entsprechenden Molekülparameter umrechnen. Zu den Absolutmethoden zählen die Lichtstreuung^{1,2,3}, die Ultrazentrifugation⁴ und die Membranosmometrie⁵.

Die verschiedenen Methoden der Molmassenbestimmung und deren ermittelte Mittelwerte sind in der Tabelle 2.1-1 aufgeführt.

Tabelle 2.1-1 Die verschiedenen Methoden zur Molmassenbestimmung und die daraus erhaltenen Molmassenmittelwerte

	Methode	Molmassenmittelwert	Molmassenbereich [g/mol]
Relativmethoden	Viskosimetrie	M_η	$10^2 - 10^8$
	SEC	M_{SEC}	$10^2 - 10^7$
Äquivalentmethoden	Endgruppenbestimmung	M_n	$10^2 - 2 \cdot 10^4$
Absolutmethoden	Membranosmometrie	M_n	$5 \cdot 10^3 - 10^6$
	Lichtstreuungsmessung	M_w	$> 10^2$
	Ultrazentrifugation	M_z	$10^2 - 10^8$
	MALDI-TOF-MS	M_n, M_w	$10^2 - 1,5 \cdot 10^4$

Die verschiedenen Anteile einer Molmassenfraktion an der gesamten Molmassenverteilung kann auf unterschiedliche Art graphisch dargestellt werden. Die Auftragung der jeweiligen Massenanteile w_i einer bestimmten Molmasse M_i an der gesamten Masse W der Probe kann kumulativ oder differentiell erfolgen. Die kumulative (auch integrale) Molmassenverteilung $W(M)$ gibt an, wie hoch der Massenanteil der Molmasse ist, der kleiner als M ist. Für den kumulativen Massenanteil $W(M)$ gilt folgende Gleichung 2.1-2

1 [Smoluchowski 1908]

2 [Mie 1908]

3 [Einstein 1910]

4 [Römpf 1995]

5 [Mächtle 1992]

$$W(M) = \frac{\sum_{M_i < M} c_i}{\sum_{M_i} c_i} \quad \text{Gleichung 2.1-2}$$

Dabei ist c_i die jeweilige ermittelte Konzentration des Probenanteils mit einer bestimmten Molmasse M_i . Bei der differentiellen Verteilung $w(M)$ wird der Massenanteil einer Fraktion mit der Molmasse M_i an der gesamten Masse M angegeben. Aus der kumulativen Molmassenverteilung kann man durch Differenzieren nach $d(M)$ die differentielle Molmasse $W(M)$ erhalten. Da die Auftragung meist logarithmisch erfolgt, ist für eine bessere Vergleichbarkeit eine Differenzierung nach $d(\log M)$ sinnvoll. Für die differentielle Auftragung gilt die Formel 2.1-3

$$w(M) = \frac{dW(M)}{d(\log M)} \quad \text{Gleichung 2.1-3}$$

In Gleichung 2.1-3 ist für jede Masse M_i der jeweilige Anteil an der gesamten Masse W wiedergegeben.

Weil sich durch die Lichtstremessungen die gewichtsmittlere Molmasse bestimmen lässt, wird in dieser Arbeit für alle untersuchten Polymere M_w angegeben.

2.2 Polymere in Lösung

Neben den oben genannten Parametern Molmasse und Molmassenverteilung ist auch die Gestalt eines Polymers in Lösung maßgeblich für seine physikalischen Eigenschaften verantwortlich.

Zur Beschreibung der geometrischen Abmessungen von Polymeren werden verschiedene Parameter verwendet. Bei Partikeln mit fest vorgegebener Form, etwa bei Kugeln, verwendet man den Radius, bei Scheiben den Durchmesser und die Höhe, bei dünnen, starren Stäbchen die Länge. Lineare, kettenförmige Polymere haben in

Lösung oder Schmelze keine fest vorgegebene Form. Sie liegen in einem Zustand vor, der als statistisches Knäuel bezeichnet wird. Um die Molekülgestalt beschreiben zu können, wird daher häufig das zeitliche Mittel dieser Gestalt angegeben.

Mit Hilfe des Trägheitsradius R_G kann die Molekülgestalt unabhängig vom chemischen Aufbau, wie etwa Verzweigungen oder ionogene Ladungen, beschrieben werden. Dabei wird zur Definition das Makromolekül in kleine Einheiten gleicher Masse m_i eingeteilt - wobei dann über alle Abstände r_i des Massenschwerpunktes gemittelt wird. Der Trägheitsradius ergibt sich aus folgender Definition:

Gleichung 2.2-1

$$\langle R_G^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i} \right)^{1/2} = \left(\frac{1}{M} \cdot \sum_i m_i r_i^2 \right)^{1/2}$$

Der Trägheitsradius ist der Radius eines Makromoleküls gleichen Trägheitsmomentes wie das betrachtete Makromolekül, bei dem jedoch alle Einheiten des Moleküls auf einer Kugelschale liegen.

Neben der Angabe des Trägheitsradius wird häufig auch der Fadenendabstand h (auch als End-zu-End-Abstand bezeichnet) angegeben. Er beschreibt, wie weit die Enden der makromolekularen Kette im zeitlichen Mittel voneinander entfernt sind. Diese Angabe ist nur für Moleküle mit einer linearen Gestalt sinnvoll, da für verzweigte Polymere eine solche Angabe wenig hilfreich ist.

Für lineare Polymere, die im Θ -Zustand (siehe hierzu auch Abbildung 2.2-1) vorliegen, kann ein einfacher linearer Zusammenhang zwischen dem Fadenendabstand h und dem Trägheitsradius R_G nach der folgenden Gleichung 2.2-2 hergestellt werden.

$$R_G^2 = \frac{1}{6} h^2$$

Gleichung 2.2-2

Der Θ -Zustand zeichnet sich dadurch aus, dass die Polymerknäuel scheinbar kräftefrei vorliegen, da intramolekulare Wechselwirkungen der Kettensegmente durch die Solvatationskräfte der Lösungsmittelmoleküle genau kompensiert werden.

Kommt es jedoch zwischen Polymer und Lösungsmittel zu Wechselwirkungen, so können diese mittels des Aufweitungsparameters ϵ beschrieben werden. Liegt das Polymer im Θ -Zustand vor, dann gilt für den Aufweitungsparameter $\epsilon = 0$. Wird nun das Polymer in einem thermodynamisch guten Lösungsmittel gelöst, dann wird ϵ größer Null, weil sich das Polymerknäuel aufweitet. Bei thermodynamisch schlechten Lösungsmitteln wird der Aufweitungsparameter kleiner Null und das Polymerknäuel schrumpft gegenüber dem Θ -Zustand.

Auch für aufgeweitete Polymere kann mit der Formel 2.2-3 ein Zusammenhang zwischen R_G und R_h hergestellt werden.

$$h = R_G \cdot \sqrt{6 + 5\epsilon + \epsilon^2} \quad \text{Gleichung 2.2-3}$$

Um einen Zusammenhang zwischen Molmasse und Trägheitsradius herzustellen, wird nach folgender empirischer Formel vorgegangen.

$$R_G = k_{R_G} \cdot M^\nu \quad \text{Gleichung 2.2-4}$$

mit k_{R_G} als stoffabhängiger Konstante

Gleichung 2.2-4 wird häufig auch als R_G -M-Beziehung bezeichnet. Der in dieser Gleichung gegebene Exponent ν ist eine wichtige Größe zur Beschreibung der Lösungsgestalt von Polymeren. Der Exponent ν kann dabei den theoretischen Grenzwert $1/3$ für eine Vollkugel und 1 für ein dünnes, starres Stäbchen annehmen. Handelt es sich um ungestörte und flexible Polymerknäuel im Θ -Zustand, nimmt der Exponent einen Wert von $0,5$ ein. Mit zunehmender thermodynamischer Lösungsmittelgüte nimmt der Exponent ν zu, für thermodynamisch schlechte Lösungsmittel gilt der umgekehrte Zusammenhang. Zwischen dem Exponenten ν und dem Aufweitungsparameter ϵ ergibt sich nach Gleichung 2.2-5 folgender Zusammenhang:

$$\epsilon = 2\nu - 1$$

Gleichung 2.2-5

Je kleiner der Exponent ν ist, desto kompakter ist das Teilchen und desto besser ist die Raumauffüllung. Mit Hilfe des Exponenten ν kann nicht nur die Geometrie, sondern auch die Segmentdichte der Teilchen bestimmt werden. Diese Aussage gilt streng genommen nur für lineare Moleküle, da Verzweigungen dazu führen, dass ν einen kleinen Wert einnimmt. Daher ist die Aussagekraft für verzweigte Systeme nicht mehr gegeben. Gleiches gilt auch für assoziierte und/oder aggregierte Teilchen, da bei diesen die Segmentdichte größer ist und daher der Exponent ν der R_G -M-Beziehung kleiner ist als bei linearen Polymeren.

Abbildung 2.2-1 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Trägheitsradius R_G und der Molmasse M in einer doppeltlogarithmischen Darstellungsweise. Der Exponent ν dieser R_G -M-Beziehung ergibt sich direkt aus der Steigung der Geraden.

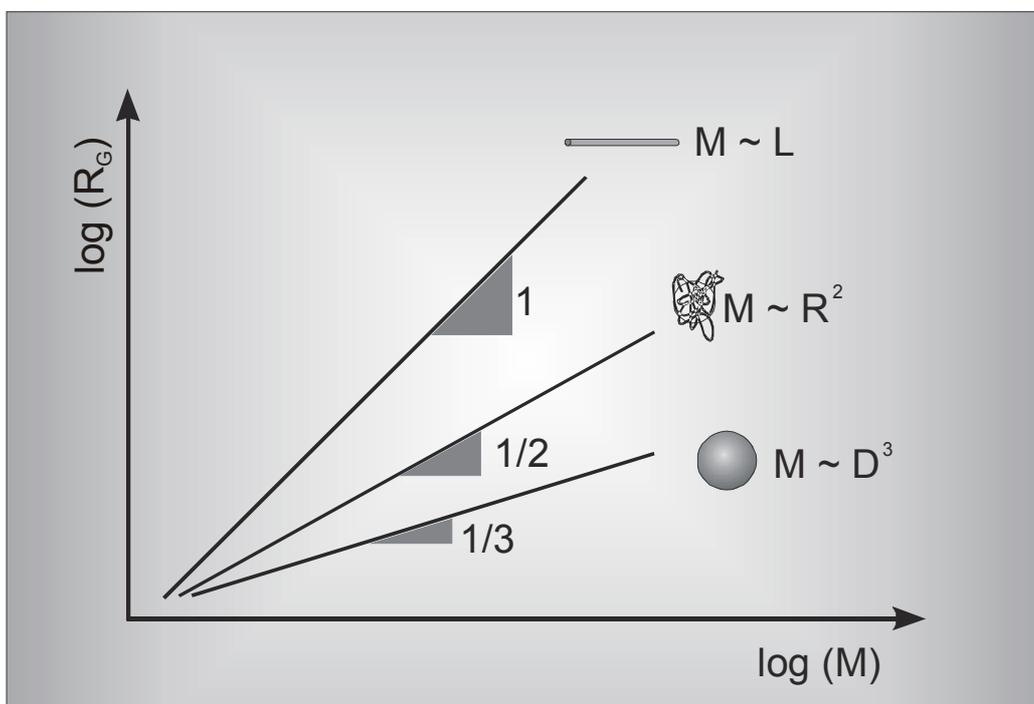


Abbildung 2.2-1 Unterschiedliche Lösungsstrukturen von Polymeren in Lösung

Da reale Ketten jedoch stark von idealen Ketten abweichen können, müssen weitere Anpassungsparameter zur Kettenflexibilität eingeführt werden¹. Diese sind:

- die Kuhn'sche statistische Segmentlänge L_K
- die Persistenzlänge L_p

Der oben genannte hydrodynamische Radius R_h stellt einen weiteren wichtigen Parameter zur Beschreibung der Volumenbeanspruchung dar. Dieser entspricht dem Radius einer Kugel mit vergleichbaren hydrodynamischen Eigenschaften. Im Gegensatz zu dem Trägheitsradius R_G , bei dem die weiter entfernten Segmente des Polymers stärker gewichtet werden, wird der hydrodynamische Radius R_h durch die kurzen Intersegmentabschnitte bestimmt und der hydrodynamische Radius ist über die reziprok gemittelten Abstände gemäß Gleichung 2.2-6 definiert. Durch diesen Unterschied können sich der Trägheitsradius R_G und der hydrodynamische Radius R_h bis zu einem Faktor 2 unterscheiden.

$$R_h = \left(\frac{1}{M} \cdot \sum_i m_i \cdot r_i^{-1} \right)^{-1} \quad \text{Gleichung 2.2-6}$$

r_i stellt den Abstand zwischen den einzelnen Segmenten der Masse m_i dar

Mit Hilfe verschiedener Charakterisierungsmethoden ist der hydrodynamische Radius zugänglich. Zu diesen Messmethoden gehören unter anderem die Viskosimetrie und die ungekoppelte FFFF-Methode. Beide Methoden ergeben aber auch leicht unterschiedliche Werte für den hydrodynamischen Radius. Die Bestimmung des hydrodynamischen Radius mit Hilfe der FFFF liefert den durch den Diffusionskoeffizienten D bestimmten Radius. Durch die Stokes-Gleichung kann der hydrodynamische Radius $R_h[D]$ erhalten werden, wobei viskosimetrische Messungen über den Staudinger-Index $[\eta]$ den so genannten Einstein-Radius $R_h[\eta]$ ergeben. In verdünnten Lösungen gelten für die beiden hydrodynamischen Radien die in Gleichung 2.2-7 und 2.2-8 genannten Zusammenhänge:

1 [Kuhn 1934]

$$R_h[\eta] = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot M \cdot [\eta]}{10 \cdot \pi \cdot N_A}} \quad \text{Gleichung 2.2-7}$$

$$R_h[D] = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad \text{mit} \quad D = \frac{\langle \Delta x^2 \rangle}{2 \cdot \Delta t} \quad \text{Gleichung 2.2-8}$$

mit $k_B \cdot T$ für die thermische Energie und η für die Lösungsmittelviskosität

Der Diffusionskoeffizient D ist proportional dem Quadrat der zurückgelegten Wegstrecke $\langle \Delta x^2 \rangle$ und der dafür benötigten Zeit Δt . Über die Avogadro-Konstante N_A geht die Anzahl der Teilchen in Gleichung 2.2-8 mit ein. Für kompakte Körper sind beide hydrodynamischen Radien $R_h[D]$ und $R_h[\eta]$ gleich. Bei Knäueln ist der Wert von $R_h[D]$ ca. 10% größer als der von $R_h[\eta]$. Nach einer Theorie von McCrackin et al. wird vermutet, dass der Unterschied in der Viskosimetrie durch Überlagerung von Translation und Drehbewegung zustande kommt.

Die Viskosimetrie liefert mit dem Staudinger-Index $[\eta]$ und der Molmasse M über die Mark-Houwink-Beziehung (auch als Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung bezeichnet; Gleichung 2.2-9) - wie auch über die R_G - M -Beziehung - einen Zusammenhang zwischen Polymergröße und Lösungsstruktur.

$$[\eta] = k_\eta \cdot M^a \quad \text{Gleichung 2.2-9}$$

Der Exponent a der Mark-Houwink-Beziehung beschreibt die Aufweitung des Moleküls in Lösung. Der Exponent kann Werte zwischen 0 (für eine Vollkugel) und 2 (für ein dünnes, starres Stäbchen) annehmen.

Mit Hilfe der Fox-Flory-Theorie¹ können die R_G - M -Beziehung und die $[\eta]$ - M -Beziehung miteinander verknüpft werden. Dabei sind die Exponenten über die folgenden Gleichungen miteinander verknüpft.

1 [Flory 1951]

$$a = 3\nu - 1 \quad \text{Gleichung 2.2-10}$$

$$k_{\eta} = k_{R_G}^3 \cdot \Phi \quad \text{Gleichung 2.2-11}$$

$$\text{mit } \Phi = \Phi_0 \cdot (1 - 2,63 \cdot \epsilon + 2,86 \cdot \epsilon^2)$$

Diese Umrechnung der Korrelationsfaktoren gilt streng genommen nur für monodisperse Proben. Bei polydispersen Proben setzt die Umrechnung gleich gewichtete Mittelwerte voraus. Da die unterschiedlichen Methoden häufig verschiedene Mittelwerte liefern, weichen die theoretisch berechneten Gleichungen mit steigender Polydispersität stärker von den experimentell ermittelten ab.

Die Kombination einer Fraktionierungsmethode (SEC oder FFFF) mit statischer Lichtstreuung (MALS/DRI) ermöglicht die schnelle Bestimmung von R_G -M-Beziehungen. Da gleichzeitig die Molmassenverteilung zugänglich ist, lässt sich die Zuverlässigkeit der theoretisch abgeleiteten $[\eta]$ -M-Beziehungen abschätzen.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Formfaktoren ν und a sowie über den Aufweitungsparameter ϵ für ausgewählte Konformationen¹.

Tabelle 2.2-1 Formfaktoren ν und a sowie der Aufweitungsparameter ϵ für einige ausgewählte Konformationen

Konformation	ν	a	ϵ
Kompakte Kugel	1/3	0	- 1/3
Polymerknäuel im Θ -Zustand	1/2	1/2	0
Teilweise gestrecktes Knäuel	$1/2 < \nu < 2/3$	$1/2 < a < 1$	$0 < \epsilon < 1/3$
Vollständig gestrecktes Knäuel	2/3	1	1/3
Halbstarres Stäbchen	$2/3 < \nu < 1$	$1 < a < 2$	$1/3 < \epsilon < 1$
Stäbchen	1	2	1

¹ [Burchard 1984]

2.3 Lichtstreuung

Trifft elektromagnetische Strahlung auf Materie, ergibt sich eine Wechselwirkung. Die unterschiedlichen Arten der Wechselwirkungen sind in der Abbildung 2.3-1 aufgeführt. Die Lichtstreuung ist dabei lediglich eine der möglichen Formen der Wechselwirkung.



Abbildung 2.3-1 Schematische Darstellung der Wechselwirkungsformen von Licht mit Materie

Das Phänomen der Lichtstreuung ist aus dem Alltag bekannt. So erscheint uns der Himmel blau, weil der kurzwellige (blaue) Anteil der Sonnenstrahlung an feinsten Partikeln in der Atmosphäre gestreut wird und so für uns sichtbar wird. Auf den gleichen Effekt ist die rot erscheinende Sonne am Abend und am Morgen zurückzuführen. Hier spielt allerdings die Weglänge der zurückgelegten Strahlung eine Rolle. Weil der blaue Anteil (die kurzwellige Strahlung) der Sonnenstrahlung in der Atmosphäre gestreut wird und damit aus dem Spektrum entfernt wird, durchdringt nur die langwellige Strahlung die Atmosphäre und die Sonne erscheint uns rot¹.

1 [Stroppe 1994]

Ein weiteres, bekanntes Phänomen ist die Streuung an Staubpartikeln, die von einem Lichtstrahl getroffen werden. Das dabei zu beobachtende Glitzern ist auf die Streuung des Lichtes an den Partikeln zurückzuführen (so genannter Tyndall-Effekt¹). Dabei wird die Energie der Strahlung nicht von den Teilchen aufgenommen, wie das bei der Adsorption der Fall ist, sondern wird von seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt.

Trifft eine Lichtwelle auf ein Molekül, so werden die Elektronen in diesem Molekül angeregt². Dabei bildet sich ein Dipol aus, da sich Elektronen und positiver Atomkern in unterschiedliche Richtungen bewegen. Dieser Effekt wird Verschiebungspolarisation genannt. Der sich dabei ausbildende Dipol schwingt mit der gleichen Frequenz wie die einfallende Strahlung. Er wird dadurch selbst zu einer Strahlungsquelle. Die Intensitätsverteilung des von dem oszillierenden Dipol abgestrahlten Lichts entspricht der in Abbildung 2.3-2 dargestellten Verteilung. Die schraffierte Fläche gibt den Bereich gleicher Strahlungsintensität bei horizontaler Beobachtungsebene an, während die gefüllten Flächen die Intensitätsverteilung bei vertikaler Beobachtung wiedergeben.

Die Intensität des Streulichtes beträgt dabei nur das $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ fache der Intensität des Primärlichtes. In der Richtung, in die der Dipol schwingt, ist die Intensität gleich Null.

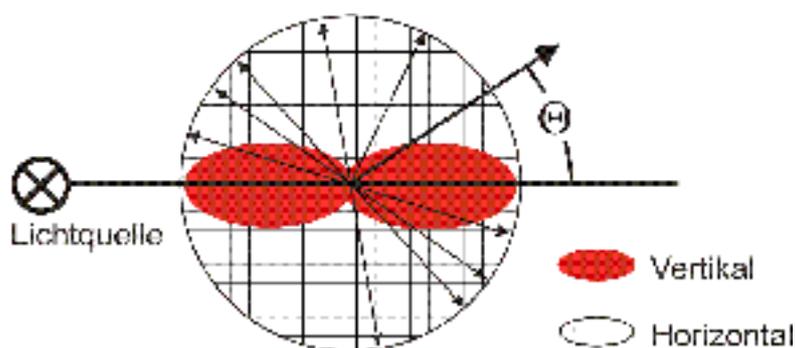


Abbildung 2.3-2 Rayleigh-Streuung an einem punktförmigen Partikel

Da die Schwingungsrichtung eines isotropen Moleküldipols mit der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors des einfallenden Lichtes übereinstimmt und somit

1 [Stroppe 1994]

2 [Atkins 1994]

die gleiche Polarisationsrichtung wie der Primärstrahl aufweist, ist er aufgrund seiner Kohärenz interferenzfähig.

Für die Polymeranalytik hat die klassische Lichtstreuung an verdünnten Polymerlösungen eine große Bedeutung. Sie ist nicht nur eine der wenigen absoluten und theoretischen Methoden zur Bestimmung der Molmasse, sondern mit ihrer Hilfe können die gewichtsmittlere Molmasse, die Teilchengröße, die Kettensteifigkeit, die Polydispersität des streuenden Systems und die Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen und allen Komponenten des Systems ermittelt werden. Es ist dabei möglich, Molmassen im Bereich von 10^3 bis 10^9 g/mol zu untersuchen¹. Neben der Erfassung der Moleküldimensionen (im Bereich von ~ 7 bis 500 nm) kann darüber hinaus auch die Bestimmung des zweiten Virialkoeffizienten A_2 erfolgen.

Die theoretischen Grundlagen für die Anwendung der Lichtstreuung an kleinen Teilchen legten Einstein², Smoluchowski^{3,4} und Rayleigh⁵. Eingehendere Untersuchungen an Polymerlösungen führten dann Raman⁶, Debye^{7,8,9} und Zimm^{10,11} durch.

Bei der Lichtstreuung an Partikeln hängt die Intensität der Streustrahlung vom Winkel, von der Intensität des Primärstrahles, der Polarisierbarkeit, der Wellenlänge des Primärstrahles ab und vom Abstand r . In der Gleichung 2.3-1 sind diese Zusammenhänge mathematisch erfasst.

1 [Wyatt 1999]
2 [Einstein 1910]
3 [Smoluchowski 1908]
4 [Smoluchowski 1912]
5 [Rayleigh 1899]
6 [Raman 1927]
7 [Debye 1944]
8 [Debye 1947]
9 [Debye 1959]
10 [Zimm 1944]
11 [Zimm 1948]

$$I_{\Theta} = I_0 \cdot \frac{16 \cdot \pi^4 \cdot \alpha^2}{\lambda_0^4 \cdot r^2} \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 \Theta}{2} \right) \quad \text{mit} \quad \text{Gleichung 2.3-1}$$

I_{Θ} = Intensität der Streustrahl

Θ = Beobachtungswinkel vom Primärstrahl aus

λ_0 = Wellenlänge des Primärstr

I_0 = Intensität des Primärstr

α = Polarisationswin

r = Abstand vom Streuzentrum

Fällt linear polarisiertes Licht auf eine Streuprobe, hängt es von der Schwingungsrichtung des linear polarisierten Lichts gegenüber der Beobachtungsebene ab, was für ein Streubild entsteht. Bei horizontal polarisiertem Licht und ebenso bei unpolarisiertem Licht, das man sich als eine Überlagerung von vertikal und horizontal polarisiertem Licht vorstellen kann, ist keine Winkelabhängigkeit zu beobachten. Aufgrund dieser Tatsache wird deshalb mit vertikal polarisiertem Licht gearbeitet. Hierbei zeigen Teilchen mit einem Durchmesser $d < \lambda/20$ (Rayleigh-Streuung; siehe dazu auch Abbildung 2.3-2 und 2.3-3) in der horizontalen Ebene keine Winkelabhängigkeit der Intensität.

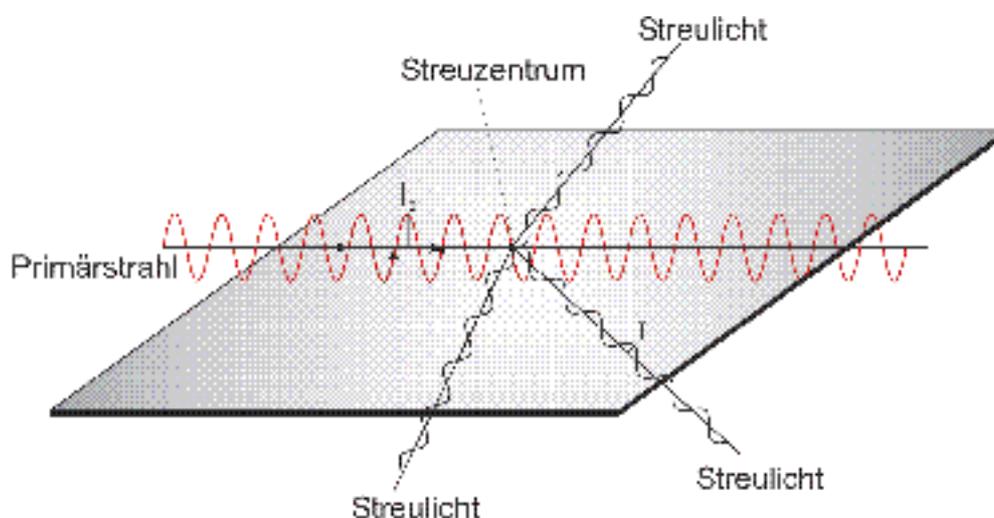


Abbildung 2.3-3 Schematische Darstellung des Lichtstreuexperimentes nach Rayleigh

Das einfallende Licht wird in alle Richtungen mit der gleichen Intensität gestreut, d.h. dass der letzte Term in der Gleichung 2.3-1 eins wird und damit wegfällt. Die Gleichung vereinfacht sich damit zu:

$$I_{\Theta} = I_0 \cdot \frac{16 \cdot \pi^4 \cdot \alpha^2}{\lambda_0^4 \cdot r^2} \quad \text{Gleichung 2.3-2}$$

Wird nun von einem betrachteten Teilchen zu einer n-großen Anzahl von streuenden Teilchen übergegangen und der Zusammenhang zwischen Polarisierbarkeit α und dem Brechungsindex n genutzt, dann ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$I_{\Theta} = I_0 \cdot \frac{V_S}{r^2} \cdot \frac{4 \pi^2 \cdot n_0^2}{\lambda_0^4 \cdot N_L} \cdot \left(\frac{dn^2}{dc} \right)^2 \cdot c \cdot M \quad \text{Gleichung 2.3-3}$$

Dabei ist r der Abstand der Detektoren vom beobachteten Streuvolumen V_S , c die Konzentration und M die Molmasse. Der Brechungsindex n_0 ist der des reinen Lösungsmittels. In den meisten Fällen kann der Brechungsindex n_0 statt des korrekten Brechungsindex n der Lösung benutzt werden, da die Unterschiede vernachlässigbar klein sind. Das Brechungsindexinkrement (dn/dc) beschreibt den Zusammenhang zwischen der Änderung des Brechungsindex mit der sich ändernden Konzentration.

Die Größe jedoch, die gemessen wird, ist die winkelabhängige Streulichtintensität I_{Θ} . Diese ergibt sich aus der Differenz der Streustrahlungsintensitäten $I_{\Theta, Lsg}$ der Lösung und der des reinen Lösungsmittels $I_{\Theta, LM}$:

$$I_{\Theta} = I_{\Theta, Lsg} - I_{\Theta, LM} \quad \text{Gleichung 2.3-4}$$

Um die gewonnenen Ergebnisse unabhängig von Geräteparametern zu machen, wird die reduzierte Streulichtintensität R_{Θ} (Exzess-Rayleigh-Verhältnis) eingeführt:

$$R_{\Theta} = \frac{I_{\Theta} \cdot r^2}{I_0 \cdot V_s}$$

Gleichung 2.3-5

Werden nun die bekannten Konstanten zu einer optischen Konstante zusammengefasst, ergibt sich die allgemeine Lichtstreugleichung^{1,2} für kleine Teilchen ($d < \lambda/20$) und sehr kleine Konzentrationen ($c \rightarrow 0$):

$$\frac{R_{\Theta}}{K \cdot c} = M_w P(\Theta) - 2 \cdot A_2 c M^2 P^2(\Theta) c + \dots$$

Gleichung 2.3-6

$$\text{mit } K = \frac{4\pi^2 \cdot n_0^2}{N_L \cdot \lambda_0^4} \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$$

c = Konzentration

K = optische Konstante

A_2 = zweiter Virialkoeffizient

M_w = gewichtsmittlere Molmasse

P_{Θ} = Partikel – Streufunktion

Man spricht hier auch von Lichtstreuung nach Rayleigh. Das Rayleigh-Verhältnis R_{Θ} ist das Verhältnis von gestreuter Strahlung unter dem Winkel Θ zur Streuung unter dem Winkel $\Theta = 0$.

Bei allen weiteren Betrachtungen wird davon ausgegangen, dass bei sehr kleinen Konzentrationen gearbeitet wird und daher die Reihenentwicklung nach dem zweiten Glied abgebrochen werden kann.

Die Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität kann durch die folgende Formel beschrieben werden³.

1 [Einstein 1910]

2 [Rayleigh 1910]

3 [Debye 1915]

$$P(\Theta) = \frac{1}{n^2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \frac{\sin(yx_{ab})}{yx_{ab}}$$

Gleichung 2.3-7

$$\text{mit } y = \left(4 \frac{\pi}{\lambda}\right) \cdot \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right)$$

x_{ab} = Abstand zwischen dem a -ten und b -ten Massepunkt des untersuch.

λ = Wellenlänge des Primärst.

Θ = Winkel zwischen Primärstrahl und gestreute

Wenn das Produkt von yx_{ab} klein ist, zum Beispiel bei großer Wellenlänge, kleinem Streuwinkel oder kleinem untersuchten Molekül, dann kann Gleichung 2.3-7 weiter angenähert werden durch folgende Gleichung¹:

$$P_{\Theta} = 1 - \left(16 \frac{\pi^2}{3\lambda^2}\right) \langle r_{rms} \rangle^2 \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right)$$

Gleichung 2.3-8

Durch Einsetzen der Gleichung 2.3-8 in 2.3-6 folgt:

$$\frac{R_{\Theta}}{K \cdot c} = M_w \cdot \left(1 - \left(16 \frac{\pi^2}{3\lambda^2}\right) \langle r_{rms} \rangle^2 \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right)\right)$$

Gleichung 2.3-9

Diese Herleitung wurde ohne Berücksichtigung der untersuchten Molekülform gemacht und es ist zu beachten, dass die Gleichung 2.3-9 nur Gültigkeit besitzt für kleine Streuwinkel oder kleine Moleküldimensionen (in Abhängigkeit der Wellenlänge des Primärstrahles).

Für höhere Streuwinkel und größere Moleküldimensionen kommt es zu Abweichungen in Gleichung 2.3-9, die mit steigendem Winkel immer größer werden. Dieses ist

¹ [Guinier 1939]

durch die Tatsache bedingt, dass die Partikel-Streufunktion nicht mehr nur vom Beobachtungswinkel abhängt, sondern auch vom mittleren Radius und von der Molekülgestalt. Daher muss die Partikel-Streufunktion entsprechend angepasst werden.

2.3.1 Lichtstreuung nach Debye

Für Teilchen mit einem Durchmesser $d > \lambda/20$ besteht eine Winkelabhängigkeit der Streuintensität I_{Θ} . Dies ist damit zu erklären, dass diese Teilchen im Gegensatz zu den kleinen isotropen Streuern, die nur ein Streuzentrum pro Molekül aufweisen, mehrere Streuzentren pro Molekül aufweisen können (siehe dazu Abbildung 2.3.1-1).

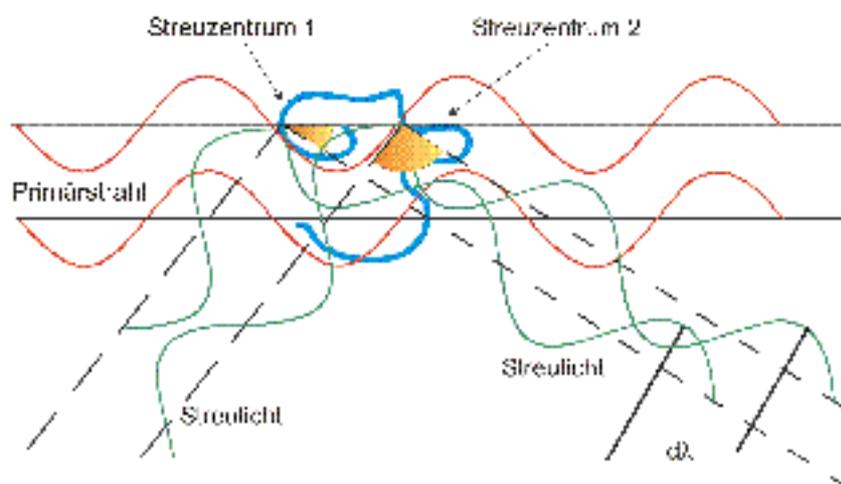
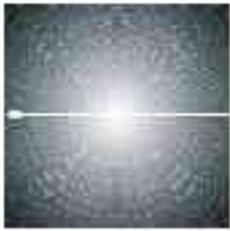


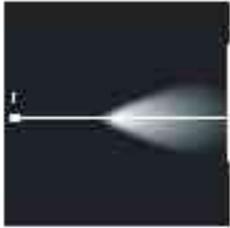
Abbildung 2.3.1-1 Streuung an einem großen Partikel mit mehreren Streuzentren

Durch die Kohärenz der Streustrahlung können die Streuwellen interferieren. Dabei weisen die in einem Molekül an unterschiedlichen Streuzentren gestreuten Wellen einen Gangunterschied auf, der proportional zu $\cos \Theta$ ist.

Der Gangunterschied der Streuintensität ist bei einem Winkel von 0° gleich Null und besitzt bei einem Winkel von 180° sein Maximum. Das sich ergebende Streubild ist in Abbildung 2.3.1-2 für Teilchen mit einem Durchmesser $\lambda/20 < d < \lambda$ dargestellt.



Streubild für einen isotropen Streuer (Rayleigh-Streuung)



Streubild für ein Partikel mit einem Durchmesser $\lambda/20 < d < \lambda$

Abbildung 2.3.1-2 Unterschiedliche Streubilder für Partikel unterschiedlicher Größe

Die Winkelabhängigkeit der Streuintensität aufgrund der destruktiven Interferenz lässt sich durch die Streufunktion P_{Θ} ausdrücken. Die Streufunktion gibt dabei das Verhältnis der Streuintensität R_{Θ} unter dem Winkel Θ zu der Streuintensität $R_{0^{\circ}}$ unter dem Winkel 0° an (Gleichung 2.3.1-1). Danach ist die Streufunktion P_{Θ} im Winkel 0° gleich eins.

$$P_{\Theta} = \frac{R_{\Theta}}{R_{0^{\circ}}}$$

Gleichung 2.3.1-1

Nach Debye ist die Streufunktion P_{Θ} neben dem Streuwinkel auch von der Größe und der Geometrie des Moleküls abhängig. Hierbei wird insbesondere der Abstand zweier Streuzentren r_{ij} berücksichtigt. Für die Streufunktion gilt unabhängig von der Molekülform unter Berücksichtigung der Anzahl der Streuzentren n Gleichung

$$P_{\Theta} = \frac{1}{n^2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \frac{\sin(yx_{ab})}{yx_{ab}}$$

Gleichung 2.3.1-2

$$y = \frac{4 \cdot \pi \cdot n_0}{\lambda_0} \cdot \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right)$$

Gleichung 2.3.1-3

In der oben genannten Gleichung geht der Streuvektor y mit ein, der die Wechselwirkungen der Partikelstreuungsfunktionen beschreibt. Der Streuvektor kann mathematisch durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden.

Für kleine $y^2 \cdot R_G^2$ kann die reziproke Form der Streufunktion P_Θ nach Gleichung 2.3.1-4 beschrieben werden.

$$\frac{1}{P_\Theta} = 1 + \frac{1}{3} \cdot y^2 \cdot R_G^2$$

Gleichung 2.3.1-4

Gleichung 2.3-6 in reziproker Form lautet:

$$\frac{K \cdot c}{R_\Theta} = \frac{1}{P_\Theta} \cdot \left(\frac{1}{M} + 2 A_2 \cdot c + \dots \right)$$

Gleichung 2.3.1-5

Dabei sind die höheren Potenzen weggelassen worden.

Setzt man nun in Gleichung 2.3.1-5 die Streufunktion P_Θ aus Gleichung 2.3.1-4 ein, erhält man nach Annäherung die folgende Gleichung und dadurch die allgemeine Lichtstreugleichung:

$$\frac{K \cdot c}{R_\Theta} = \left(1 + \frac{1}{3} \cdot y^2 \cdot R_G^2 \right) \cdot \left(\frac{1}{M} + 2 A_2 \cdot c + \dots \right)$$

Gleichung 2.3.1-6

Näherungsweise wird sie zu:

Gleichung 2.3.1-7

$$\frac{K \cdot c}{R_\Theta} = \frac{1}{M} + \frac{1}{3 \cdot M} \left(\frac{4 \cdot \pi \cdot n_0}{\lambda_0} \right)^2 \sin^2 \left(\frac{\Theta}{2} \right) R_G^2 + 2 A_2 \cdot c$$

Diese Gleichung gestattet es, für die betrachteten Teilchen mit dem Durchmesser $\lambda/20 < d < \lambda$ die Molmasse M , den Trägheitsradius R_G und den zweiten Virialkoeffizienten A_2 zu ermitteln. Hierzu wird das doppelte Extrapolationsverfahren nach Zimm angewendet (siehe hierzu Abbildung 2.3.1-3).

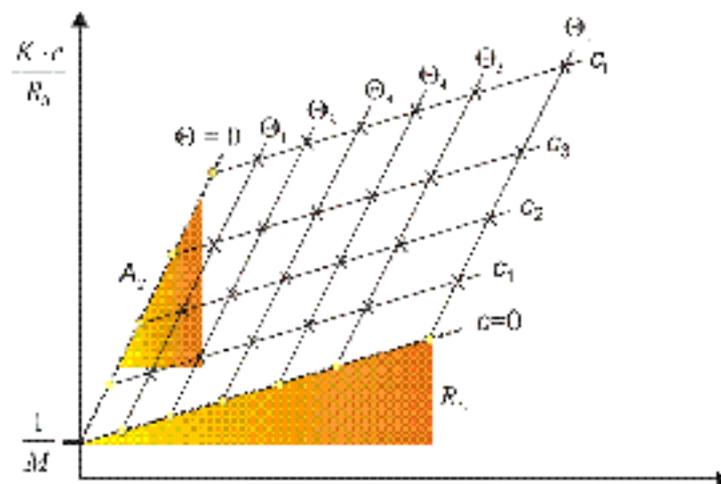


Abbildung 2.3.1-3 Darstellung eines Zimm-Plots. Die Molmasse M_w kann aus dem Ordinatenabschnitt entnommen werden, der Trägheitsradius aus der Steigung der auf $c=0$ extrapoliert Geraden. Aus der Extrapolation auf $\Theta = 0$ kann der zweite Virialkoeffizient A_2 berechnet werden.

Die Lichtstreuung liefert für die Molmasse die gewichtsmittlere Molmasse M_w und für den Trägheitsradius den z-statistischen Trägheitsradius $R_{G,z}^{1,2}$.

1 [Debye 1947]

2 [Kratohvil 1987]

2.3.2 Lichtstreuung nach Mie

Der Physiker Gustav Mie (1868–1957) veröffentlichte 1908 eine rigorose Lösung des Streuproblems an homogenen, kugelförmigen Teilchen beliebiger Größe¹. Auch wenn diese Lösung sehr kompliziert ist, hat sie großen praktischen Wert bei der Untersuchung von Kolloiden.

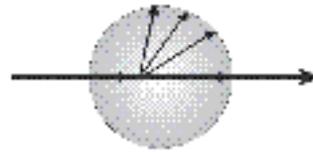
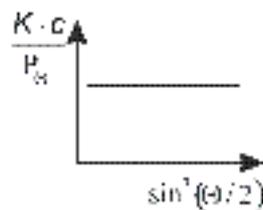
Teilchen und Partikel, deren Durchmesser gleich oder größer ist als die Wellenlänge des Primärstrahles, können mehrere Streuzentren aufweisen. Ebenso wie bei der Debye-Streuung, die auch mehrere Streuzentren aufweist, sind die Abstände zwischen den Zentren bei diesen Partikeln so groß, dass neben der destruktiven Interferenz auch die konstruktive Interferenz auftreten kann. Dadurch ergibt sich eine sehr komplexe Winkelabhängigkeit der Streustrahlung.

Die Abhängigkeit der Streustrahlung von der Größe des Streupartikels ist in der folgenden Abbildung aufgeführt.

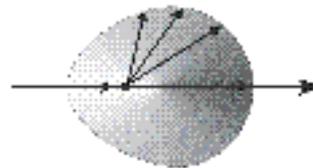
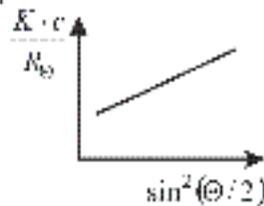
1 [Mie 1908]

1. Rayleigh ($d < \lambda/20$)

$$\frac{K \cdot c}{R_{90}} = \frac{1}{M_w} + 2 \cdot A_2 \cdot c$$

**2. Debye ($\lambda/20 < d < \lambda$)**

$$\frac{K \cdot c}{R_{90}} = \frac{1}{P_0} \left(\frac{1}{M_w} + \dots \right)$$

**3. Mie ($d > \lambda$)**

$$\frac{K \cdot c}{R_{90}} = f(P_0, \sigma, \dots)$$

σ – Polydispersität

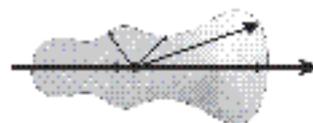
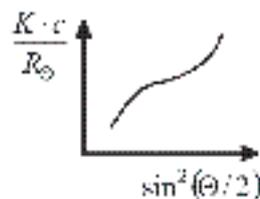


Abbildung 2.3.2-1 Abhängigkeit der Intensität der Streustrahlung von der Partikelgröße

2.4 Der zweite Virialkoeffizient

Der zweite Virialkoeffizient stellt für gelöste Polymere eine wichtige thermodynamische Größe dar. Mit seiner Hilfe können die Wechselwirkungen zwischen gelösten Polymeren und zwischen Polymer und Lösungsmittel beschrieben werden¹. Er stellt damit ein Maß für die Lösungsmittelgüte dar. Je größer A_2 wird, desto vollständiger löst es das Polymer.

Dabei ist der zweite Virialkoeffizient A_2 in der Regel eine fallende Funktion der Molmasse M . Gewöhnlich sind niedermolekulare Substanzen im gleichen Lösungsmittel besser löslich als höhermolekulare der gleichen chemischen Zusammensetzung und Konfiguration. Von einem genügend hohen Polymerisationsgrad an gilt nach Gleichung

1 [Kratochvil 1987]

chung 2.4-1 der Zusammenhang zwischen dem zweiten Virialkoeffizienten A_2 und der Molmasse M .

$$A_2 = a \cdot M^{-b}$$

Gleichung 2.4-1

Die Konstanten a und b sind dabei empirisch zu ermitteln. Die Konstante b liegt in der Regel im Bereich von 0,15 bis 0,35¹. Da in einer polydispersen Probe makromolekulare Teilchen mit einer unterschiedlichen Molmasse in einer Wechselwirkung stehen, muss der Wert von A_2 als Mittelwert aufgefasst werden.

2.5 Das Brechungsindexinkrement

Ein Lichtstrahl, der aus einem Stoff in einen anderen dringt, wird an der Grenzfläche gebrochen. Diese Brechung entsteht aufgrund der unterschiedlichen optischen Dichten der Stoffe. Für Lösungen gibt es einen Zusammenhang, der die Abhängigkeit der Brechungsindexänderung von der Stoffkonzentration angibt. Er wird Brechungsindexinkrement genannt. Er ist für jedes Polymer-Lösungsmittel-System spezifisch.

Soll mit Hilfe der Lichtstreuung die Molmasse bestimmt werden, dann ist die Kenntnis des Brechungsindexinkrementes (dn/dc) von entscheidender Bedeutung, da es quadratisch in die Berechnungsformel eingeht. Für sehr kleine Konzentrationen (ab ca. $2 \cdot 10^{-2}$ g/mol) ist das Inkrement unabhängig von der Konzentration des gelösten Stoffes. Für Konzentrationsbereiche von einigen 1000 g/mol wird eine Abhängigkeit des Brechungsindexinkrementes von der Konzentration angegeben². Für Molmassen ab ca. 20.000 g/mol kann es als konstant angesehen werden³. Mit dem Brechungsindex n der Lösung ist es in Abhängigkeit von dem Brechungsindex des reinen Lösungsmittels n_0 linear nach Gleichung 2.5-1 verbunden. Mathematisch ergibt sich das Brechungsindexinkrement aus der Steigung bei Auftragung des Brechungsindex n gegen die Konzentration c .

1 [Nishinari 1991]

2 [Kniewske 1983]

3 [Mori 1999]

$$n = n_0 + \left(\frac{dn}{dc} \right) \cdot c$$

Gleichung 2.5-1

Das Brechungsindexinkrement ist abhängig von der Wellenlänge λ , der Temperatur T und dem Druck p . Je größer der Wert des Brechungsindexinkrements (dn/dc), desto größer ist auch die Streuintensität des Polymers. Mit sinkender Wellenlänge steigt der Wert des Brechungsindexinkrements (dn/dc) an. Seine Werte liegen typischerweise zwischen 0,1 und 0,2 cm^3/g^1 .

Ist das (dn/dc) bekannt, kann die Konzentration eines gelösten Polymers ermittelt werden. Verschiedene Brechungsindexinkremente für diverse Polymer-Lösungsmittel-Systeme sind im „Polymer Handbook“ zusammengestellt². Der Großteil der angegebenen (dn/dc)-Werte erstreckt sich allerdings auf organische Lösungsmittel.

Für wässrige Lösungsmittelsysteme muss meistens das Brechungsindexinkrement bestimmt werden. Dazu wird das so genannte Treppenzugverfahren angewandt; dabei werden die Brechungsindizes einer Konzentrationsreihe vermessen.

Zur Bestimmung der Polymerkonzentration werden Konzentrationsdetektoren auf Basis des Brechungsindexinkrements verwendet. Dabei arbeiten die Detektortypen hauptsächlich nach zwei unterschiedlichen Verfahren, zum einen nach dem Interferometertyp, zum anderen auf der Basis eines Differentialrefraktometers.

Abbildung 2.5-1 zeigt den schematischen Aufbau eines Differentialrefraktometers.

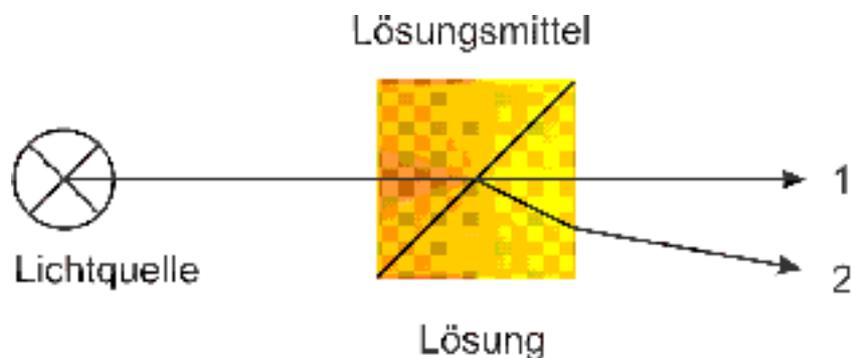


Abbildung 2.5-1 Schematischer Aufbau eines Differentialrefraktometer

1 [Kratochvil 1987]

2 [Brandrup 1999]

Das Differentialrefraktometer besteht aus einer Lichtquelle und einer zweigeteilten Messzelle. Diese Messzelle enthält zum einen die Messlösung und zum anderen das reine Lösungsmittel. Die Ablenkung des Messstrahls 2 gegenüber dem Referenzstrahl 1 ist proportional zur Differenz des Brechungsindex Δn .

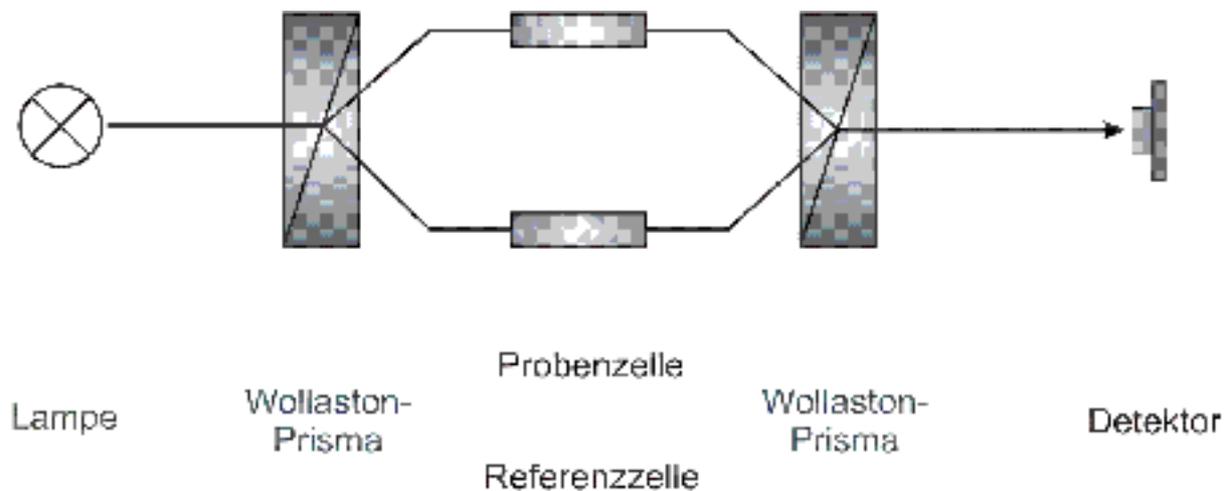


Abbildung 2.5-2 Schematischer Aufbau eines Interferometers

Im Gegensatz zum Differentialrefraktometer besteht das Interferometer aus einer monochromatischen, polarisiertes Licht liefernden Strahlungsquelle, Wollaston-Prisma, welches den Strahl in zwei intensitätsgleiche Strahlen teilt, einer Probe- und einer Referenzzelle, einem weiten Wollaston-Prisma, welches die beiden Strahlen wieder zusammenführt und einem Detektor, der die zur Differenz des Brechungsindex Δn proportionalen Intensitätsschwankungen erfasst.

3 Apparative Methoden

Viele synthetische wie auch biologische Polymere sind Gemische unterschiedlicher Molmassen. Dieses ist bei den synthetischen Kunststoffen durch die Herstellung, bei den biologischen Polymeren durch eine Anzahl von Faktoren bedingt.

Um neben dem Molmassenmittelwert auch eine Molmassenverteilung bestimmen zu können, ist eine Trennung in Fraktionen mit gleicher Molmassen erforderlich. Wird

nun die Molmasse jeder einzelnen Fraktion und ihr Anteil an der Gesamtmasse bestimmt, dann kann von der Probe eine Molmassenverteilung ermittelt werden.

Da sich die einzelnen Fraktionen chemisch nicht unterscheiden, müssen die physikalischen Eigenschaften, die durch die Molmasse beeinflusst werden, zur Fraktionierung verwendet werden. Für die Qualität der gewonnenen Ergebnisse ist die Güte der Fraktionierungsmethode entscheidend.

Mit Hilfe bestimmter Detektorkombinationen kann neben der Molmasse und deren Verteilung auch der Trägheitsradius und dessen Verteilung bestimmt werden¹.

Für die Auftrennung der zu untersuchenden Probe können dabei unterschiedliche physikalische Methoden verwendet werden. Häufig werden chromatographische Verfahren angewandt. Bei diesen wird die unterschiedliche Verweilzeit der Einzelkomponenten eines Gemisches an einer stationären Phase ausgenutzt, die ständig von einer mobilen Phase gespült wird².

Zur Untersuchung von Polymeren hat sich die SEC etabliert. Die Trennung der zu untersuchenden Probe erfolgt dabei nach den unterschiedlichen hydrodynamischen Radien der Probenbestandteile.

In jüngster Zeit ist aber eine neuartige Methode dabei sich in der Polymeranalytik zu etablieren, die Feld-Fluss-Fraktionierung, eine Methode, die in den sechziger Jahren von C.J. Giddings entwickelt wurde³.

3.1 Feld-Fluss-Fraktionierung

Das Prinzip der Feld-Fluss-Fraktionierung wurde schon vor längerer Zeit angewandt. So ließen schon Goldsucher eine Aufschlammung von Erz eine schiefe Ebene herunterlaufen. Das schwere Gold sank zu Boden, so dass in der Folge das taube Gestein abgetrennt werden konnte⁴.

Unter dem Begriff der Feld-Fluss-Fraktionierung (FFF) versteht man heutzutage eine Trennmethode, bei der die Trennung in einem Kanal mit parabolischem Strömungs-

1 [Klein 1998]

2 [Römpf 1995]

3 [Giddings 1966]

4 [Asche 1994]

profil durch ein senkrecht zum Kanalfloss angelegtes Kraftfeld erfolgt. Diese Methode wurde in den sechziger Jahren von J.C. Giddings entwickelt. Er konnte bereits Partikel und Makromoleküle trennen¹. Jedoch erst in den neunziger Jahren gewann die FFF immer mehr an Bedeutung für die Analytik. So stieg die Anzahl der Veröffentlichungen, die sich mit der FFF beschäftigen, von insgesamt 59 in den sechziger Jahren auf 57 allein im Jahr 2000 an.

Im Gegensatz zur Technik der SEC gibt es bei der FFF keine stationäre Phase. Lediglich durch das Kraftfeld, das senkrecht zur Flussrichtung angelegt wird, erfolgt eine Probenaufftrennung. Durch dieses wesentliche Merkmal gegenüber der SEC sind Wechselwirkungen, die zu einer Adsorption oder zu einer Degradation der untersuchten Probe führen können, so gut wie ausgeschlossen.

Durch die unterschiedlichen Arten der Kraftfelder werden auch die Typen der FFF unterschieden. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die anlegbaren Kraftfelder^{2,3} und die sich daraus ergebenden Trennmethode.

Tabelle 3.1-1 Tabellarischer Überblick über die FFF-Methoden ^{4,5,6,7}

Kraft	Methode	Einflussgröße auf die Retention	Trennung nach	Größenbereich Größe / Masse
Gravitation	Sedimentations- / Gravitations-FFF	D, $\Delta\rho$	effektiver Masse	50nm – 100 μm > 10^6 g/mol
Temperaturgradient	Thermische-FFF	D, D_T	Molmasse, chem. Zusammensetzung	5 nm – 100 μm 10^4 – 10^6 g/mol
Querfluss	Fluss-FFF	D	hydrodyn. Radius	10 nm – 100 μm 10^4 – 10^{18} g/mol
Elektrischer Gradient	Elektrische-FFF	D, μ	Ladung des Polymers	- > 10 μm 10^8 – 10^{16} g/mol

1 [Giddings 1966]

2 [Giddings 1993]

3 [Janca 1988]

4 [Schauer 1993]

5 [Giddings 1993]

6 [Johann 1996]

7 [Myers 1997]

In der graphischen Übersicht lässt sich der Einsatzbereich der Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung besser erfassen.

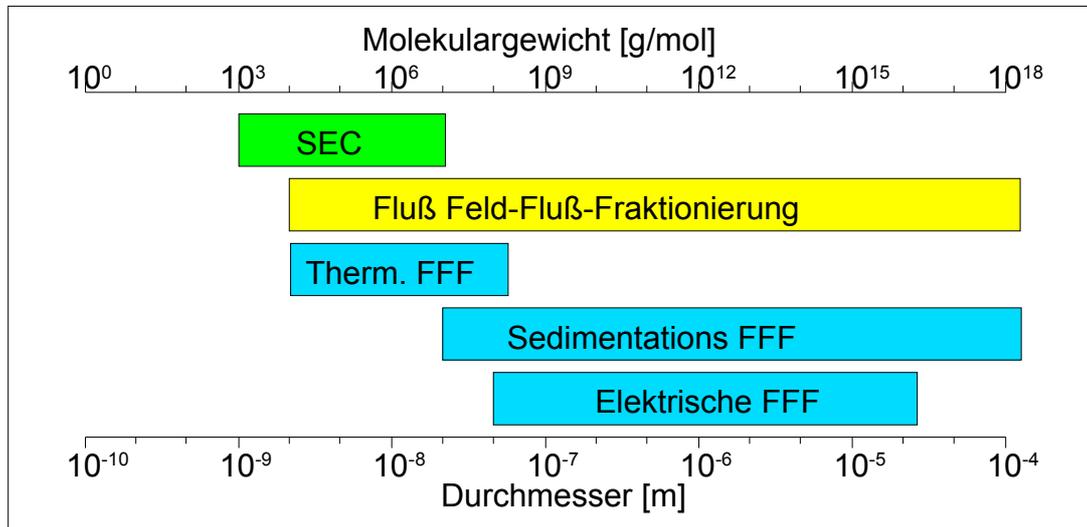


Abbildung 3.1-1 Graphische Darstellung des Einsatzbereiches der FFF-Methode

Durch die angelegte Querkraft werden die gelösten Moleküle und Partikel in Richtung der Akkumulationswand gedrückt. Je nach Diffusionskoeffizient können die einzelnen Teilchen gegen diese Kraft wieder in Richtung Kanalmitte diffundieren. Für jedes Teilchen existiert ein charakteristischer Abstand zur Kanalunterseite. Aufgrund des parabolischen Strömungsprofils ist die Geschwindigkeit in der Kanalmitte am größten. Daher erfolgt eine spezifische Verteilung der verschiedenen Probenbestandteile durch den Kanalfluss. Je weiter ein Teilchen in die Kanalmitte reicht, desto eher wird es ausgetragen¹. Kleinere Teilchen haben in der Regel einen höheren Diffusionskoeffizienten als größere Teilchen und befinden sich daher in Bereichen höherer Strömungsgeschwindigkeiten².

Abbildung 3.1-2 gibt einen schematischen Überblick über die Trennmethode.

1 [Giddings 1979]

2 [Wittgren 1996]

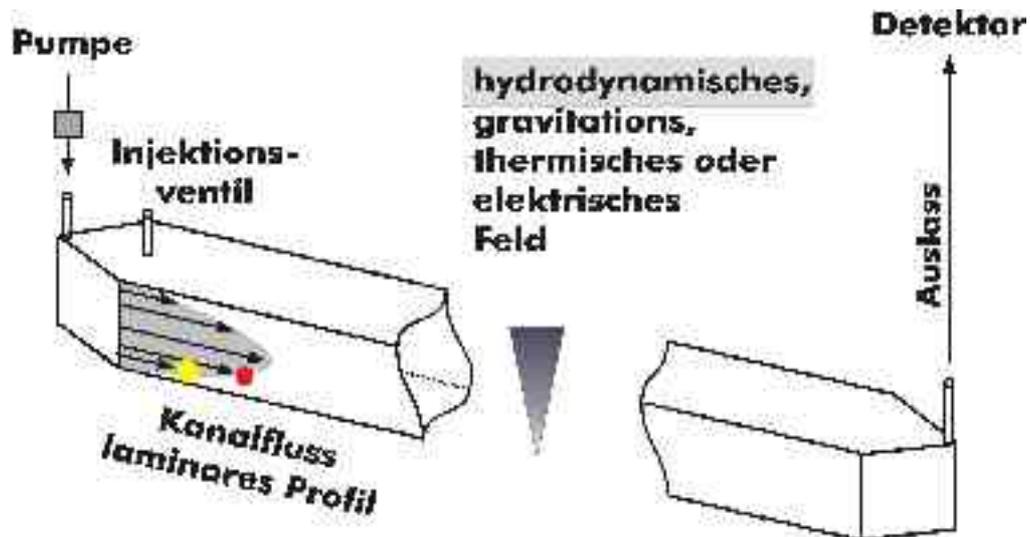


Abbildung 3.1-2 Schematische Darstellung der verschiedenen FFF-Methoden

Die zu untersuchende Probe bestimmt dabei die Wahl der FFF-Methode. Den breitesten Anwendungsbereich bietet dabei die Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung.

3.1.1 Trennprinzip der symmetrischen Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung

Die symmetrische Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung hat als Hauptbestandteil einen rechteckig geformten Kanal, der sich aus einem Kanaldeckel, in dem eine poröse Fritte eingelassen ist, einem Spacer (einem Abstandshalter zwischen 100 und 500 μm), einer Trennmembran und einer unteren Abschlussplatte, die wie der Deckel eine poröse Fritte enthält, aufgebaut. Die folgende Abbildung zeigt noch einmal den schematischen Aufbau der symmetrischen FFFF.

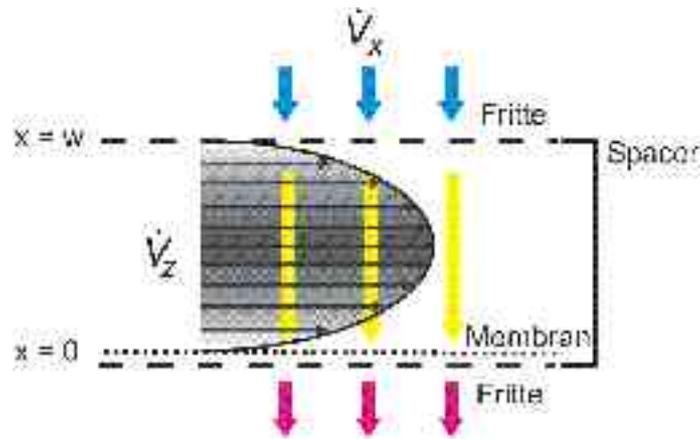


Abbildung 3.1.1-1 Schematischer Aufbau der symmetrischen FFFF

Die symmetrische FFFF wird von einem Medium mit parabolischem Strömungsprofil durchflossen. Senkrecht zu diesem Fluss wird aber bei der symmetrischen FFFF ein zweiter Fluss (Querfluss) durch die im System vorhandenen Fritten erzeugt. Die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten wirken dabei verschieden stark gegen das Kraftfeld. In Abhängigkeit ihrer Diffusionskoeffizienten können dabei die Teilchen in unterschiedliche Kanalhöhen aufsteigen. Die Teilchen kommen daher auch in Bereiche unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeiten. Die Trennung der Probe findet dabei im unteren Bereich des Kanals statt. Da die kleinsten Teilchen die größten Diffusionskoeffizienten besitzen, gelangen sie in Bereiche größter Strömungsgeschwindigkeiten und werden daher als erste ausgetragen. Die Elutionsreihenfolge ist daher umgekehrt wie bei der SEC.

Bei Teilchen, die im Vergleich zur Spacerhöhe zu groß sind und daher einem zu starken Kraftfeld ausgesetzt sind, kann es zu einer Umkehr der Elutionsreihenfolge kommen¹. Die möglichen Elutionsmodi sind in Abbildung 3.1.1-2 wiedergegeben.

1 [Myers 1982]

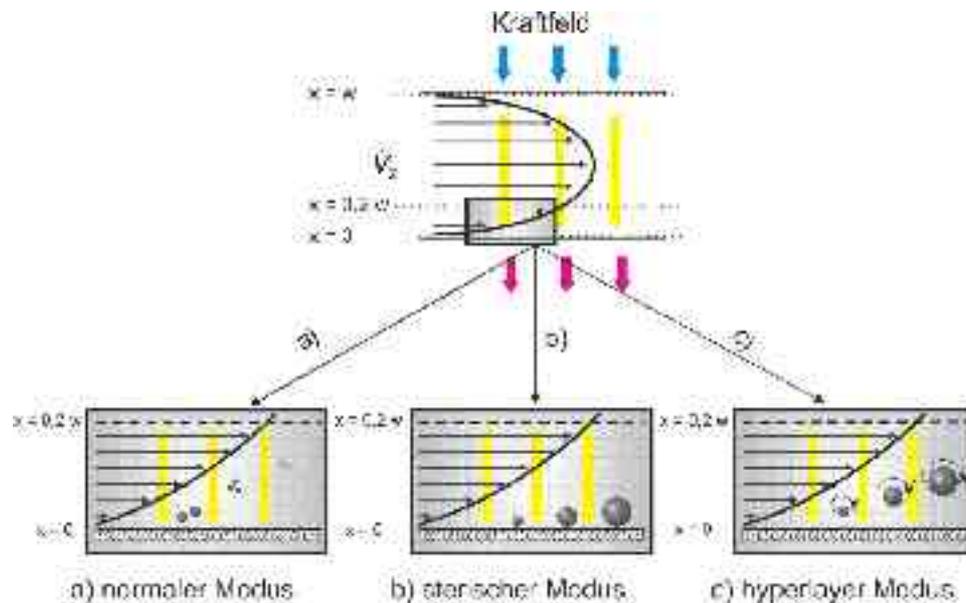


Abbildung 3.1.1-2 Schematische Darstellung des Trennprinzips der symmetrischen FFFF.

Die Trennung der Substanzen erfolgt im unteren Fünftel über der Membran. Bei den möglichen Trennmodi werden die Typen: a: normaler Modus, b: sterischer Modus und c: hyperlayer Modus unterschieden

Im sterischen Modus erfolgt die Trennung aufgrund der unterschiedlichen Größe der Teilchen^{1,2}. Die zu untersuchenden Teilchen ragen dabei in Gebiete mit höherer Strömungsgeschwindigkeit und werden so aus dem System ausgetragen. Gleiches gilt für den Hyperlayer-Modus^{3,4}. Die Teilchen erfahren aufgrund der Kanalströmung einen hydrodynamischen Auftrieb, der für größere Partikel höher ist als für kleinere.

Da sich beide Effekte häufig überlagern und experimentell nicht zu unterscheiden sind, werden sie auch als Steric-Hyperlayer-Modus bezeichnet.

3.1.2 Trennprinzip der asymmetrischen Fluss Feld-Fluss Fraktionierung (aFFFF)

1 [Giddings 1978-2]

2 [Giddings 1978]

3 [Giddings 1983]

4 [Giddings 1992-1]

Das Trennprinzip der aFFFF stellt eine Weiterentwicklung der symmetrischen Fluss Feld-Fluss Fraktionierung (sFFFF) von K.-G. Wahlund und J.C. Giddings dar^{1,2}. Im Gegensatz zur symmetrischen Betriebsweise ist bei der asymmetrischen keine Fritte mehr in den Kanaldeckel eingelassen. Das senkrechte Strömungskraftfeld wird durch den Austritt von Lösungsmittel durch die untere Fritte an der Kanalunterseite bewirkt. Bei dieser Form der Fluss FFF wird das Kraftfeld in der Weise erzeugt, dass der Kanalfluss in einen axialen Fluss und in einen Querfluss eingeteilt wird. Zwar können dadurch Kanal- und Querfluss nicht gänzlich unabhängig voneinander geregelt werden, aber durch den vereinfachten Aufbau kann eine effektivere Trennleistung erreicht werden.

Zum besseren Verständnis sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass die Bezeichnung „asymmetrisch“ nicht mit der geometrischen Form des Trennkanals zusammenhängt. Gewöhnlich besitzt der Kanal der sFFFF eine mehr oder weniger rechteckige Form. Die aFFFF besitzt meistens eine trapezförmige Kanalform. Die Bezeichnung asymmetrisch geht auf das einseitige Abziehen des Querflusses zurück.

Ein weiterer Vorteil der aFFFF gegenüber der sFFFF ist die Möglichkeit, im Fokussierungsmodus die Probe an der Injektionsstelle aufzukonzentrieren. Da hier schon der Querfluss zugeschaltet ist, kann die Probe schon während der Injektionsphase in Gleichgewichtsposition gebracht werden.

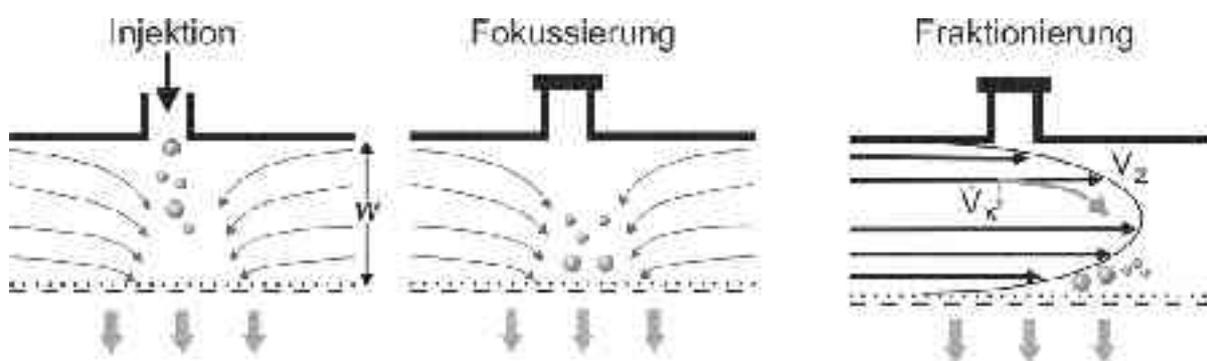


Abbildung 3.1.2-1 Injektion, Fokussierung und Fraktionierung der aFFFF

1 [Wahlund 1989]

2 [Wahlund 1987]

Unter der Berücksichtigung der geometrischen Form des Kanals kann für diesen Typ eine Theorie entwickelt werden^{1,2,3}. Die folgende Abbildung zeigt die Bemaßung des Kanals.

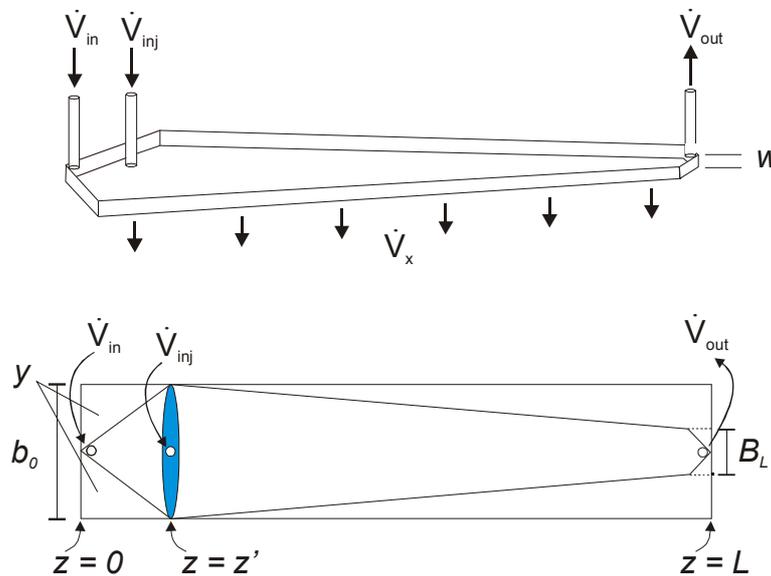


Abbildung 3.1.2-2 Schematische Übersicht über die verwendeten Maße des aFFFFs Kanals

Neben der geometrischen Form des Kanals muss unter anderem auch der Flussgradient berücksichtigt werden⁴.

Die Driftgeschwindigkeit u_x des axialen Flusses ergibt sich aus der Geschwindigkeit u_0 an der Akkumulationswand, dem Abstand x von der Akkumulationswand sowie der Kanalhöhe w nach Gleichung 3.1.2-1. Die Driftgeschwindigkeit hat dabei ein negatives Vorzeichen, weil der Abstand von der Akkumulationswand aus gemessen wird.

$$u_x = -|u_0| \cdot \left(1 - \frac{3 \cdot x^2}{w^2} + \frac{2 \cdot x^3}{w^3} \right)$$

Gleichung 3.1.2-1

1 [Wahlund 1987]
 2 [Litzen 1991]
 3 [Litzen 1993]
 4 [Suslov 2000]

Das Verhältnis der mittleren Geschwindigkeit \bar{v} der Probenkomponente zur mittleren Geschwindigkeit des Lösungsmittels $\langle v(x) \rangle$ wird als Retentionsverhältnis R bezeichnet und beschreibt nach Gleichung 3.1.2-2 die Verweildauer der jeweiligen Komponente im System. Aus Messungen kann man das Retentionsverhältnis R auch aus dem Verhältnis von Totzeit t_0 zur Retentionszeit t_R bzw. aus dem Verhältnis von Totvolumen V_0 zum Retentionsvolumen V_R erhalten¹.

$$R = \frac{\bar{v}}{\langle v(x) \rangle} = \frac{t_0}{t_R} = \frac{V_0}{V_R} \quad \text{Gleichung 3.1.2-2}$$

Die Beschaffenheit des Kanals ist so geartet, dass sich eine laminare Strömung mit einem parabolischen Strömungsprofil ausbilden kann. Die Geschwindigkeit $v(x)$ in einer laminaren Schicht ist - wie Gleichung 3.1.2-3 zu entnehmen - dabei abhängig von der Kanalhöhe w , vom Abstand x zur Akkumulationswand, der Viskosität η des Lösungsmittels und vom Druckabfall Δp entlang der Kanallänge L .

$$v(x) = \frac{\Delta p}{2 \cdot \eta \cdot L} \cdot x \cdot (w - x) \quad \text{Gleichung 3.1.2-3}$$

Aus der Geschwindigkeit $v(x)$ einer laminaren Schicht ergibt sich die mittlere Geschwindigkeit $\langle v(x) \rangle$ im Kanalquerschnitt durch Integration über die Kanalhöhe w .

$$\langle v(x) \rangle = \frac{1}{w} \int_0^w v(x) dx = \frac{\Delta p}{2 \cdot \eta \cdot L} \cdot \frac{1}{6} w^2 \quad \text{Gleichung 3.1.2-4}$$

Bei der Bestimmung der Geschwindigkeit der Teilchen muss der Querfluss \dot{V}_x berücksichtigt werden, da dieser die Teilchen nach unten in Richtung Akkumulationswand und somit in Bereiche geringerer Geschwindigkeit drückt. Die Driftgeschwindigkeit

¹ [Wittgren 1996-01]

keit u_x (Gleichung 3.1.2-5) ergibt sich aus dem Verhältnis von angelegtem Querfluss \dot{V}_x zur Kanalfläche A .

$$u_x = \frac{\dot{V}_x}{A} \quad \text{Gleichung 3.1.2-5}$$

Die unterschiedlichen Teilchen diffundieren in Abhängigkeit ihres Diffusionskoeffizienten D entgegen der Richtung des angelegten Kraftfeldes. Für die Teilchen ergibt sich in Abhängigkeit ihres charakteristischen Diffusionskoeffizienten D ein bestimmter mittlerer Abstand von der Akkumulationswand, die so genannte Schichtlage l mit $l = D / u_x$. Das Verhältnis $l/w = \lambda$ wird Retentionsverhältnis genannt.

Für den Gleichgewichtszustand ist die aus dem angelegten Querfluss resultierende Kraft, die sich aus der Driftgeschwindigkeit u_x und der Konzentration c ergibt, gleich dem negativen, also entgegenwirkenden, Diffusionskoeffizienten D und dem Konzentrationsgefälle an einer bestimmten Stelle (dc/dx).

$$u_x \cdot c = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad \text{Gleichung 3.1.2-6}$$

Die Konzentration an einer bestimmten Stelle $c(x)$ erhält man durch Integration der Differentialgleichung 3.1.2-6

$$c(x) = c_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda \cdot w}\right) \quad \text{Gleichung 3.1.2-7}$$

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit einer Komponente ergibt sich, wenn die Geschwindigkeit mit der Konzentration gewichtet und der Mittelwert gebildet wird.

$$\bar{v} = \frac{\int_0^w c(x)v(x) dx}{\int_0^w c(x) dx}$$

Gleichung 3.1.2-8

Damit ergibt sich für das Retentionsverhältnis

$$R = \frac{\bar{v}}{\langle v(x) \rangle} = \frac{w \int_0^w c(x)v(x) dx}{\int_0^w c(x) dx \cdot \int_0^w v(x) dx} = 6 \cdot \lambda \cdot \left[\coth\left(\frac{1}{2 \cdot \lambda}\right) - 2 \cdot \lambda \right]$$

Gleichung 3.1.2-9

Für kleine Werte von λ geht dieser Ausdruck gegen $R=6\lambda$. Dies eingesetzt in Gleichung 3.1.2-2 ergibt für die Retentionszeit¹ :

$$t_R = \frac{t_o \cdot w}{6 \cdot l} = \frac{t_o \cdot w \cdot u_x}{6 \cdot D} = \frac{t_o \cdot w \cdot \dot{V}_x}{6 \cdot D \cdot A} = \frac{w^2 \cdot t_o \cdot \dot{V}_x}{6 \cdot D \cdot V_0} = \frac{w^2 \cdot \dot{V}_x}{6 \cdot D \cdot \dot{V}_z}$$

$$V_R = \frac{V_0}{R} = \frac{V_0}{6 \cdot \lambda} = \frac{V_0 \cdot w}{6 \cdot l} = \frac{V_0 \cdot w \cdot u_x}{6 \cdot D} = \frac{V_0 \cdot w \cdot \dot{V}_x}{6 \cdot D \cdot A} = \frac{w^2}{6 \cdot D} \cdot \dot{V}_x$$

Gleichung 3.1.2-10

Die mittlere Flussgeschwindigkeit $\langle v(x) \rangle$ nimmt in einem asymmetrischen Kanal entlang des Kanals ab. Mit der mittleren Flussgeschwindigkeit $\langle v(x) \rangle_{z=0}$ am Kanal-

1 [Litzen 1991]

einlass lässt sie sich für jeden Punkt z entlang eines rechtwinkligen Kanals berechnen¹.

$$\langle v(x) \rangle = \langle v(x) \rangle_{z=0} - \frac{|u_0|}{w} \cdot z \quad \text{Gleichung 3.1.2-11}$$

Bei einem trapezförmig gebauten Kanal nimmt die Kanalbreite mit der Kanallänge ab, die Flussgeschwindigkeit lautet daher wie in Gleichung 3.1.2-12 dargestellt.

$$\langle v(x) \rangle = \frac{V_{in} - |u_0| \cdot A(z)}{w \cdot b(z)} \quad \text{Gleichung 3.1.2-12}$$

Hierbei ist V_{in} die Flussrate am Kanaleinlass, $A(z)$ die Fläche der Akkumulationswand vom Einlass bis zum betrachteten Punkt z und $b(z)$ die Kanalbreite am Punkt z , die durch Gleichung 3.1.2-13 gegeben ist. Das Produkt der Driftgeschwindigkeit u_0 und der Fläche der Akkumulationswand $A(z)$ beschreibt den Verlust des Kanalfusses über der Fläche $A(z)$. Die Breite des Kanals in Abhängigkeit von z gibt Gleichung 3.1.2-12 an

$$b(z) = b_0 - z \cdot \frac{(b_0 - b_L)}{L} \quad \text{Gleichung 3.1.2-13}$$

Aus der Kanalbreite $b(z)$ erhält man durch Integration die Akkumulationsfläche $A(z)$.

$$A(z) = \int_0^z b(z) dz = b_0 z - \frac{z^2 (b_0 - b_L)}{2L} \quad \text{Gleichung 3.1.2-14}$$

Für die Flussgeschwindigkeit $\langle v(x) \rangle$ ergibt sich Gleichung 3.1.2-15.

1 [Cölfen 2000]

Gleichung 3.1.2-15

$$\langle v(x) \rangle = \frac{\dot{V}_{in} - |u_0| \cdot \int_0^z b(z) dz}{w \cdot \left(b_o - \frac{z \cdot (b_o - b_L)}{L} \right)} = \frac{\dot{V}_{in} - |u_0| \cdot \left(b_o \cdot z - \frac{z^2 \cdot (b_o - b_L)}{2 \cdot L} \right)}{w \cdot \left(b_o - \frac{z \cdot (b_o - b_L)}{L} \right)}$$

Zur Berechnung des Retentionsverhältnisses R muss die Totzeit t_0 bekannt sein. Für einen asymmetrischen, trapezförmigen Kanal kann sie mit Gleichung 3.1.2-16 berechnet werden¹.

Gleichung 3.1.2-16

$$t_0 = \frac{V_0}{\dot{V}_x} \cdot \ln \left(1 + \frac{\dot{V}_x}{\dot{V}_{out}} \cdot \left[1 - \frac{w \cdot \left(b_o \cdot z - \frac{b_o - b_L}{2L} \cdot z'^2 - y \right)}{V_0} \right] \right)$$

Dabei ist z' der Abstand vom Einlass zum Fokussierungspunkt, \dot{V}_x der Querfluss, \dot{V}_{out} der Fluss am Auslass. Die Variable y ist die Fläche, die von der Fläche $A(z)$ abgezogen werden muss, weil der Kanal spitz zuläuft.

Der Trägerfluss tritt am Kanaleinlass ein und verlässt ihn durch den Auslass und die Akkumulationswand. Die Messung des Flusses erfolgt am Kanalauslass. Daher ergibt sich der Querfluss \dot{V}_x aus der Differenz zwischen dem Fluss am Einlass \dot{V}_{in} und dem am Auslass \dot{V}_{out} (Gleichung 3.1.2-17).

$$\dot{V}_x = \dot{V}_{in} - \dot{V}_{out} \quad \text{Gleichung 3.1.2-17}$$

Um Ergebnisse zu erhalten, die unabhängig von Kalibrierungsstandards sind, wurde in dieser Arbeit die Methode der aFFFF mit mehreren Detektoren gekoppelt. Diese Detektoren waren in der Lage die molekularen Parameter wie Molmasse, Gyrationradius und Konzentration jeder Fraktion zu erfassen.

¹ [Litzen 1991]

3.1.3 Technische Ausführung der Anlage

Für die Kopplung der aFFFF mit einem Vielwinkel-Lichtstreuophotometer werden im Wesentlichen bekannte HPLC-Komponenten verwendet. Eine schematische Darstellung der verwendeten Anlage ist in der folgenden Abbildung wiedergegeben.

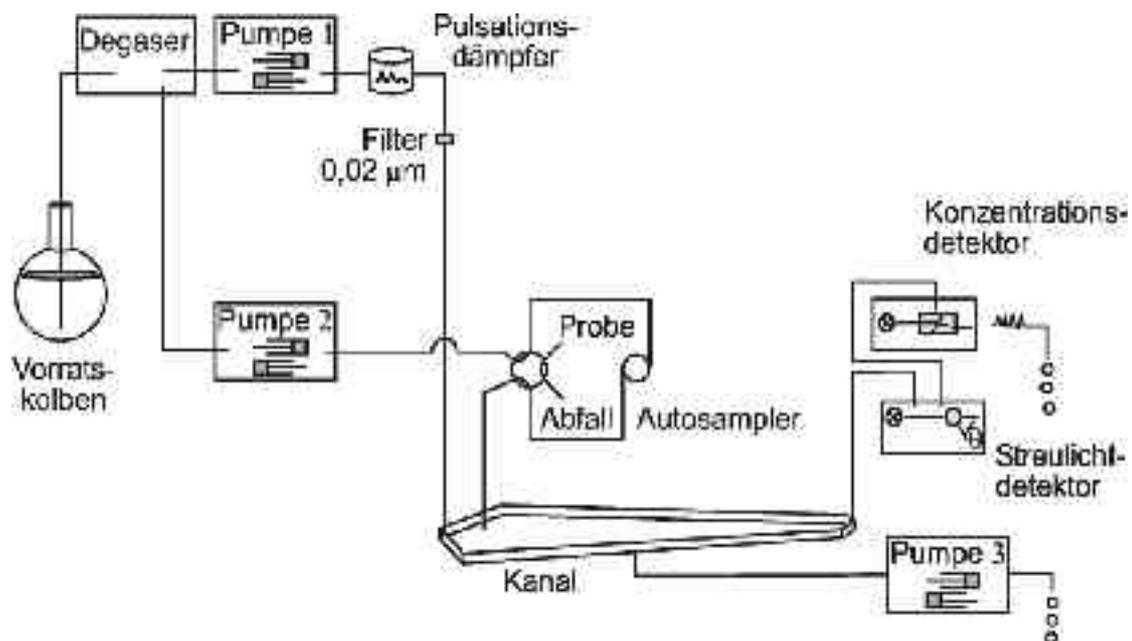


Abbildung 3.1.3-1 Schematischer Aufbau der verwendeten aFFFF

Der Laminarfluss wird durch eine Doppelkolbenpumpe erzeugt, nachdem das Trägermedium zuvor entgast wurde. Um das Pulsieren der Pumpe zu unterdrücken, wird nach dieser ein Pulsationsdämpfer verwendet. Zur Reinigung des Puffers wird nach dem Pulsationsdämpfer ein 0,02 µm Membranfilter installiert. Mit Hilfe einer Rechen-einheit werden bei der Injektion, der Fokussierung oder der Fraktionierung das Verhältnis und die Strömungsrichtungen der Flüsse geregelt (siehe hierzu auch Abbildung 3.1.2-1).

Ein Nachteil früherer Geräte bestand darin, dass sich der Fluss am Kanalausgang mit dem Querfluss änderte. Dieses führte besonders bei Querflussgradienten zu einer Drift des Konzentrationsdetektorsignals, die mit Hilfe von speziellen Programmen bei der graphischen Auswertung der Messungen korrigiert werden musste. Dank intelligenter Softwaresteuerungen kann heute der Kanalausgangsfluss konstant gehalten werden. Es kommt daher zu keiner Drift des Konzentrationssignals mehr. Dies erlaubt eine einfachere Auswertung der Messungen.

3.2 Größenausschlusschromatographie (SEC)

Die chromatographische Methode des Größenausschlusses (engl. Size Exclusion Chromatography: SEC) fraktioniert eine Probe im Idealfall ausschließlich nach ihren hydrodynamischen Radien. Die Grundlagen für diese Methode legten Porath und Flodin¹, indem sie durch quervernetzte Dextran-Gele wässrige Proteinlösungen trennen konnten.

Durch die Verwendung von unterschiedlichen Füllmaterialien konnte die Methode auf ein breites Spektrum von verschiedenen Polymer-Lösungsmittel-Systemen ausgedehnt werden^{2,3}. Mit der Verwendung von vernetzten Polystyrolen konnten auch organische Lösungsmittel eingesetzt werden. Die Säulenfüllmaterialien erfahren ständig Verbesserungen und es zeichnet sich zur Zeit ab, dass demnächst auch Materialien zur Verfügung stehen, die eine Trennung von kationischen Polyelektrolyten, so genannt Makroionen, erlauben.

Das Trennprinzip der SEC ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt.

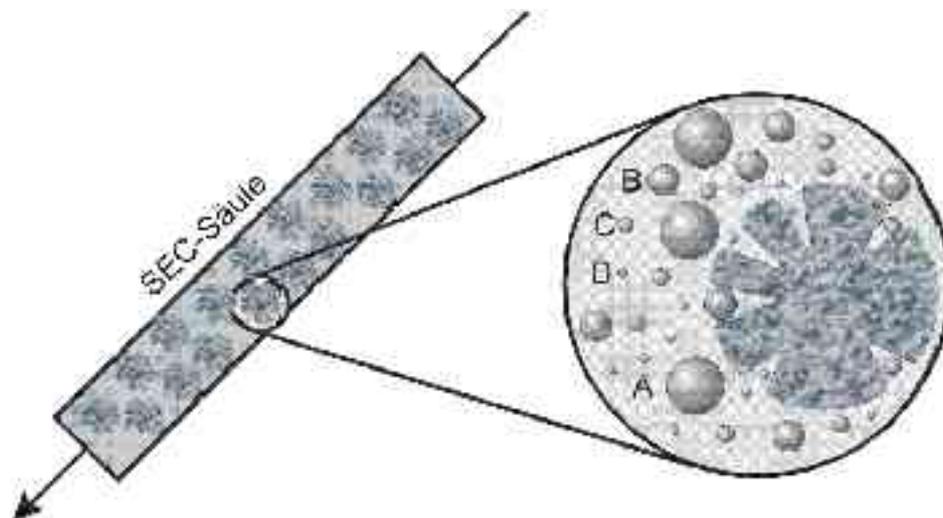


Abbildung 3.2-1 Schematische Darstellung des Trennmechanismus der SEC

Die Trennung erfolgt aufgrund der Größe, die die Probenbestandteile in der Lösung einnehmen. Den kleinsten Bestandteilen (in der Abbildung mit dem Buchstaben D

1 [Porath 1959]

2 [Barth 1996]

3 [Barth 1998]

bezeichnet) steht ein viel größeres Porenvolumen zur Verfügung. Sie dringen tiefer in die Poren ein und eluieren daher zuletzt. Die großen Teilchen eluieren zuerst. Die Elutionsreihenfolge ist in Abbildung 3.2-2 wiedergegeben.

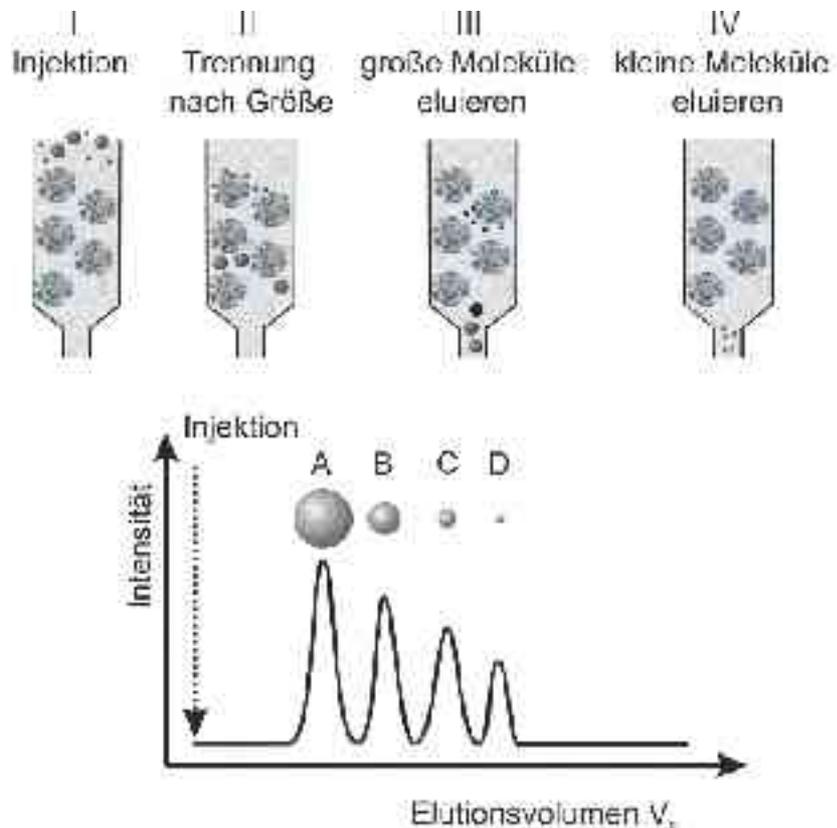


Abbildung 3.2-2 Elutionsreihenfolge der verschiedenen Partikelgrößen in der SEC

Treten keinerlei Wechselwirkungen zwischen Probe und Säulenmaterial auf, kann das Retentionsvolumen V_R eines Partikels mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten K_{SEC} , des Säulenvolumens (Zwischenkornvolumen) V_0 und des Porenvolumens V_{Pore} durch die folgende Gleichung beschrieben werden.

$$V_R = V_0 + K_{SEC} \cdot V_{Pore} \quad \text{Gleichung 3.2-1}$$

In der Regel ist die Trennung mittels SEC wesentlich komplexer. Abweichungen vom idealen Verhalten können z.B. auf die in der Abbildung 3.2-3 dargestellten Wechselwirkungen der Probe mit dem Säulenmaterial zurück geführt werden.

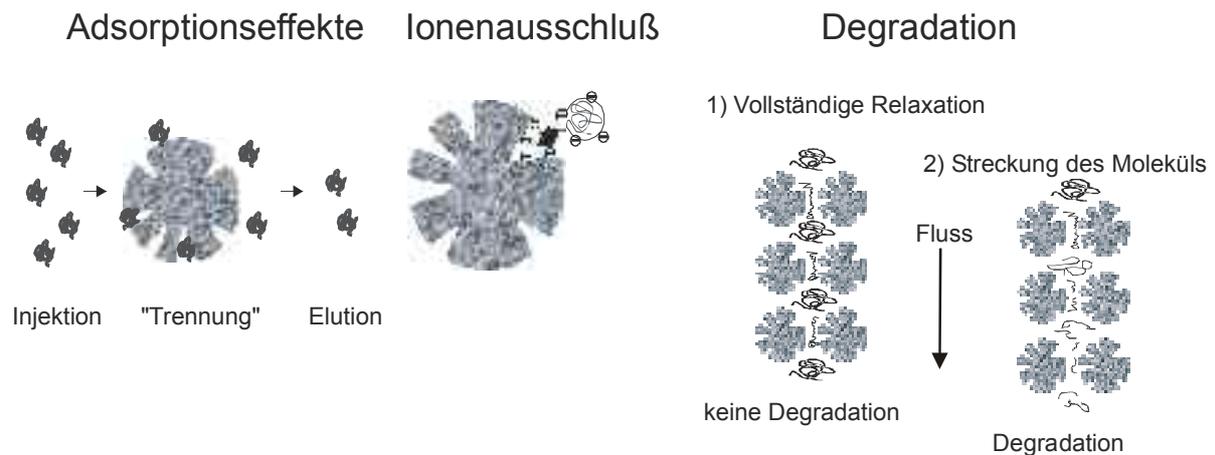


Abbildung 3.2-3 Elutionsreihenfolge der verschiedenen Partikelgrößen in der SEC

3.2.1 Apparative Nachteile der Größenausschlusschromatographie (SEC)

Die oben genannten Effekte spielen bei der Untersuchung von hochmolekularen Polymeren eine entscheidende Rolle. Sollen Polyelektrolyte charakterisiert werden, dann muss eine Fraktionierungsmethode gewählt werden, die die genannten Nachteile nicht aufweist.

Da die Oberfläche des Säulenmaterials der SEC normalerweise negativ geladen ist, kann es bei der Charakterisierung von kationischen Polymeren sehr leicht zu Adsorptionseffekten¹ kommen, die dafür sorgen, dass ein Großteil der Probe auf dem Material der Säule „kleben“ bleibt. Dieser Effekt tritt auch schon bei sehr schwach geladenen Polymeren auf. Vergleichbares gilt auch für negativ geladene Polymere. Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung, die das Polymer erfährt, steht diesen Probenbestandteilen nicht das volle Porenvolumen zur Verfügung, wie es einer ungeladenen Probenspezies zur Verfügung stände. Die Probe eluiert früher als zu erwarten wäre.

Ein weiterer Nachteil ist die mögliche Degradation von hochmolekularen Proben auf der SEC. So kann es auf Grund von Dehnungströmungen, die zwischen den ver-

1 [Barth 1986]

schiedenen Säulenbestandteilen herrschen, zu einem Abbau des Polymers kommen, wenn diesem nicht genügend Relaxationszeit gegeben wird. Diese Abbauphänomene treten schon bei gängigen Elutionsgeschwindigkeiten (1 ml/min) auf^{1,2} (siehe Abbildung 3.2-3).

Des Weiteren kann die Probe selbst dazu führen, dass sie nicht mit der SEC untersucht werden kann. Neigt die Probe zu Aggregation oder Assoziation, werden diese Probenbestandteile durch die Vorsäule abgetrennt. Damit werden wesentliche Anteile der Probe nicht oder nur verfälscht charakterisiert³.

Um die genannten Nachteile der SEC bei der Polymercharakterisierung überwinden zu können, wurde in dieser Arbeit das Prinzip der Feld-Fluss-Fraktionierung verwendet.

3.3 Kopplung von Methoden zur Bestimmung der absoluten Molmasse sowie deren Verteilung

Bei Polymerlösungen sind die Molmasse und der Trägheitsradius sowie deren Verteilung maßgeblich für ihre Eigenschaften verantwortlich. Während die Fraktionierung der Polymerprobe mittels SEC zu einer relativen Bestimmung der Molmasse der einzelnen Fraktionen und damit zu einer Molmassenverteilung führt, kann mit der Fluss Feld-Fluss Fraktionierung der Diffusionskoeffizient bestimmt werden, der über bekannte Diffusionskoeffizienten-Molmassen-Beziehungen (D-M-Beziehung) ebenfalls eine Bestimmung der Molmasse ermöglicht. Im Falle der SEC wird eine geeignete Kalibrierkurve benötigt. Bei der FFFF muss der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Molmasse bekannt sein. In vielen Fällen schlägt eine genaue Bestimmung der Molmasse aufgrund fehlender Standards oder der Unkenntnis der D-M-Beziehung fehl.

Die Kopplung einer Fraktioniermethode mit der Vielwinkellichtstreuung und einem Konzentrationsdetektor ermöglicht die absolute Bestimmung der Molmasse und des

1 [Böse 1984]

2 [Yin 2000]

3 [Netopilík 1996]

Trägheitsradius sowie deren Verteilungen^{1,2,3,4,5,6}. Die Lichtstreuung bietet sich insbesondere an, da die Streulichtintensitäten im Durchfluss gemessen werden können⁷. Es wird gewissermaßen während der Messung eine Kalibrierkurve aufgenommen. Des Weiteren bietet diese Kopplung die Möglichkeit, Störungen des Trennprozesses zu erkennen, zum Beispiel durch Bandenverbreiterungen. In Abbildung 3.3-1 sind die Fraktioniermethoden gekoppelt mit einem Vielwinkellichtstreuphotometer (Multi Angle Laser Light Scattering = MALLS) und einem Konzentrationsdetektor (Differential Refractive Index = DRI) dargestellt.

Die Kopplung der SEC mit der Lichtstreuung^{8,9,10,11} ist auf dem Gebiet der Polymeranalytik eine etablierte Methode. Die Kopplung einer Methode aus der Gruppe der Feld-Fluss-Fraktionierungen mit einer Absolutmethode zur Bestimmung der Molmasse erweitert die Möglichkeiten dieser Technik^{12,13,14,15,16}. Dabei ist die Kopplung von der FFFF mit der Vielwinkellichtstreuung erstmals 1994 erfolgreich in der Arbeitsgruppe von W.-M. Kulicke durchgeführt worden¹⁷.

Die SEC bietet dabei im Vergleich zur FFF den Vorteil einer einfachen Handhabung. Nachteilig wirkt sich hingegen aus, dass es entgegen der Theorie zu Wechselwirkungen zwischen Proben- und Säulenfüllmaterial kommen kann.

Die FFF erweitert den Einsatzbereich zur Trennung von Polymeren. So lassen sich auf diesem System neben deutlich höheren Molmassenbereichen als bei der SEC beispielsweise auch Aggregate und Assoziate vermessen^{18,19,20,21}.

-
- 1 [Kulicke 1999]
 - 2 [Wittgren 1996]
 - 3 [Turquois 2000]
 - 4 [Thang 2000]
 - 5 [Roger 2001]
 - 6 [Jiang 2000]
 - 7 [Schure 2002]
 - 8 [Jackson 1989]
 - 9 [Wintermantel 1992]
 - 10 [Wyatt 1993]
 - 11 [Wyatt 1988]
 - 12 [Wyatt 1991]
 - 13 [Thielking 1995]
 - 14 [Thielking 1996-1]
 - 15 [Adolphi 1997]
 - 16 [Thielking 1996]
 - 17 [Roessner 1994]
 - 18 [Böse 1984]
 - 19 [Freifelder 1982]
 - 20 [Bird 1977]
 - 21 [Thielking 1998]

Darüber hinaus sind bei der FFF die experimentellen Messbedingungen in weiten Grenzen variierbar.

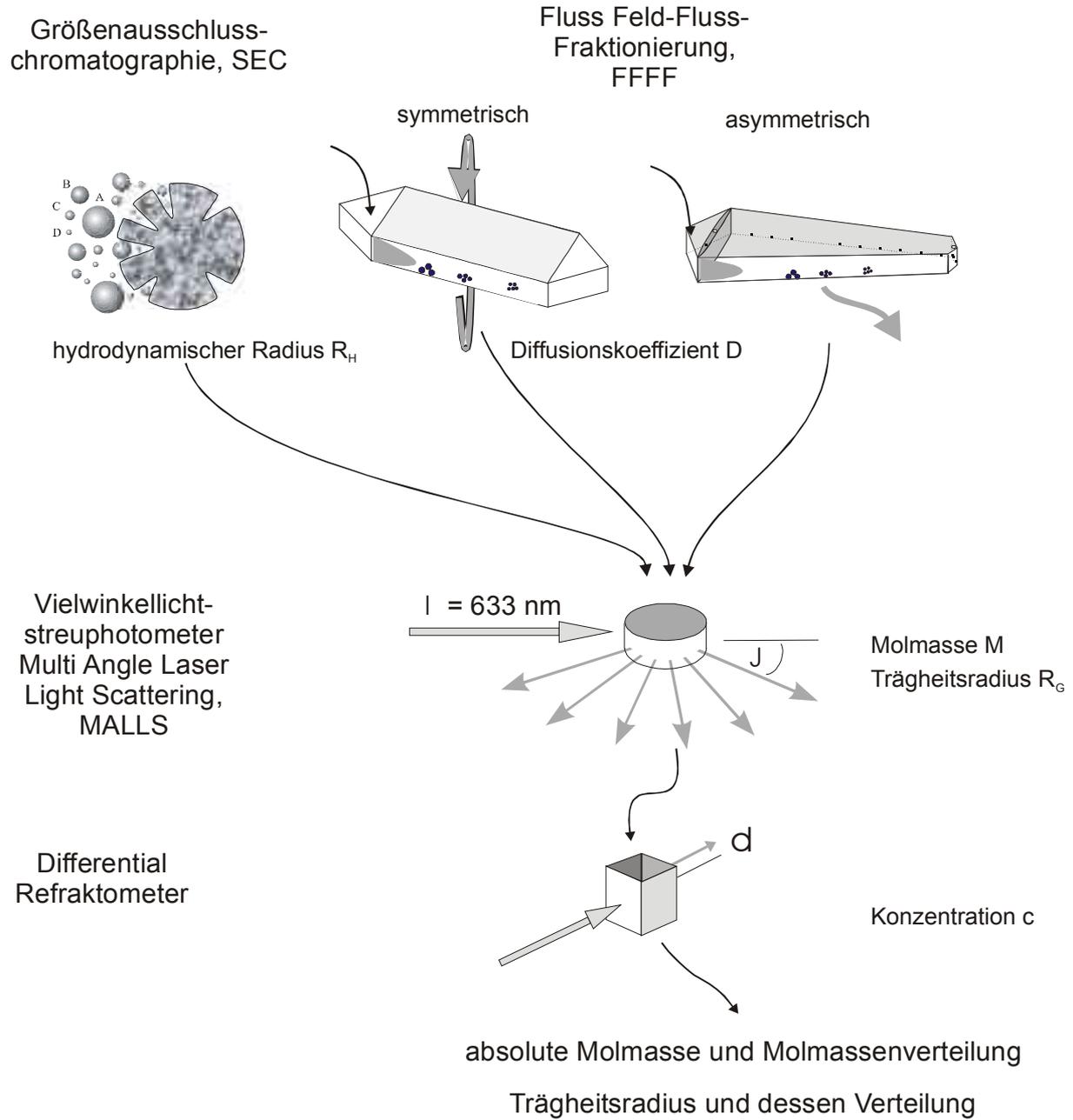


Abbildung 3.3-1 Schematische Darstellung der Kopplungsmöglichkeit einer bekannten Fraktioniermethode (SEC, symm. oder asymm FFFF) mit einem Vielwinkellichtstreu photometer und einem Konzentrationsdetektor.

Die Abbildung 3.3-1 zeigt die schematische Kopplung einer Fraktionierungsmethode mit den Detektoren für Lichtstreuung und Konzentration.

In Abbildung 3.3-2 ist dargestellt, wie nach der Fraktionierung die Molmassen- und Trägheitsradienverteilungen aus den Streulichtintensitäten unter verschiedenen Winkeln und aus dem Konzentrationssignal berechnet werden können.

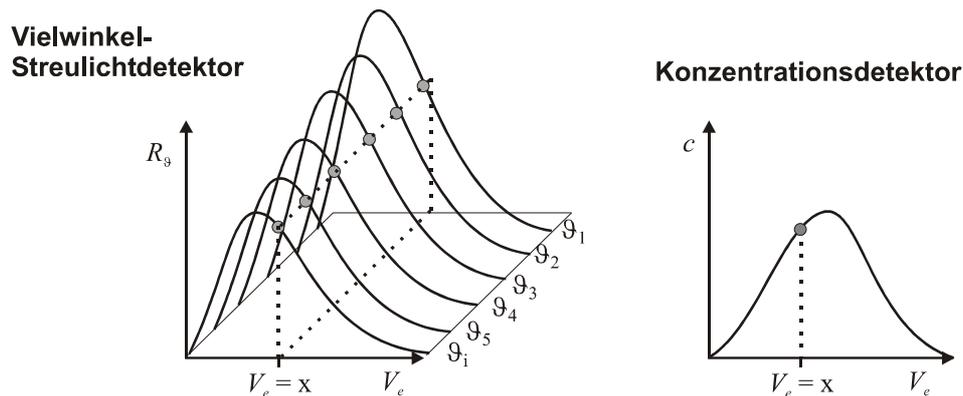
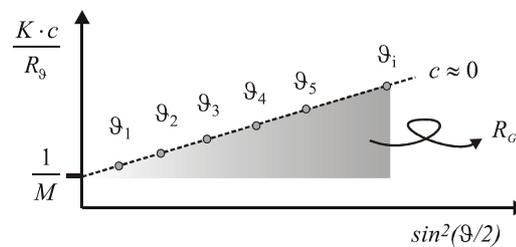


Abbildung 3.3-2

Berechnung der Molmasse M und des Trägheitsradius R_G für die Fraktion bei $V_e = x$.



Für jede Fraktion kann die Molmasse M und der Trägheitsradius R_G

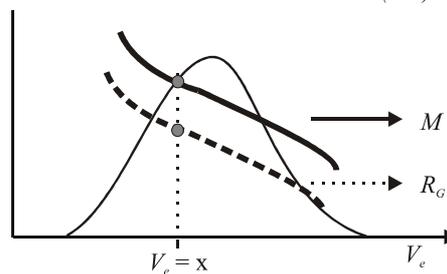


Abbildung 3.3-3

Durch Gewichtung der einzelnen Molmassen mit der Konzentration ergeben sich die kumulative und die differentielle Verteilungskurve. Die Trägheitsradienverteilungen ergeben sich analog.

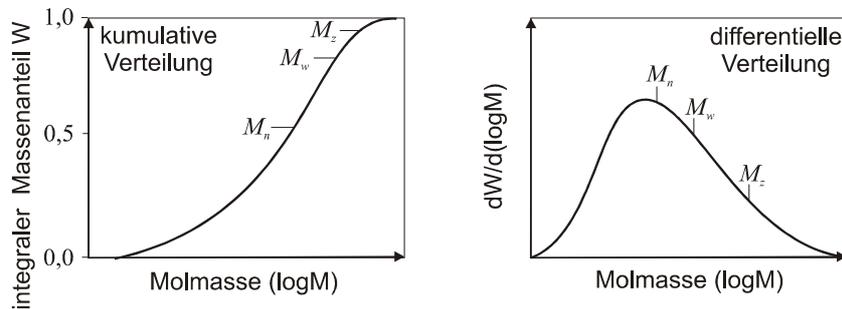


Abbildung 3.3-4 Schematische Darstellung zur Berechnung der Molmassen- (und Trägheitsradienverteilung) aus den Daten des Lichtstreu- und Konzentrationsdetektors nach vorheriger Fraktionierung

3.4 Viskosimetrie

Trotz der Tatsache, dass die Viskosimetrie eine Relativmethode zur Bestimmung der Molmasse von Polymeren in Lösung ist, findet sie breite Anwendung. Grund hierfür ist der geringe apparative Aufwand, die relative Zuverlässigkeit und die einfache Durchführbarkeit der Messung.

Wie alle Relativmethoden bedarf die Viskosimetrie einer Kalibrierung mittels einer absoluten Methode oder mittels eines bekannten Standards. Mit der Viskosimetrie können ohne größeren Aufwand wichtige hydrodynamische Parameter eines Polymers in Lösung ermittelt werden.

Die Viskosität einer Polymerlösung η_{Lsg} kann sich deutlich von der Viskosität des reinen Lösungsmittels η_{LM} unterscheiden. Im Allgemeinen nimmt die Viskosität der Lösung mit steigender Molmasse des Polymers zu¹. Diese Tatsache ist die Grundlage für die viskosimetrischen Polymerbestimmungen.

Der Viskositätsanstieg der Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel wird nach Einstein² durch die relative Viskosität η_{rel} beschrieben. Diese hängt in einer Lösung vom Verhältnis Φ des Volumens der gelösten Polymere zum Gesamtvolumen der Lösung ab. Der Zusammenhang lässt sich nach Gleichung 3.4-1 beschreiben.

1 [Kulicke 1986]

2 [Einstein 1906]

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{Lsg}}{\eta_{LM}} = 2,5 \cdot \Phi + 1 \quad \text{Gleichung 3.4-1}$$

$$\text{mit } \Phi = \frac{\text{Volumen des gelösten Polymers}}{\text{Volumen der Lösung}} = \frac{m / \rho_{\text{äqu}}}{V} = \frac{c}{\rho_{\text{äqu}}}$$

Die Masse m ist die Masse des Polymers und $\rho_{\text{äqu}}$ die Dichte des leeren Polymerknäuels ohne Lösungsmittel. Aus der Polymermasse pro Volumenelement der Lösung m/V ergibt sich die Polymerkonzentration c . Nach der folgenden Gleichung kann die spezifische Viskosität η_{spez} erhalten werden

$$\eta_{spez} = \eta_{rel} - 1 \quad \text{Gleichung 3.4-2}$$

Da dieser Zusammenhang nur für sich gegenseitig nicht beeinflussende Polymeren gilt, wird experimentell bei großen Verdünnungen gearbeitet. Die gewonnenen Daten werden nach Huggins in der folgenden Form, η_{spez}/c gegen Konzentration c , in einem Diagramm aufgetragen und gegen unendliche Verdünnung extrapoliert. Der so ermittelte Grenzwert wird als Intrinsische Viskosität, Grenzviskositätszahl (GVZ) oder Staudinger Index $[\eta]$ bezeichnet. Er ist ein Maß für die Volumenbeanspruchung des ungestörten Einzelmoleküls, und entspricht somit einer reziproken Dichte.

$$\lim_{c \rightarrow 0; \dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{\eta_{spez}}{c} = [\eta] \quad \text{Gleichung 3.4-3}$$

Wie aus der obigen Gleichung 3.4-3 zu entnehmen ist, muss auch die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ berücksichtigt werden. Zum einen kann sie zu einer Deformation des als ideale Vollkugel betrachteten Knäuels führen und zum anderen zu einer Degradation des Polymers bei zu hohen Schergeschwindigkeiten.

Bei kleinen Konzentrationen besteht in der Regel ein linearer Zusammenhang zwischen η_{spez}/c und der Konzentration c . Die Steigung der gewonnenen Geraden kann

durch eine empirische Potenzreihe, die nach dem zweitem Glied abgebrochen wird, erhalten werden¹. In diesem Fall spricht man von der Huggins-Gleichung:

$$\frac{\eta_{spez}}{c} = [\eta] + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot c \quad \text{Huggins} \quad \text{Gleichung 3.4-4}$$

Ist die Huggins-Konstante k_H für ein bestimmtes Polymer-Lösungsmittel-System bekannt, kann aus einer einzigen Messung der Staudinger-Index $[\eta]$ ermittelt werden.

Nach dem Ansatz von Huggins wird die reduzierte Viskosität gegen die Konzentration aufgetragen. Die Größe k_H heißt Huggins - Koeffizient und ist für jedes Lösungsmittel / Polymersystem charakteristisch.

Nach dem Ansatz von Schulz-Blaschke wird die reduzierte gegen die spezifische Viskosität aufgetragen:

$$\frac{\eta_{spez}}{c} = [\eta] + k_{SB} \cdot [\eta] \eta_{spez} \quad \text{Schulz-Blaschke} \quad \text{Gleichung 3.4-5}$$

$$[\eta] = k_\eta \cdot M^a \quad \text{Gleichung 3.4-6}$$

Der Schulz-Blaschke - Koeffizient k_{SB} ist analog dem Huggins - Koeffizienten eine für jedes Lösungsmittel / Polymersystem charakteristische Größe. Diese beiden Konstanten sind sowohl von Druck und Temperatur als auch von der Kettenlänge des Polymers abhängig.

1 [Elias 1981]

3.4.1 Polyelektrolyte in salzfreier Lösung

In salzfreien Lösungen oder bei sehr niedrigen Ionenstärken zeigen Polyelektrolyte ein von neutralen Polymeren stark abweichendes Verhalten. So gibt es theoretische Ansätze, die einen Zusammenhang zwischen Polyelektrolyten und der salzhaltigen Lösung herstellen¹. Bei der Auftragung von η_{spez}/c bei abnehmender Polymerkonzentration erreicht es in einigen Fällen ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Als mögliche Ursache bei keiner oder sehr geringer Elektrolytkonzentration wird die abnehmende Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkungen und die zunehmende Wechselwirkung zwischen den sich ausdehnenden Polyionen für dieses Verhalten diskutiert.

Der folgenden Abbildung kann der Einfluss von niedermolekularem Salz auf die Viskosität entnommen werden.

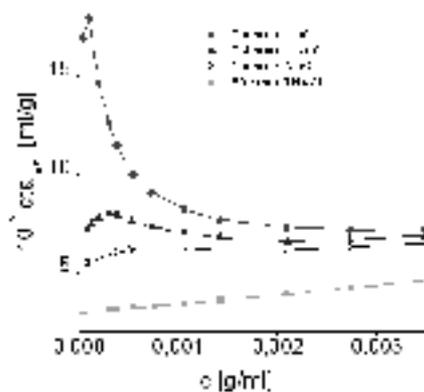


Abbildung 3.4.1-1 Viskosimetrie von Polyelektrolyten in wässrigen Lösungen ohne und mit steigendem Salzgehalt

Fuoss und Strauß² versuchten dieses Phänomen empirisch zu erklären. Die von ihnen vorgeschlagene Formel konnte das gefundene Maximum jedoch nur unzureichend erklären.

1 [Stevens 1998]

2 [Fuoss 1948]

Durch die Modifizierung einer Theorie von Hess und Klein¹ konnte Cohen et al.^{2,3,4} einen vereinfachten Ausdruck entwickeln, der das konzentrationsabhängige Verhalten einschließlich des auftretenden Maximums beschreiben konnte.

$$\frac{\eta_{spez}}{c} = A c \lambda_D^3 \quad \text{mit} \quad \text{Gleichung 3.4.1-1}$$

$$A \sim R_h \cdot \lambda_B^2 \quad [R_h = \text{hydrodynamischer Radius} ; \lambda_B = \text{Bjerrum-Länge}]$$

Die Bjerrum-Länge ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$\lambda_B = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon k_B T)} \quad \text{mit} \quad \text{Gleichung 3.4.1-2}$$

ϵ = dielektrische Konstante und k_B = Boltzmann-Konstante

Die Bjerrum-Länge λ_B ist genau der Abstand, bei dem die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen zwei Elementarladungen in einem Medium gleich der thermischen Energie $k_B \cdot T$ ist. Die Bjerrum-Länge charakterisiert die elektrischen Eigenschaften verschiedener Lösungsmittel. Sie ist ein Maß für die Stärke elektrostatischer Wechselwirkungen in einem Lösungsmittel.

In Wasser beträgt die Bjerrum-Länge ungefähr 0,8 nm und damit ist die elektrostatische Energie zweier sich berührender Ionen (mit einem typischen Radius von $\approx 0,3$ nm) von der Größenordnung der thermischen Energie.

Führt man jedoch viskosimetrische Untersuchungen in Gegenwart von niedermolekularem Salz durch, nimmt η_{spez}/c mit steigender Ionenstärke ab. Das beobachtete Maximum verschiebt sich dabei zu höheren Polyelektrolytkonzentrationen und wird flacher. Bei genügend hohen Salzkonzentrationen verschwindet das Maximum und das Polyelektrolyt kann wie ein neutrales Polymer untersucht werden.

1 [Hess 1983]

2 [Cohen 1988]

3 [Cohen 1989]

4 [Cohen 1990]

Zur Aufstellung einer $[\eta]$ -M-Beziehung ist zu beachten, dass neben dem Staudinger-Index $[\eta]$ auch die Konstanten k_H / k_{SB} abhängig sind von der Salzkonzentration. Deshalb wird zu deren Bestimmung in einem Überschuss an Salz gemessen.

In dieser Arbeit wurden alle Messungen zur Unterdrückung eines Polyelektrolyt-effektes in einer 0,1 M NaNO_3 -Lösung + 200 ppm NaN_3 durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Polymere weisen für gewöhnlich eine uneinheitliche Molmasse auf. Ausnahmen bilden nur wenige Biopolymere und nach speziellen Syntheseverfahren hergestellte synthetische Polymere, wie z.B. Lebende Polymere.

Die meisten Polymere sind polydispers. Sie enthalten Makromoleküle, die sich hinsichtlich ihres Polymerisationsgrades und damit auch in ihrer Molmasse unterscheiden. Die Form und Breite der Molmassenverteilung ist dabei von den Synthesebedingungen, dem Herstellungsverfahren und den Aufarbeitungsschritten abhängig.

Die meisten Eigenschaften von Polymeren hängen von der Molmasse und deren Verteilung ab. Für viele Anwendungsbereiche gibt es daher einen optimalen Molmassenbereich. Deshalb ist die Kenntnis der Molmasse und deren Verteilung in vielen Anwendungsbereichen von essentieller Bedeutung. So ist zum Beispiel bei dem Einsatz von Hydroxyethylstärke (HES) als Blutplasmaexpander eine enge Molmassenverteilung überlebenswichtig. Eine breite Molmassenverteilung mit einer hochmolekularen Flanke kann zu einem lebensbedrohlichen anaphylaktischen Schock führen^{1,2}.

1 [Adams 1991]

2 [Sirtl 1990]

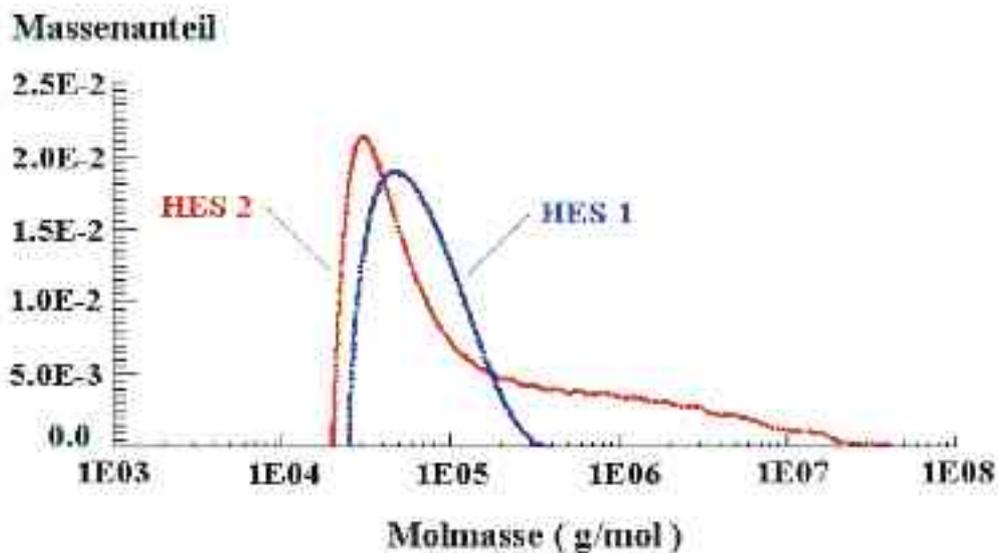


Abbildung 4-1 Hochmolekulare Flanke des Produktes HES 2 kann zu einem anaphylaktischen Schock führen

Sollen genauere Angaben über die Verteilung gemacht werden, dann muss die Probe fraktioniert und die Molmasse der einzelnen Fraktionen bestimmt werden.

Aufgrund der Molmasse und weiterer Probeneigenschaften wurde in dieser Arbeit ein neuartiges Fraktionierungssystem eingesetzt, die asymmetrische Fluss Feld-Fluss-Fraktionierungsanlage (aF⁴). Diese Fraktionierungsmethode bietet einige Vorteile gegenüber der etablierten Methode des Größenausschlusses (SEC) (siehe Kapitel 3.2.1).

Unter der gegebenen Fragestellung war zu untersuchen, ob die Anlage der asymmetrischen Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung geeignet ist, wasserlösliche Polymere zu trennen und zu charakterisieren. Wenn dieses möglich ist, dann sollten mit dem System in einem wässrigen Puffer Polykationen untersucht werden^{1,2}.

Durch die direkte Kopplung dieser Fraktionierungsmethode mit einem Lichtstreuophotometer und einem Konzentrationsdetektor können für jede Fraktion die Molmasse und die Konzentration bestimmt werden.

Als Probensatz zur Überprüfung der Trennleistung boten sich partikuläre Systeme an, da diese nach der Theorie von Stokes behandelt werden konnten. Eng verteilte Polystyrollatices und Proteine sind als Standards für die Kalibrierung erhältlich. Sie besitzen eine definierte Struktur und weisen eine monodisperse Verteilung auf.

1 [Benincasa 1997]

2 [Benincasa 1992]

Nachdem die Leistungsfähigkeit der neuen Anlage mit Hilfe von bekannten und gut charakterisierten Polymeren untersucht worden war, folgte die Bestimmung von hochmolekularen Parametern wasserlöslicher Polykationen¹. Da eine Untersuchung mittels SEC wegen der in Kapitel 3.2.1 angegebenen Gründe nicht möglich ist, wurde die aFFFF verwendet.

Um Aussagen über die Form und Verteilungsbreite einer Probe machen zu können, werden unterschiedliche Mittelwerte bestimmt und diese dann ins Verhältnis zueinander gesetzt. Im Allgemeinen wird der Quotient aus dem Gewichtsmittel und dem Zahlenmittel (M_w/M_n) angegeben.

4.1 Partikuläre Systeme

4.1.1 Polystyrollatices

Latex ist die Bezeichnung für kolloidale Dispersionen von Polymeren in wässrigen Medien. Latices lassen sich nach ihrer Herkunft unterteilen in natürliche, pflanzlich-metabolisch erzeugte und synthetische, die durch Emulsionspolymerisation geeigneter Monomere oder durch Dispergieren von Polymeren in einem Dispersionsmittel hergestellt wurden².

Verwendung finden Latices im allgemeinen als Bindemittel in den umgangssprachlich als Latexfarben bezeichneten Dispersionsfarben, zur Herstellung von Tauchartikeln, Gummifäden, Schaumgummi sowie für Beschichtungen und Imprägnierungen.

Bei den untersuchten Polystyrollatices handelt es sich um Standards mit einer engen Radienverteilung. Diese werden zur Kalibrierung von Partikelgrößenmessgeräten eingesetzt. In der folgenden Tabelle sind die Herstellerangaben zu den Latices zusammengefasst. Bei den Proben handelt es sich um Nanosphere Size Standards 3000 der Firmen Duke Scientific Corp. (Palo Alto, USA, www.dukescientific.com) und um Proben der Firma PSS Polymer Standards Service GmbH (Postfach 3368, 55023 Mainz, Deutschland, www.polymer.de). Die Radien wurden mit Hilfe der Transmissions-Elektronenmikroskopie und Photon Korrelations Spektroskopie ermittelt.

1 [Andersson 2001]

2 [Römpf 1995]

Tabelle 4.1.1-1 Herstellerangaben zur Teilchengröße (Durchmesser) der untersuchten Latexprouben

Hersteller	Nomineller Durchmesser	Durchschnittlicher Durchmesser	Standardabweichung
Duke	20nm	19nm ± 1.5nm	k.A.
PSS	20nm	21nm ± 1.6nm	k.A.
Duke	50nm	50nm ± 2.0nm	6.7nm (13.4%)
Duke	100nm	102nm ± 3nm	7.6nm (7.5%)
Duke	400nm	404nm ± 4nm	5.9nm (1.5%)

Untersuchung von Polystyrollatices

Zur Vermessung wurden die Proben in 0,01 M Natriumdodecylsulfat (SDS) -Lösung mit Zusatz von 200 ppm NaN_3 untersucht. Die Charakterisierung der Proben erfolgte mit Hilfe unterschiedlicher Querflussprofile, wobei die kleinsten Teilchen bei konstant hohem Querfluss vermessen wurden. Die großen Partikel hingegen wurden bei abfallenden Querflussgradienten untersucht¹. Die Querflussgradientenprofile für die Untersuchung der Polystyrollatices sind im Anhang angegeben (siehe Seite).

In den Abbildungen 4.1.1-1 und 4.1.1-2 sind die Elutionszeit des 19 nm und 21 nm Polystyrollatices gegen die Radienverteilung aufgetragen. Dadurch lässt sich die Breite einer Verteilung abschätzen und der Elutionszeitpunkt einer bestimmten Partikelgröße ermitteln. Die geringe Steigung der Geraden der Radienverteilung lässt auf eine enge Verteilungsbreite schließen.

1 [Thielking 1996]

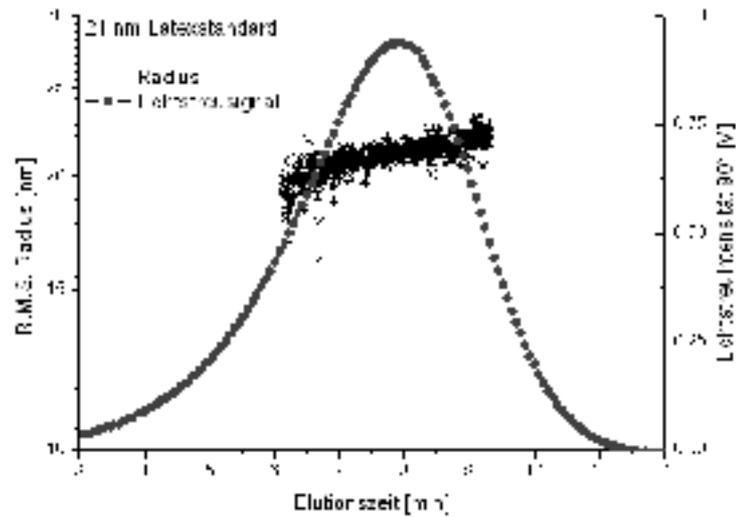


Abbildung 4.1.1-1 Duke 21 nm Latex. Auftragung der Radienverteilung gegen die Elutionszeit

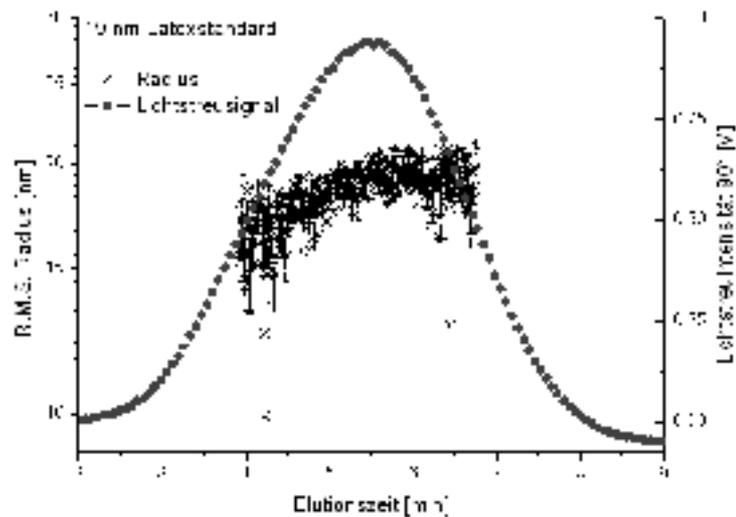


Abbildung 4.1.1-2 Duke 19 nm Latex. Auftragung der Radienverteilung gegen die Elutionszeit

Beide Proben wurden mit dem gleichen Querflussgradientenprofil (gleiches Profil wie in Abbildung 4.1.1-4 dargestellt) untersucht und aufgrund der unterschiedlichen Partikelgröße kommt es zu einer leichten Verschiebung des Elutionszeitpunktes.

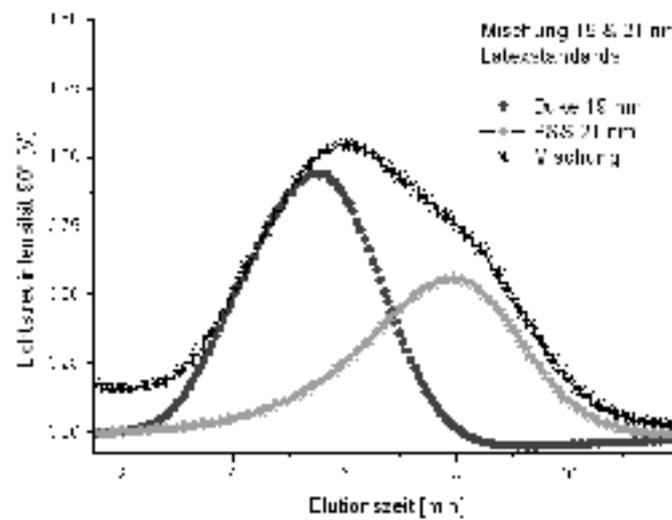


Abbildung 4.1.1-3 Elutionsdiagramme von 19 nm, 21 nm und Mischung aus beiden Polystyrollatices

Der leichte Unterschied in den Elutionszeitpunkten der beiden kleinen Polystyrollatices kann bei einer Mischung beider Proben beobachtet werden.

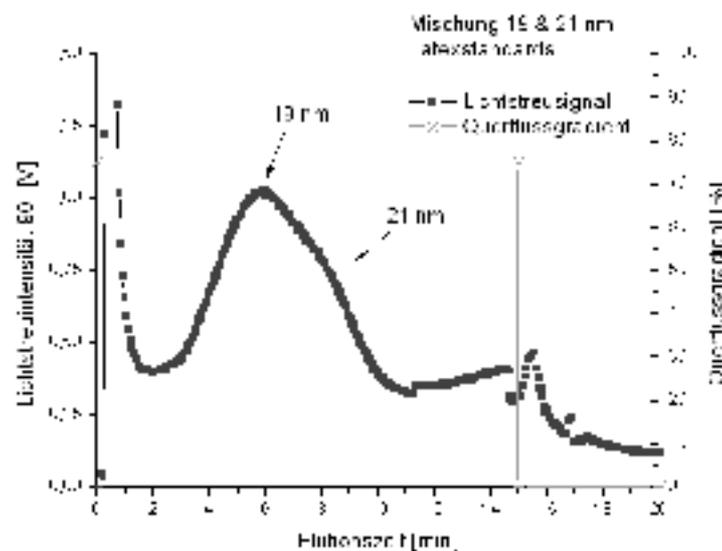


Abbildung 4.1.1-4 Elutionsdiagramm 19 & 21 nm Latexstandard. Darstellung des Querflussgradienten für die Trennung der Latexmischung.

Die Abbildung 4.1.1-3 zeigt das Elutionsdiagramm einer Mischung aus 19 nm und 21 nm Polystyrollatices. Anhand dieser Auftragung lässt sich die Leistungsfähigkeit

der aFFF gut erkennen. Trotz des geringen Unterschiedes zwischen den beiden Latexproben kann ein Unterschied im Elutionsverhalten erkannt werden. Gemäß des normalen Elutionsmechanismus der Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung eluieren zuerst die kleinen Teilchen und dann die größeren.

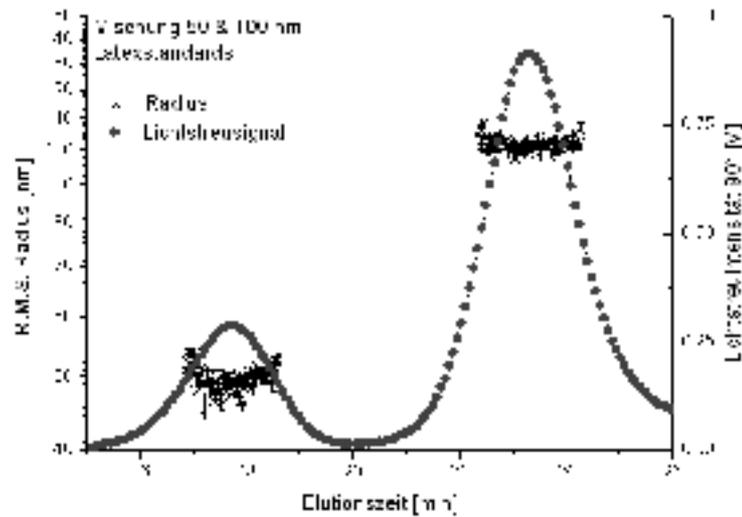


Abbildung 4.1.1-5 Elutionsdiagramme von 50 & 100 nm Polystyrollatexes mit Auftragung der Radienverteilung für die Peaks

Zur weiteren Überprüfung der Funktionsfähigkeit des Trennungsmechanismus und der Kopplung mit Lichtstreu- und Konzentrationsdetektor wurden ebenfalls größere Partikel untersucht. Dazu zählen Latexpartikel mit einem Durchmesser von: 50, 100, 400 und 900 nm. Die folgenden Abbildungen zeigen die Elutionsdiagramme dieser Partikel.

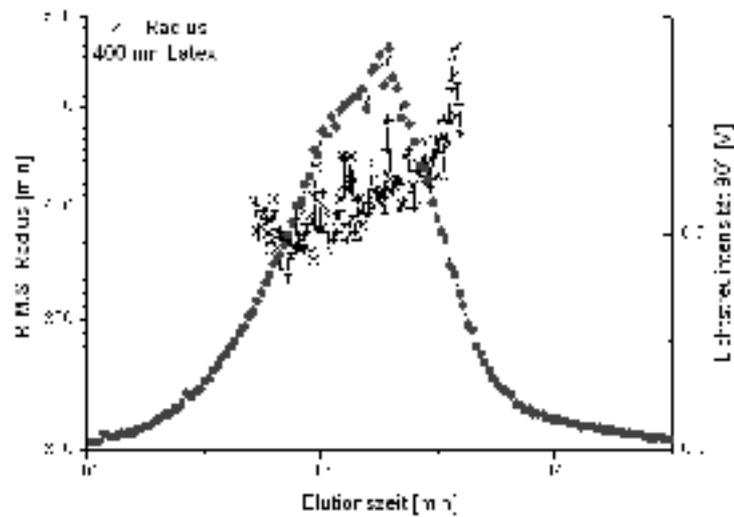


Abbildung 4.1.1-6 Elutionsdiagramm von 400 nm Polystyrollatex und die Darstellung der Radienverteilung des Peaks

Aus Abbildung 4.1.1-6 ist ersichtlich, dass die Probe in ihrer Radienverteilung einen ansteigenden Verlauf zeigt, der auf eine hochmolekulare Flanke der Probe hinweist. Der 900 nm Partikelstandard (Abbildung 4.1.1-7) der Firma Duke Scientific zeigt dagegen über die gesamte Peakbreite einen linearen Verlauf.

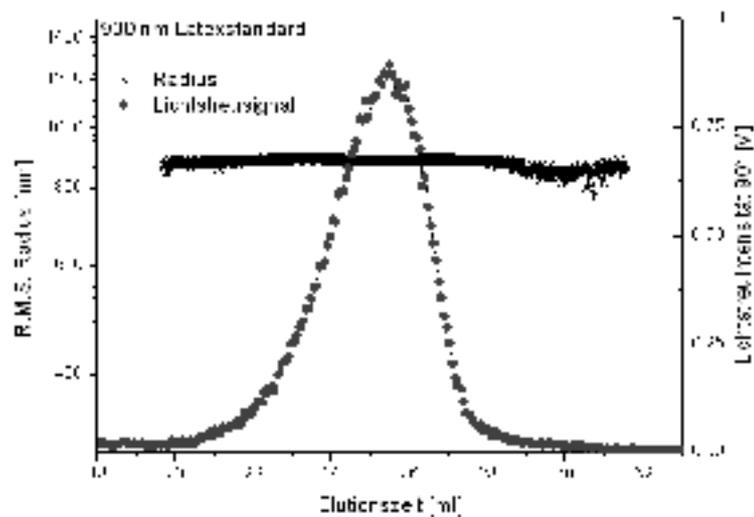


Abbildung 4.1.1-7 Elutionsdiagramm von 900 nm Polystyrollatex mit Darstellung der Radienverteilung des Peaks

Aufgrund der Größe des 900 nm Partikel wurde dieser nach einem anderen Verfahren ausgewertet. Seine Größe liegt oberhalb der Wellenlänge des Lasers des Lichtstreuophotometers (690 nm). Wurden die kleineren Partikel nach dem Modell der Debye-Streuung ausgewertet, musste dieses Partikel nach der Mie-Theorie ausgewertet (siehe dazu auch Abbildung 2.3.2-1) werden.

Zusammenfassend kann über die Untersuchung von Partikelstandards mittels aFFF und Lichtstredetektor-Kopplung gesagt werden, dass eine Charakterisierung dieser partikulären Stoffklasse möglich ist. Des Weiteren konnte eine Adsorption auf der Membran nicht beobachtet werden. Auch die Trennleistung für partikuläre Mischungen ist gegeben (siehe Abbildung 4.1.1-3 und 4.1.1-5).

Da aus der Lichtstreuung Trägheitsradien R_G , genauer gesagt Schwerpunktsabstandsradien erhalten werden, die Herstellerangaben sich jedoch auf geometrische bzw. hydrodynamische Radien r_H beziehen sind in der Tabelle 4.1.1-2 die aus dem Trägheitsradius berechneten hydrodynamischen Radien angegeben.

Da Latices sehr gut dem Modell einer homogenen Vollkugel entsprechen, gilt der folgende Zusammenhang¹:

$$R_G = \sqrt{\frac{3}{5}} \cdot r_H$$

Gleichung 4.1.1-1

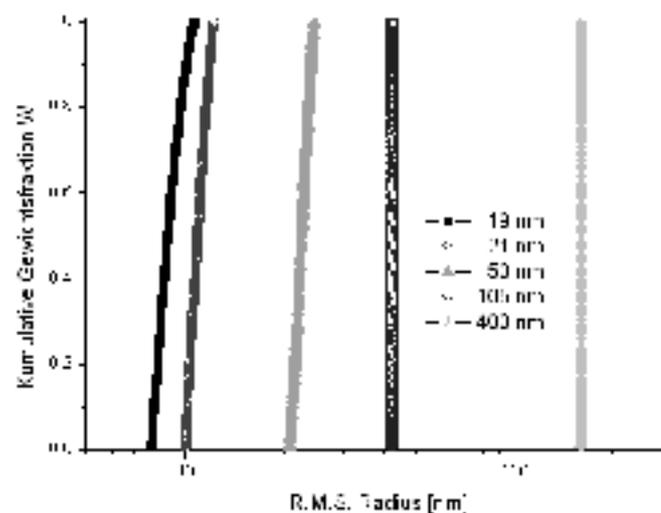


Abbildung 4.1.1-8 Kumulative Radienverteilung der untersuchten Latexprouben

1 [Lechner 1996]

In der folgenden Tabelle sind die mittels aFFF/MALS/DRI ermittelten Ergebnisse zusammengestellt

Tabelle 4.1.1-2 Zusammenstellung der durch Gleichung 4.1.1-1 berechneten hydrodynamischen Volumenbeanspruchungen

	Nom. Durchmesser [nm]	R_G [nm]	r_H [nm]	d_H [nm]
Duke	19nm \pm 1,5nm	8 \pm 3,5nm	10,33	20,66
PSS	21nm \pm 1,6nm	10 \pm 4,5nm	12,91	25,82
Duke	50nm \pm 2,0nm	21 \pm 0,8nm	27,11	54,22
Duke	102nm \pm 3nm	42 \pm 0,5nm	54,22	108,44
Duke	404nm \pm 4nm	158 \pm 0,4nm	203,98	407,95

Für die untersuchten Latexproben stimmen die ermittelten Werte gut mit den Herstellerangaben überein. Zu beachten ist jedoch, dass die Werte für die kleinen Partikel unterhalb der zuverlässigen Bestimmungsgrenze des Lichtstreuophotometers liegen. Daher sind sie in der Tabelle grau hinterlegt.

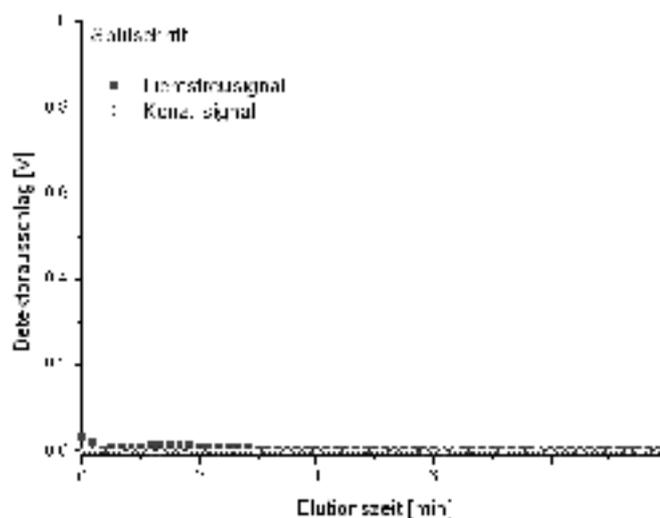


Abbildung 4.1.1-9 Anschließender Spülschritt nach der Vermessung von Latexproben

Eine Anlagerung von Latexpartikeln an der Membranoberfläche konnte im Gegensatz zu vorherigen Arbeiten nicht beobachtet werden¹. So wurden in einem nachfolgenden Spülschritt keinerlei Peaks beobachtet (siehe Abbildung 4.1.1-9)

Die durch die Kopplung der Fraktionierungsmethode mit einem Lichtstreuphotometer ermittelten Daten für die Polystyrollatices stimmen sehr gut mit den Herstellerangaben überein. Es wurden annähernd gleiche Radien für die Polystyrollatices gefunden.

Mit Hilfe der aFFFF konnten partikuläre Polystyrollatices nach ihrem hydrodynamischen Radius getrennt werden. Eine anschließende Charakterisierung mit Hilfe des Lichtstreuphotometers jedoch nicht für die kleinsten Partikel, da sie unterhalb der zuverlässigen Auswertegrenze des Lichtstredetektor lagen.

Nachdem sich partikuläre Polystyrollatices die größer als $1/20$ der Wellenlänge des Lichtstreuphotometers waren, auf der aFFFF-Anlage charakterisieren ließen, sollte nun an eng verteilten globulären Proteinen die Kopplung aus Fraktionierungseinheit und Lichtstreu- und Konzentrationsdetektor überprüft werden.

4.2 Globuläre Proteine

4.2.1 Albumin

Bei den Albuminen handelt es sich um eine Gruppe von tierischen und pflanzlichen Proteinen, die in Flüssigkeiten und Geweben vorkommen. Aufgrund ihrer äußeren Gestalt, die sich aus einer Aminosäuresequenz ableitet, werden sie in Globulär- und Sphäreproteine eingeteilt. Die definierte Abfolge der Aminosäuresequenz und ihre Gestalt (sie liegen monodispers vor) erlaubt es, sie als Standardsystem zur Überprüfung und Kalibrierung eines chromatographischen Systems einzusetzen².

Die Aminosäuresequenz des Rinderserums Albumin (Bovine Serum Albumin, BSA) ist aufgeklärt, die Molmasse beträgt 66.000 g/mol und in verdünnten Salzlösungen bei 25°C liegt der Stokes Radius bei $3,48^3 \text{ nm}$ und der Trägheitsradius bei 2 nm^4

1 [Heins 2000]

2 [Wyatt 1998]

3 [Ikeda 2000]

4 [Wyatt 1996]

Albumin kann mit Hilfe von chromatographischen Methoden in einer schwachen Salzlösung in mindestens zwei Peaks aufgetrennt werden¹. Bei dem Hauptpeak handelt es sich dabei um das Monomer mit der oben genannten Molmasse von 66.000 g/mol, bei dem zweiten Nebenpeak um das Dimer. Bei manchen Messungen kann auch noch schwach über dem Grundrauschen das Trimer erkannt werden. Für den zweiten Nebenpeak lässt sich eine Molmasse von ca. 120.000 g/mol ermitteln.

Alle Messungen wurden nach dem folgenden Querflussgradientenprofil untersucht.

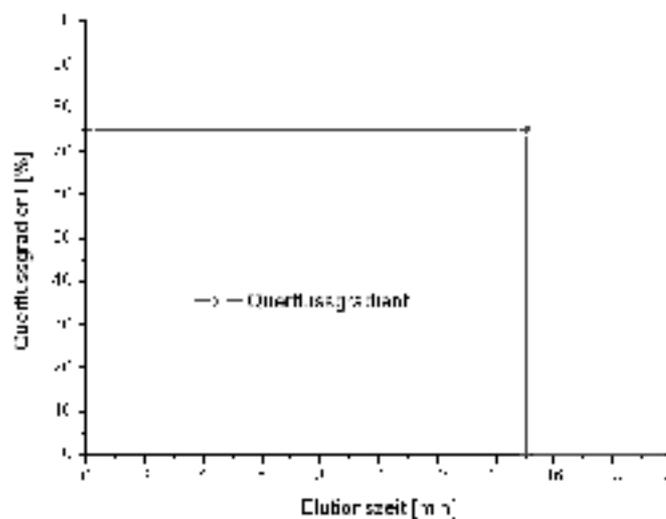


Abbildung 4.2.1-1 Verwendeter Querflussgradient zur Untersuchung von Rinderserum Albumin (BSA)

Die Charakterisierung von Albumin stellt bei der Benutzung der aFFFF eine wichtige Tätigkeit dar. So kann zum einen die Verwendbarkeit der Membran überprüft und zum anderen die Normalisierung der Lichtstredetektoren getestet werden. Ebenso kann die Peakform Auskunft über mögliche Unregelmäßigkeiten im Fraktionierungssystem geben.

1 [Thielking 1997]

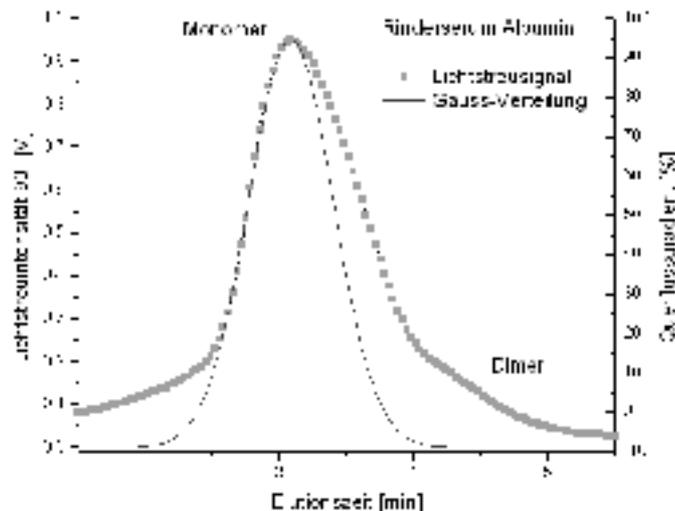


Abbildung 4.2.1-2 Elutionsdiagramm vom Rinderserum Albumin (BSA). Gut zu erkennen ist das „Tailing“ des Peaks und die ungenügende Trennung von Monomer und Dimer

Abbildung 4.2.1-2 zeigt eine ungenügende Trennung von Rinderserum Albumin (BSA) in einer Salzlösung (0,1 M NaNO_3 mit 200 ppm NaN_3) bei 25°C. Der Peak neigt zum Tailing. Als Tailing wird die Abweichung von der Gauß'schen Normalverteilung bezeichnet und zwar in diesem Fall zu späteren Elutionszeitpunkten hin. Zur Verdeutlichung dieser Abweichung ist in Abbildung 4.2.1-2 eine Gauß-Kurve unterlegt (ebenso in Abbildung 4.2.1-3)

Diese ungenügende Trennung ist in diesem Fall auf eine ältere Membran zurückzuführen. Das Phänomen des Tailing lässt sich jedoch nicht generell auf veraltete Membranen zurück führen. Eine Vielzahl von Auslösern kann ein Tailing der Peaks verursachen.

Auch das gegensätzliche Phänomen, das sogenannte „Fronting“, ließ sich beobachten. Die folgende Abbildung 4.2.1-3 zeigt eine Trennung von Albumin auf einer neuen Membran - allerdings in einem Trennkanal, der nicht planar geschliffen war. Der Trennkanal (Plexiglas) mit integriertem Spacer sollte eine nominelle Höhe von 250 μm aufweisen. Nachdem jedoch das folgende Elutionsdiagramm (Abbildung 4.2.1-3) erhalten wurde, erfolgte eine Überprüfung der Höhe über die gesamte Kanallänge. Es zeigte sich, dass lediglich am Ein- und Auslass die angegebenen Höhen gegeben waren. In der Mitte des Trennkanals hatte dieser jedoch zum Teil eine nominelle Höhe von 325 μm , das entspricht einer Abweichung um das 1,3-fache.

Das Fronting des Peaks war in diesem Fall ein Anhaltspunkt dafür, dass Teile der Probe nicht wie vorgesehen eluierten, sondern auf Grund von Abweichungen im laminaren Strömungsprofil zu früh eluierten.

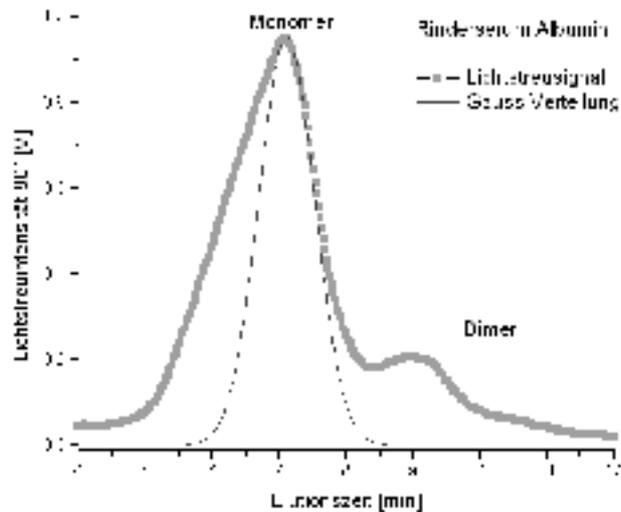


Abbildung 4.2.1-3 Elutionsdiagramm vom Rinderserum Albumin (BSA). Am Hauptpeak kann klar das „Fronting“ erkannt werden.

Eine gute Trennung des globulären Rinderserums Albumin sollte einen symmetrischen Hauptpeak zeigen und eine Molmasse für das Monomer von 66.000 g/mol und einen hydrodynamischen Radius von 7 nm ergeben.

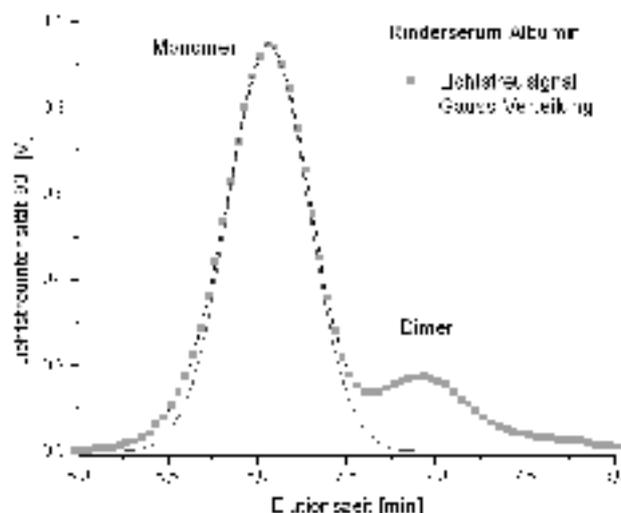


Abbildung 4.2.1-4 Erfolgreiche Charakterisierung von Rinderserum Albumin (BSA)

Abbildung 4.2.1-4 zeigt Albumin bei der Untersuchung in einem planar geschliffenem Kanal. Der Peak hat eine symmetrische Form (Gauß-Kurve) und es kann deutlich der zweite Kurvenanstieg für das Dimer erkannt werden. Die Auswertung für diese Messung ergibt:

Tabelle 4.2.1-1 Charakterisierungsergebnisse Rinderserum Albumin (BSA)

	Molmasse M_w [g/mol]	Hydrodyn. r_h [nm]
Monomer	66020	8
Dimer	120200	15

Wiederfindungsrate über alle Peaks = 87 %

Für Proteine werden keine Verteilungsbreiten angegeben, da sie eine definierte Struktur besitzen und aus einer Molmasse aufgebaut sind.

Die ermittelten Werte für das BSA stimmen gut mit den Literaturdaten überein^{1,2,3,4,5}.

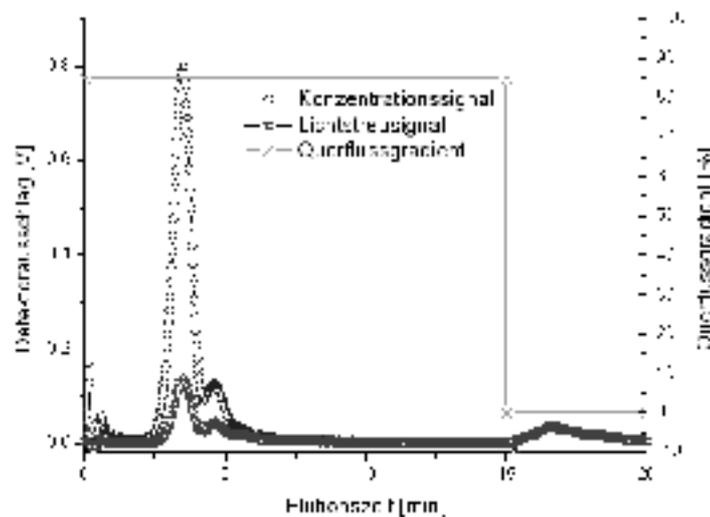


Abbildung 4.2.1-5 Verwendetes Querflussgradientenprofil für die Trennung von BSA

1 [Ikeda 2000]
 2 [Brown 1982]
 3 [Farnum 1999]
 4 [Carter 1994]
 5 [Axelsson 1978]

Ebenfalls wurde mit Hilfe von Albumin überprüft, ob die Fokussierungszeit einen Einfluss auf die Ermittlung der Polymerparameter besitzt. An Albumin konnte gezeigt werden, dass die Fokussierungszeit nur einen sehr geringen Einfluss besitzt, da es sich um ein kompaktes globuläres Molekül handelt. Lediglich zeigten sich Unterschiede im Elutionsverhalten nach keiner Fokussierung (0 sec Fokus). Ohne Fokussierungsschritt konnte das Dimer nicht klar vom Monomer getrennt werden. Dieses ist vermutlich auf die großflächige Verteilung der Probe an der Injektionsstelle zurückzuführen.

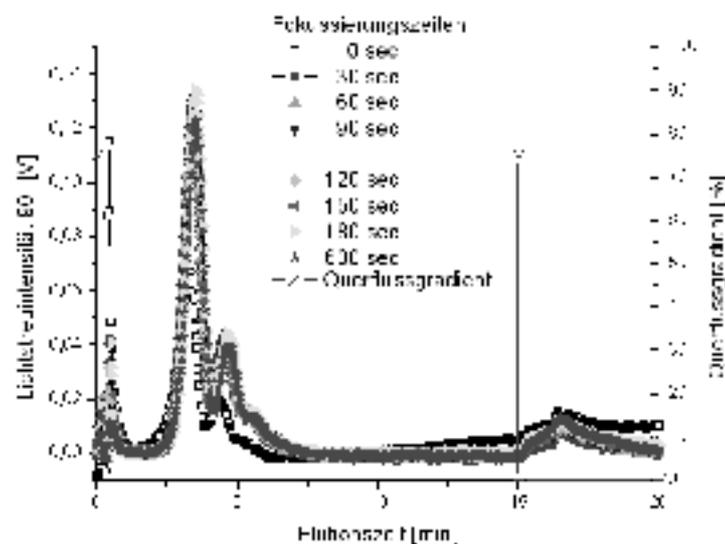


Abbildung 4.2.1-6 Auftragung der Elutionsdiagramme bei unterschiedlichen Fokussierungszeiten

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Charakterisierung von Albumin möglich ist und dass die Abweichung von der symmetrischen Peakform Auskunft über mögliche Schwachstellen im System geben kann. Mit Hilfe der Kopplung von Fraktionierungseinheit und Lichtstreu- und Konzentrationsdetektor konnte Albumin exakt charakterisiert werden.

4.2.2 Globulärer Proteinstandard

Nach der Charakterisierung des globulären Proteins Albumin mit Hilfe der aFFF war zu prüfen, ob sich auch komplexe Proteingemische untersuchen lassen. Zu diesem Zweck wurde ein Proteinstandard ausgewählt, der kommerziell erhältlich ist und für die Eichung von Elektrophoresegeräten verwendet wird. Elektrophorese ist eine elektrokinetische Erscheinung, genauer gesagt die Wanderung von dispergierten oder kolloidal gelösten geladenen Teilchen im elektrischen Feld.

Bei der untersuchten Probe handelt es sich um einen Proteinstandard der Firma Bio-Rad Laboratories GmbH (Heidemannstrasse 164, D-80939 München, Postfach 45 01 33, D-80901 München, www.bio-rad.com). Das „Bio-Rad Protein Assay“ enthält sieben Proteine unterschiedlicher Größe. In einem wässrigen Buffersystem (0,1 M NaNO_3 + 200 ppm NaN_3) konnte dieses Proteinkit in 5 einzelne Peaks getrennt werden. Der vierte Peak zeigt jedoch eine Bimodalität, die vermuten lässt, dass es sich um zwei Proteine handelt.

Die folgende Abbildung zeigt das Elutionsdiagramm des Proteinstandards nach der Trennung mittels aFFF und anschließender Detektion durch Lichtstreu- und Konzentrationsdetektor.

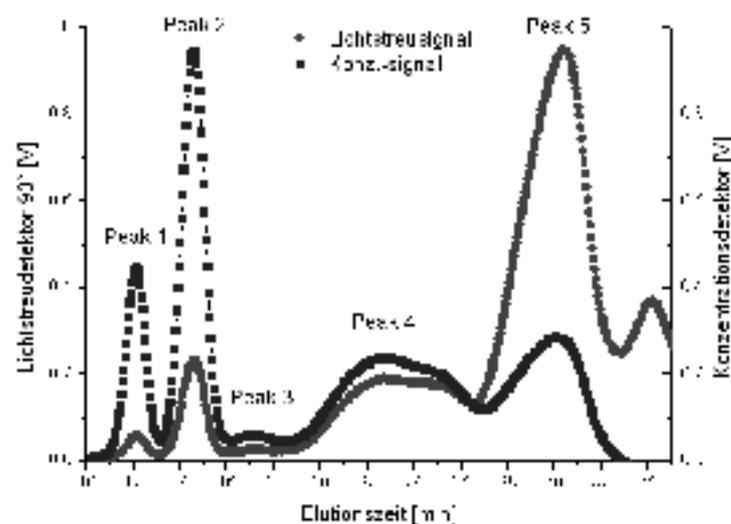


Abbildung 4.2.2-1 Elutionsdiagramm des Proteinstandards der Firma BioRad

In Tabelle 4.2.2-1 sind die Messergebnisse zusammengefasst, für die gekennzeichneten Peaks

Tabelle 4.2.2-1 Messergebnisse des BioRad-Proteinstandards

	Molmasse Mw [g/mol]	Herstellerangaben [g/mol]
Peak 1	19.040	18.500
Peak 2	36.590	36.500
Peak 3	67.310	66.000
Peak 4	116.100	-
Peak 5	482.100	485.000

Da es sich bei Peak 4 um eine bimodale Verteilung handelt, können keine Herstellerangaben zugeordnet werden

Es ist zu erkennen ist, dass der komplexe Proteinstandard in einzelnen Komponenten getrennt werden konnte. Die ermittelten Trägheitsradien sind jedoch nicht wahrscheinlich, da diese sehr nah (und zum Teil unterhalb) der Bestimmungsgrenze des Lichtstreuophotometers liegen (sie sind daher nicht mit angegeben). Erkennbar ist jedoch, dass die Trennleistung der aFFFFF ausreicht, um das Proteingemisch nach dem hydrodynamischen Radius zu trennen.

Bedingt durch die oben erwähnt Tatsache, dass die ermittelten Trägheitsradien nahe der Bestimmungsgrenze sind, weisen die Werte der Peaks Nr. 1-5 große Bestimmungsfelder auf. Eine weitere Ursache für die großen Fehler ist die geringe Signalintensität und das Rauschen, was zu einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis führt und somit den Bestimmungsfelder erhöht.

Zur besseren Übersicht sind noch einmal in Abbildung 4.2.2-2 die ermittelten Molmassenverläufe jedes Peaks aufgeführt.

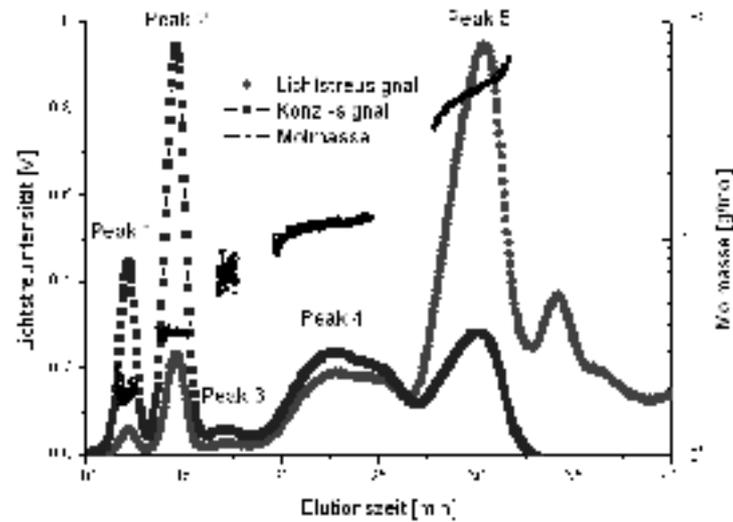


Abbildung 4.2.2-2 Molmassenverteilung der Peaks des Proteinstandards von BioRad

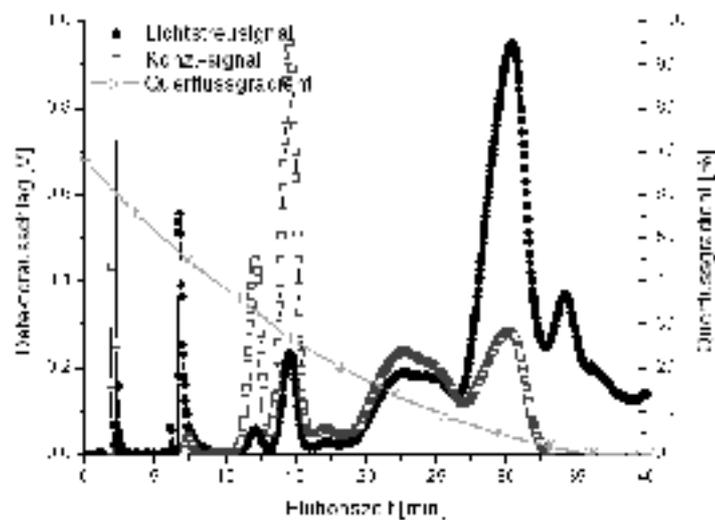


Abbildung 4.2.2-3 Verwendeter Querflussgradient zur Trennung des Proteingemisches

Zur Trennung des Proteingemisches wurde ein parabolischer Querflussgradient gewählt. Dadurch können zu Beginn der Messung die kleinen Teilchen voneinander getrennt werden und die größeren Teilchen eluieren in einem zeitlich günstigeren Rahmen als bei einem linear abfallenden Gradienten.

4.3 Lineare Polymere

Zur weiteren Überprüfung der Anlage wurden als nächstes lineare Polymere untersucht. Es wurde dieser Polymertyp gewählt, um eine direkte Vergleichsmöglichkeit mit Messungen auf der SEC zu haben.

4.3.1 Celluloseether

Methylcellulose

Methylcellulose (MC) ist die Bezeichnung für Methylether der Cellulose. Zu den Methylcellulosen werden aufgrund gemeinsamer Merkmale auch die Mischether vom Typ Hydroxymethylethylcellulose (HMEC), Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) und Hydroxybutylmethylcellulose (HBMC) gerechnet, sowie im weiteren Sinne alle Alkyl- bzw. Hydroxyalkyl-alkyl-cellulosen.

MC kann dabei durch kontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren hergestellt werden. Die gängigsten Verfahren für die diskontinuierliche Umsetzung zu MC sind das Gasumlaufverfahren und das Veretherungsverfahren in flüssiger Phase. Bei dem kontinuierlichen Verfahren wird auf ein verfahren der Kalle AG von 1965 zurückgegriffen¹.

Handelsübliche Methylcellulose besitzt einen durchschnittlichen Substitutionsgrad (DS) von 1,5 bis 2. Die untersuchten Proben besitzen einen DS von ca. 1,8 und haben einen Methoxy-Gehalt von 27,5 bis 31,5 %.

Methylcellulosen sind für gewöhnlich oberflächenaktiv, was ihre Charakterisierung mittels Kapillar-Viskosimeter schwierig macht. Ihre wässrigen Lösungen sind über einen weiten pH-Bereich (ca. 3–12) beständig, anfällig jedoch gegen mikrobiellen Befall, gegen den sie durch Zusatz von Konservierungsmitteln geschützt werden können. MC sind toxikologisch unbedenklich.

1 [Ullmann 1985]

Verwendung finden die untersuchten Methylcellulosen als Verdickungs-, Binde-, Klebe-, Dispergier-, Suspensier-, Emulgier-, Sedimentations-, Filterhilfs-, Flockungs-, Quell-, Gleit- und Wasserrückhaltemittel sowie als Schutzkolloid und Filmbildner. Ebenso finden sie Verwendung zur Herstellung von Bau-, Anstrich- und Klebstoffen, kosmetischen und pharmazeutischen Präparaten, Nahrungs- und Genussmitteln, in der Waschmittel-, Textil-, Leder-, Keramik-, Tabak- und Bleistift-Industrie.

Beispielhaft für die Untersuchung der Methylcellulosereihe ist in der folgenden Abbildung das Elutionsdiagramm der MC 26 Probe dargestellt.

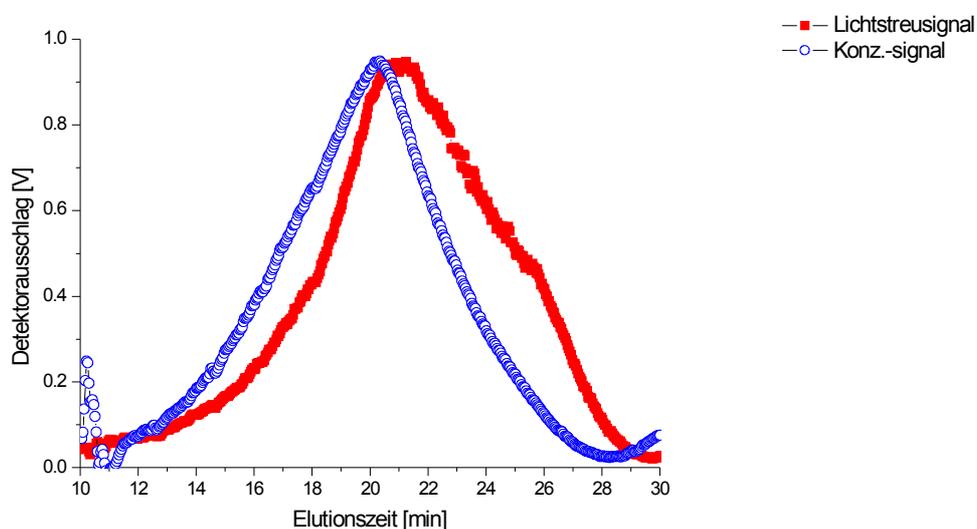


Abbildung 4.3.1-1 Elutionsdiagramm der Methylcelluloseprobe MC 26

Tabelle 4.3.1-1 Ergebnis der Untersuchung von Methylcellulosen

	Mw/Mn	Molmasse M_w [g/mol]	$R_{G,Z}$ [nm]	Auswertemethode	WR
MC 11	1,6	3,013E+5	105	Zimm 1.Ord	82
MC 17	3,6	2,080E+5	83	Zimm 1.Ord	90
MC 05	3,6	2,214E+5	121	Zimm 1.Ord	89
MC 08	1,3	2,914E+5	191	Zimm 1.Ord	75
MC 01	1,1	1,227E+4	60	Zimm 1.Ord	71
MC 12	9,3	3,066E+5	114	Zimm 1.Ord	88
MC 25	2,5	8,871E+4	233	Zimm 1.Ord	87
MC 26	2,0	4,858E+5	58	Zimm 1.Ord	79

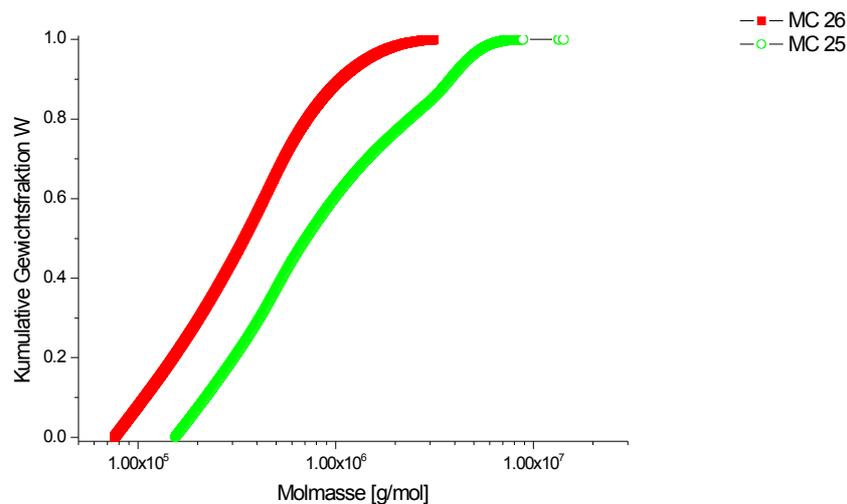


Abbildung 4.3.1-2 Kumulative Molmassenverläufe zweier beispielhafter Methylcellulosen (MC 25 und MC 26)

Aus dem kumulativen Molmassenverlauf für die Probe MC 25 lässt sich entnehmen, dass die technische Probe wahrscheinlich aus mindestens zwei Stoffen zusammengemischt wurde. Erkennbar ist dies an dem sich änderenden Geradenverlauf bei einer Molmasse von ca. 2 Mio. Es gelang jedoch nicht mit Hilfe der aFFFF die Probe weiter aufzutrennen und in entsprechende Fraktionen zu teilen. Dieses konnte erst an einem Cellulosemischether erreicht werden.

Cellulosemischether

Im Gegensatz zur Methylcellulose stieg die Nachfrage nach Cellulosemischethern in den letzten Jahren überdurchschnittlich stark an. Ähnlich dem Herstellungsverfahren für Methylcellulose werden zusätzlich zum Methylenchlorid geringe Mengen an Alkylenoxiden der Reaktion zugeführt. Die so erhaltenen Mischether besitzen den grundsätzlichen gleichen Charakter wie MC, gewisse Eigenschaften wie zum Beispiel die Klarlöslichkeit und die Flockungstemperatur können jedoch gezielt gesteuert werden¹.

Die folgende Abbildung zeigt die Charakterisierung eines technisch hergestellten Cellulosemischethers. Das dabei erhaltene Elutionsdiagramm ließ sich in drei

1 [Ullmann 1985]

Bereiche mit unterschiedlicher Molmasse einteilen. Dieses ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der Hersteller mehrere Reaktionschargen gemischt hat, um so eine gewünschte Viskosität des Produktes zu erhalten. Für diese These sprechen die unterschiedlichen Molmassen der Probe. In Tabelle 4.3.1-2 sind die Ergebnisse der Untersuchung des Cellulosemischethers C05 aufgeführt.

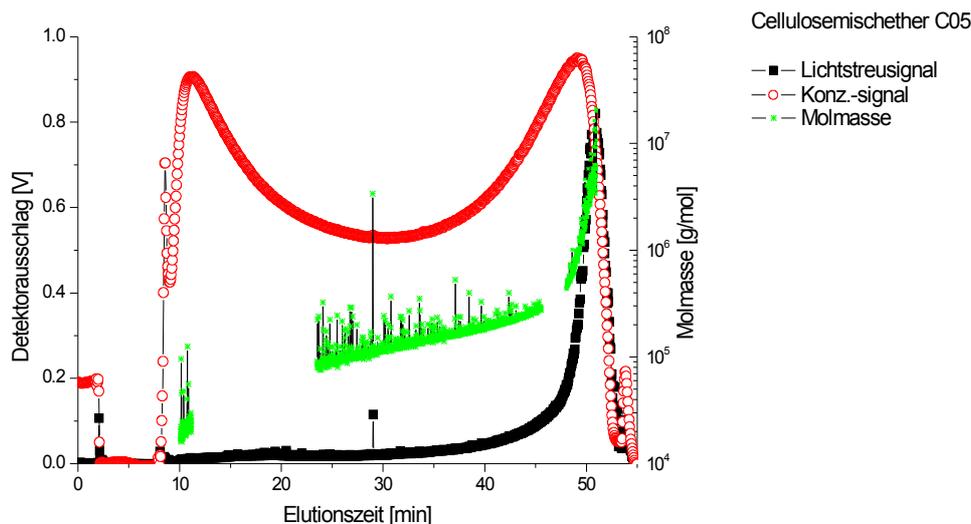


Abbildung 4.3.1-3 Auftragung des Elutionsdiagramms und der Molmassenverteilungen der Probe

Tabelle 4.3.1-2 Ergebnis der Untersuchung des Cellulosemischethers C05

	Mw/Mn	Molmasse M_w [g/mol]	$R_{G,Z}$ [nm]	Auswertemethode
Peak 1	1,0	2,152E+4	63	Zimm 1.Ord
Peak 2	1,1	1,62E+005	78	Zimm 1.Ord
Peak 3	1,7	1,74E+006	127	Zimm 1.Ord

Abbildung 4.3.1-3 zeigt das Elutionsdiagramm mit der Auftragung der Molmassenverteilungen für die unterschiedlichen Bereiche der Probe. Aus dem Verlauf des Konzentrationssignal läßt sich erkennen, dass die Probe eine große Anzahl an kleinen Bestandteilen enthält die entsprechend der FFF-Theorie zuerst eluieren aber durch den Lichtstreuendetektor schlechter erfasst werden als die größeren Partikel, die zu späteren Zeitpunkten eluieren.

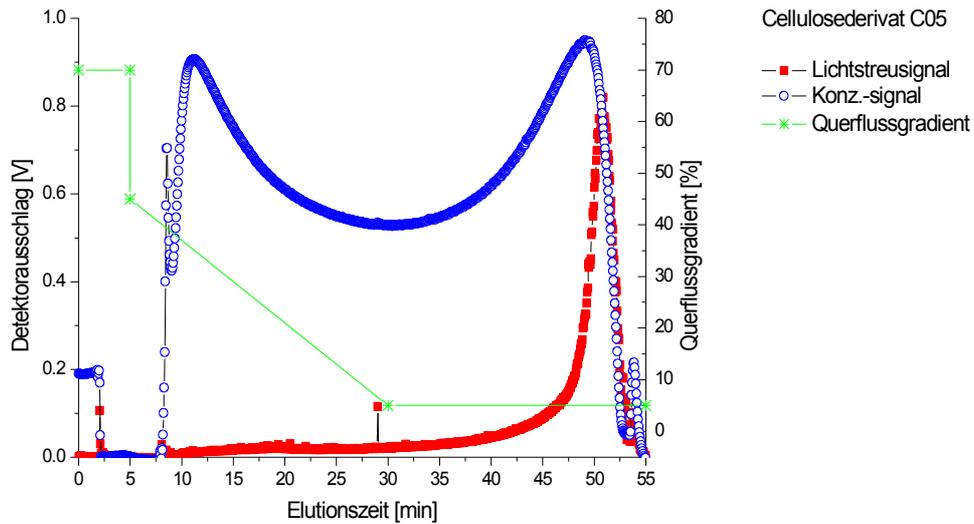


Abbildung 4.3.1-4 Verwendetes Querflussgradientenprofil zur Trennung des Cellulosemischethers C05

Mit Hilfe der aFFFF war es möglich verschiedenartige Cellulosederivate zu Charakterisieren und einen Mischether in einzelne Fraktionen zu trennen.

4.3.2 Polyvinylalkohol

Polyvinylalkohol (PVAL) ist die Bezeichnung für Polymere mit der allgemeinen Strukturformel:

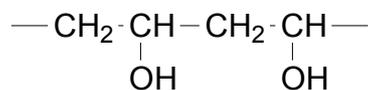


Abbildung 4.3.2-1 Allgemeine Strukturformel für Polyvinylalkohole

Neben der oben genannten Struktur kann PVAL auch noch - in geringen Anteilen - die Struktureinheiten des Typs enthalten (Abbildung 4.3.2-2).

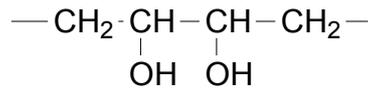


Abbildung 4.3.2-2 Weitere Bestandteile der allgemeinen Strukturformel für Polyvinylalkohole

Unter den bekannten synthetischen Polymeren nimmt Polyvinylalkohol (PVAL) eine Sonderstellung ein. Dies beruht auf der Tatsache, dass das freie Monomer „Vinylalkohol“ nicht existenzfähig ist. Es handelt sich dabei um die Enolform des Acetaldehyds

PVAL wurde 1915 von F. Klatte entdeckt und ging Mitte der 20er Jahre des letzten Jahrhunderts in die technische Großproduktion.

Polyvinylalkohole werden großtechnisch durch Polymerisation des im Gegensatz zu Vinylalkohol stabilen Vinylacetats und der anschließenden Alkohololyse des entstandenen Polyvinylacetats hergestellt.

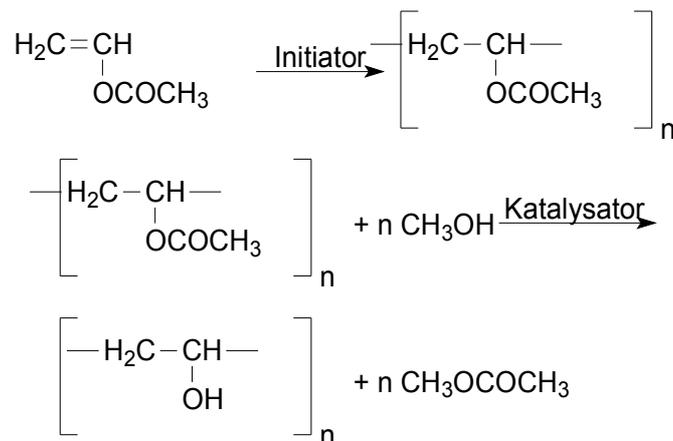


Abbildung 4.3.2-3 Schematisches Herstellungsverfahren für Polyvinylalkohole

In den Handel kommt PVAL normalerweise als weiß-gelbliches Pulver oder Granulat, mit Polymerisationsgraden im Bereich von 500–2500 (entspricht Molmassen von 20.000–100.000 g/mol). Üblicherweise werden die Polyvinylalkohole mit unterschiedlichen Hydrolysegraden angeboten. Die Hydrolysegrade reichen von 87–89 Mol-% bis 98–99%. Es handelt sich um Polyvinylacetate mit einem Restgehalt an Acetyl-Gruppen von ca. 1–2 bzw. 11–13 Mol-%.

Üblicherweise werden die PVAL von Seiten des Herstellers charakterisiert, etwa durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymers, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl beziehungsweise der Lösungs-Viskosität. Polyvinylalkohole sind als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar.

Verwendung finden die PVAL als Schutzkolloid, Emulgator, Bindemittel, Schutzhäute und Klebstoffe, Appreturen, Schlichtemittel, Metallschutz-Überzüge, zur Herstellung von Salben und Emulsionen, wasserlöslichen Verpackungsfolien, öl-, fett- und treibstoff-beständigen Schläuchen und Dichtungen, als Rasiercreme- und Seifen-Zusatz.

Im Bereich der Pharmazie finden sie Verwendung als Verdickungsmittel in Arzneipräparaten und als künstliche Tränenflüssigkeit. Als Folien sind sie weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Im textilen Bereich können Polyvinylalkohole zu wasserlöslichen Fasern, so genannten Vinal-Fasern (Kurzbezeichnung: PVA) versponnen oder zu Schwämmen verschäumt werden¹.

Der untersuchte PVAL findet hauptsächlich Anwendung in Bereichen der Farbbildschirmherstellung, Klebstoffe, Polymerisation und Reinigungsmittel. Zusätzliche Bereiche können Kosmetik, Schutz- und Abziehlacke sowie wasserlösliche Folien sein².

1 [Römpp 1995]

2 [Mowiol 1999]

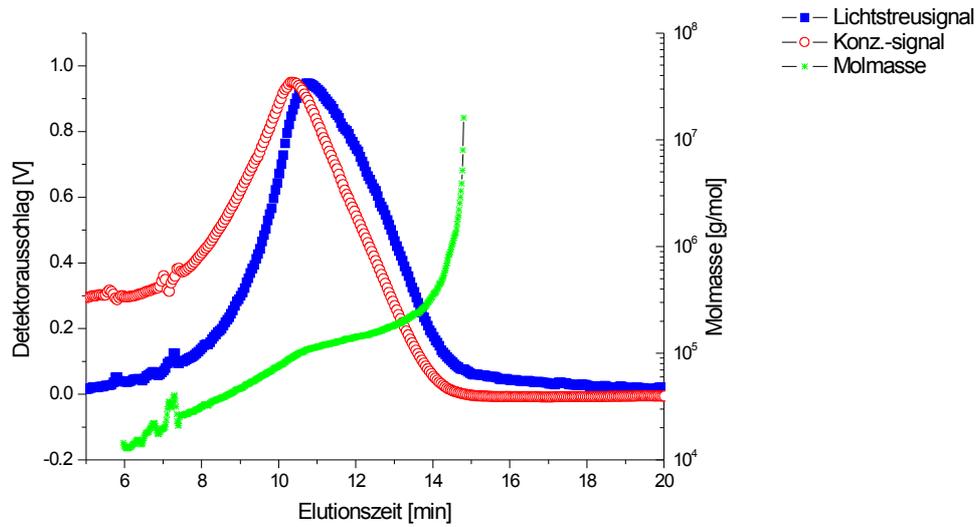


Abbildung 4.3.2-4 Mittels aFFF untersuchtes PVAL 50-99 in der Auftragung des Molmassenverlaufes gegen die Elutionszeit

Der Verlauf der Molmasse kann dabei in drei Bereiche eingeteilt werden. Die folgende Abbildung zeigt die vorgenommene Einteilung

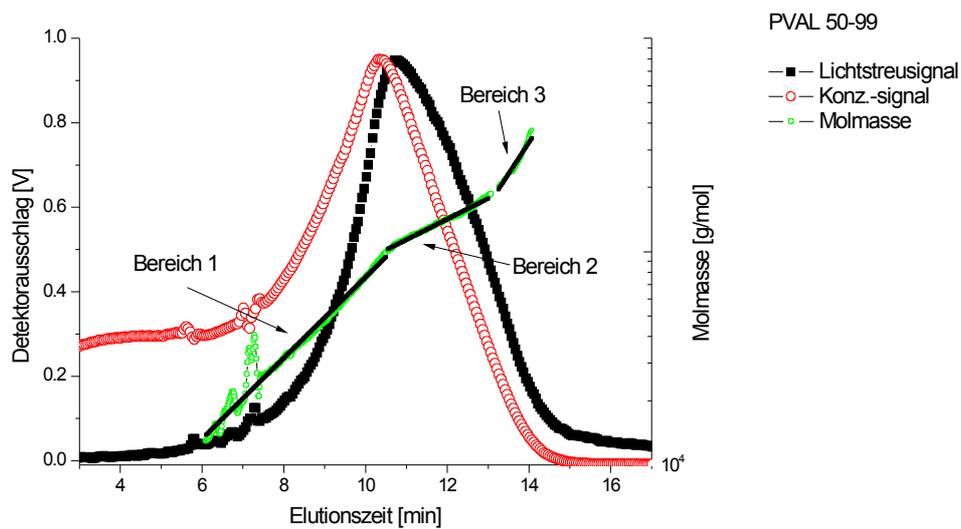


Abbildung 4.3.2-5 Darstellung der unterschiedlichen Molmassenverläufe in der Probe PVAL 50-99

In der Tabelle 4.3.2-1 sind die Auswertergebnisse für die unterschiedlichen Bereiche der Molmassenverteilung angegeben. Da sich drei Bereiche ergeben, liegt die Vermutung nahe, dass dieses technische Produkt ebenfalls aus mehreren Chargen abgesehen wurde.

Tabelle 4.3.2-1 Auswertung der Peak für das PVAL 50-99

	Mw/Mn	Molmasse [g/mol]	R_G [nm]	Auswertemethode
Bereich 1	1,3	5,100E+4	15	Zimm 1.Ord
Bereich 2	1,1	1,304E+5	17	Zimm 1.Ord
Bereich 3	1,1	2,446E+5	26	Zimm 1.Ord

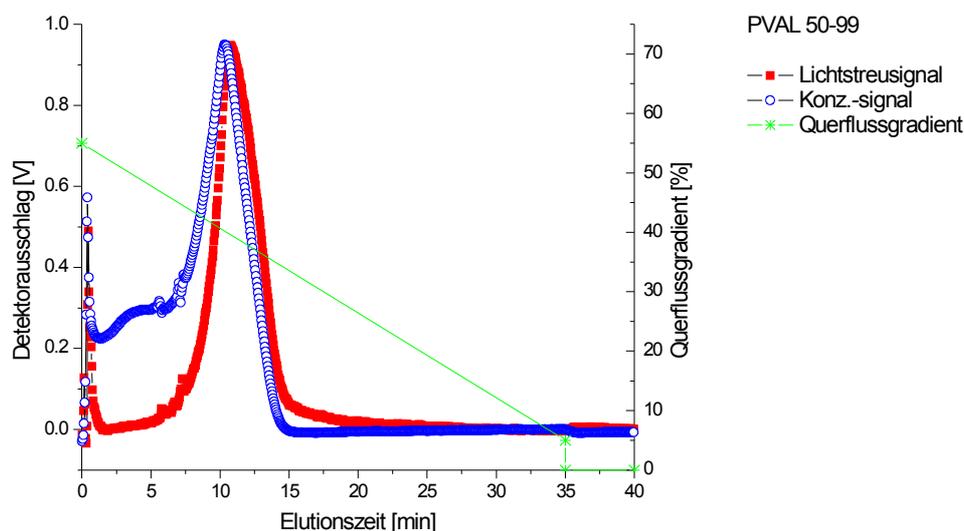


Abbildung 4.3.2-6 Elutionsdiagramm PVAL 50-99 mit verwendetem Querflussgradienten

Der verwendete Querflussgradient ist in Abbildung 4.3.2-6 angegeben. Da es sich um einen linearen Abfall handelt, sind Artefakte in den Detektoren die sich durch das Ändern des Querflusses ergeben könnten ausgeschlossen.

In Abbildung 4.3.2-7 ist der kumulative Molmassenverlauf für die gesamte Probe wiedergegeben. Ebenfalls lässt sich in dieser Auftragung erkennen, dass das Produkt eine niedermolekulare Flanke besitzt.

Im allgemeinen gelten Polyvinylalkohole als schwer charakterisierbar, weil sie einem Alterungsprozess unterliegen, der wahrscheinlich mit einer Strukturveränderung ein-

hergeht. Eine stoffliche Untersuchung der Polyvinylalkohole ist auf dem System der SEC schwerlich möglich, da eine ausreichende Probenkonzentration schon zu viskos ist und die Probe auf Grund der wirkenden Dehnströmungen in der stationären Phase der Säule degradieren würde.

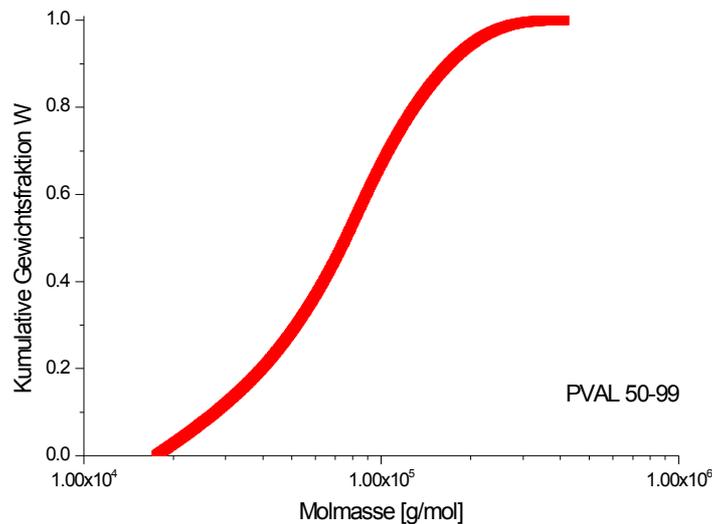


Abbildung 4.3.2-7 Kumulative Molmassenverteilung des PVAL 50-99

In Tabelle 4.3.2-2 sind die für die Probe PVAL 50-99 ermittelten Polymergrößen aufgeführt. Die breite Molmassenverteilung (M_w/M_n) lässt erkennen, dass es sich um ein technisches Produkt handelt. Im Gegensatz zu den Polymerstandards wird kein großer Wert auf Einheitlichkeit des Produktes, sondern vielmehr auf eine vollständige Umsetzung (bzw. in diesem Fall auf eine Polymerisation mit anschließender Alkoholyse) gelegt.

Tabelle 4.3.2-2 Ergebnis der Untersuchung von PVAL 50-99

	M_w/M_n	Molmasse [g/mol]	R_G [nm]	Auswertemethode	WR
PVAL 50-99	3,4	6,982E+4	30	Zimm 1.Ord	77

WR = Wiederfindungsrate

Der Trägheitsradius für die Probe PVAL 50-99 konnte nur für den hochmolekularen Anteil der Probe bestimmt werden, da die niedermolekularen Bestandteile der Probe unterhalb der Bestimmungsgrenze des Lichtstreuophotometers lagen. Die Berechnung der Abhängigkeit des Trägheitsradius von der Molmasse kann somit nicht über einen breiten Molmassenbereich erfolgen und ist daher ungenau. In Abbildung 4.3.2-8 sind die Radien gegen die Molmasse für die Probe doppelt logarithmisch im Bereich ihrer Messbarkeit aufgetragen. Es ergibt sich eine Steigung von $\nu = 0,57$. Dieses entspricht der Form eines durchspülten Knäuels in einem guten Lösungsmittel.

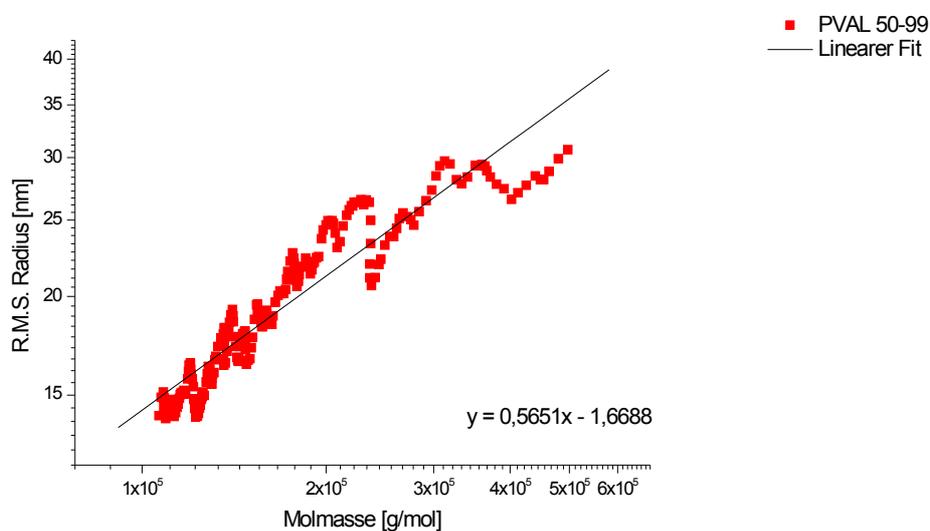


Abbildung 4.3.2-8 Bestimmung der R_G - M -Beziehung für PVAL 50-99 in 0,1 M NaNO_3 -Lösung aus einer einzelnen aFFFF-Lichtstreu-Messung

Aus dieser Messung ergibt sich eine R_G - M -Beziehung für die Probe PVAL 50-99 von $R_G = 0,0214 \cdot M^{0,57}$. Da diese Beziehung jedoch nur Anteile der Probe erstellt werden konnte, gilt sie nicht für die gesamte Probe und ist daher fragwürdig.

Nach anfänglichen Schwierigkeiten bei der Charakterisierung von PVAL 50-99 mit der aFFFF, konnte dieser beispielhaft ausgesuchte Polyvinylalkohol vermessen und die molekularen Eigenschaften mit der geeigneten Detektorkopplung ermittelt werden. Da PVAL für gewöhnlich einem Alterungsprozess und damit verbunden vermutlich einer Konformationsänderung unterliegt, bedurfte es einer besonderen Probenvorbereitung und zahlreichen Vorversuchen zur Ermittlung des bestgeeigneten Querflussgradienten zur Charakterisierung von PVAL 50-99. Ein Vergleich

mit Ergebnissen durch SEC-Messungen war in diesem Fall nicht möglich, da sich das PVAL 50-99 nicht auf der SEC vermessen ließ.

4.4 Verzweigte Polymere

Der nächste Schritt zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit der aFFFF sollte die Untersuchung von verzweigten Polymeren sein. Anschließend wurden weitere verzweigte synthetische wie auch Biopolymere untersucht, die auch mittels SEC charakterisiert wurden.

4.4.1 Dextrane

Dextran ist ein schleimartiges, hochmolekulares (Molmassen von $1,5 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^7$ g/mol) neutrales Biopolysaccharid $(C_6H_{10}O_5)_x$, das von Bakterien der Gattung *Leuconostoc* (*L. mesenteroides* und *L. dextranicum*) extrazellulär innerhalb von 24 Stunden bei 25°C aus Saccharose enzymatisch nach der folgenden Gleichung gebildet wird¹

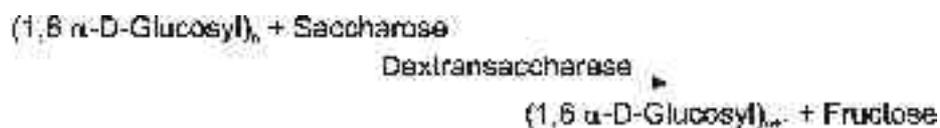


Abbildung 4.4.1-1 Reaktionsgleichung zum Biosyntheseweg von Dextran

1 [Römpf 1995]

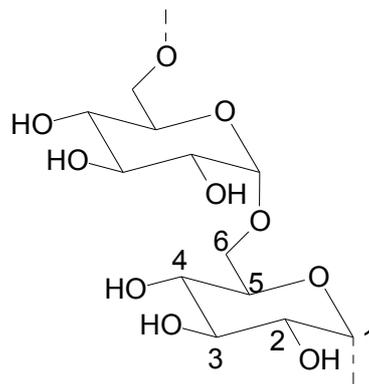


Abbildung 4.4.1-2 Chemische Struktur von Dextran

Neben der 1,6- tritt auch die 1,3-Verknüpfung auf. Das meist hochmolekulare native Dextran, das ausschließlich aus α -D-Glucose aufgebaut ist, wird mit Methanol oder Aceton gefällt und gereinigt. Durch Säurehydrolyse von Roh-Dextran bei 100° C und anschließender Fällungsfractionierung erhält man Fraktionen mit Molmassen zwischen 40.000 und 60.000 g/mol für die klinische Verwendung.

Anwendung findet Dextran als Blutplasmaersatzmittel¹. Dabei wird eine 6%ige Dextranlösung verabreicht, die die gleiche Viskosität und den gleichen kolloidosmotischen Druck hat wie Blutserum. Desweiteren wird Dextran auch in Klebstoffen, Leimen, Filmen, Anstrichmitteln, Detergentien, Bodenverbesserungsmitteln, Papier- und Textilfinishes und Kosmetika eingesetzt, ebenso als stabilisierender Zusatz beim Gefriertrocknen.

Dextran und die mit Halohydrinen vernetzten Dextrane werden als Carrier für Pharmaka, Ionenaustauscher und Molekularsiebe, Träger in der Affinitätschromatographie sowie zur Immobilisierung von Enzymen verwendet. Ein mit Glycerin aus Epichlorhydrin etherartig vernetztes Dextran besitzt eine hohe kapillare Saugkraft und wird deshalb als Dextranomer zur Reinigung infizierter, nässender Wunden eingesetzt.

Bei der Charakterisierung der Dextranstandards^{2,3,4} auf den zwei unterschiedlichen chromatographischen Systemen der SEC und aFFFF lassen sich Unterschiede feststellen. Dieses ist bedingt durch die unterschiedliche Art des Fraktionierungsmechanismus.

1 [Römpf 1995]

2 [Ioan 2001]

3 [Ioan 2000]

4 [Kany 1999]

Um vergleichende Aussagen über die Leistungsfähigkeit der aFFFF machen zu können, wurde derselbe Probensatz auch auf der SEC vermessen.

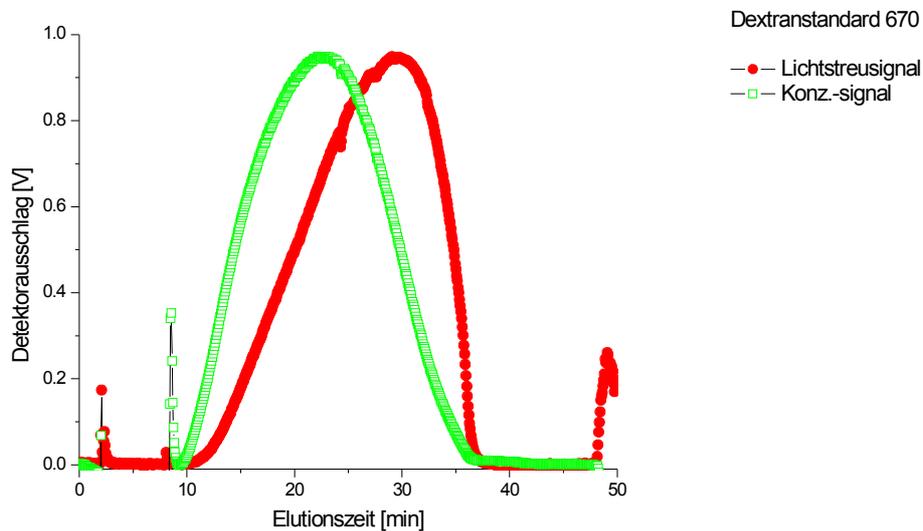


Abbildung 4.4.1-3 Elutionsdiagramm des 670 Dextranstandards auf der aFFFF gemessen

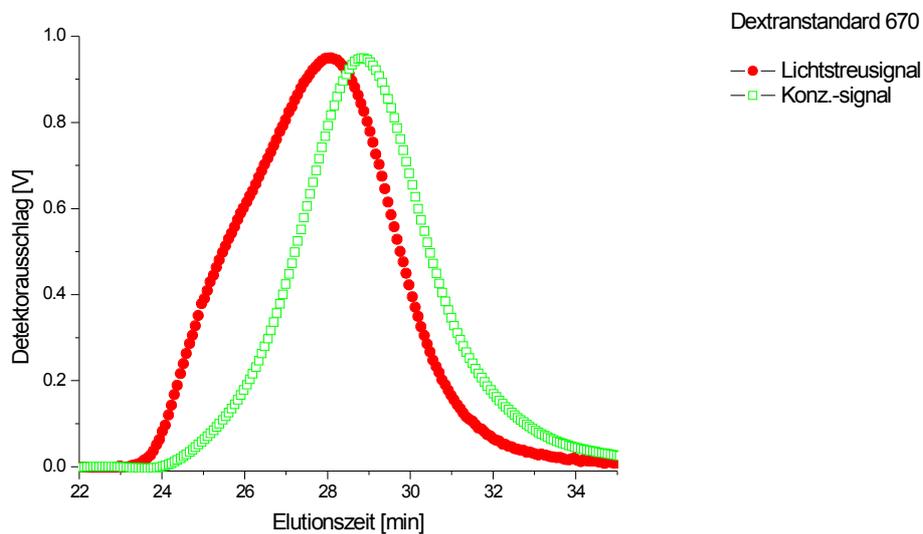


Abbildung 4.4.1-4 Elutionsdiagramm des 670 Dextranstandards gemessen auf der SEC; [Pfefferkorn 2004]

Der verhältnismäßig breite Peak des Dextran 670 auf der aFFFF ist auf Bandenverbreiterung durch Verdünnungseffekte zurückzuführen. Da mit schwachem Querfluss gearbeitet wurde eluiert die Probe über einen relativ großen Zeitraum.

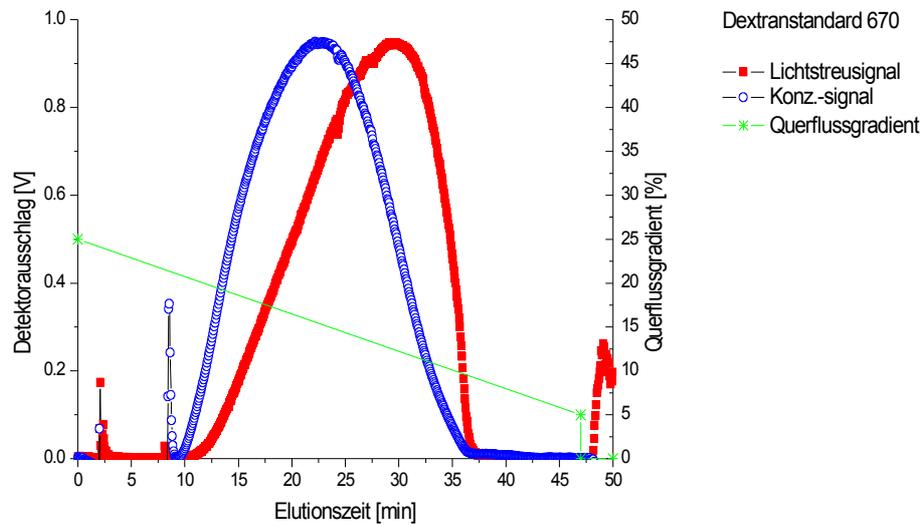


Abbildung 4.4.1-5 Verwendeter Querflussgradient zur Charakterisierung von Dextran 670

In der aFFFF-Messung steigt zuerst das Konzentrationssignal an und dann das Lichtstreuungssignal. Bei der SEC-Messung kann das umgekehrte Elutionsverhalten beobachtet werden. Abbildung 4.4.1-3 zeigt das Elutionsdiagramm der aFFFF und im direkten Vergleich dazu das Elutionsdiagramm des SEC¹ (Abbildung 4.4.1-4).

Noch deutlicher ist dieser Unterschied an dem Verteilungsverlauf der Molmasse bei der Auftragung der Molmassenverteilungen gegen das Elutionsvolumen zu erkennen (Abbildung 4.4.1-6).

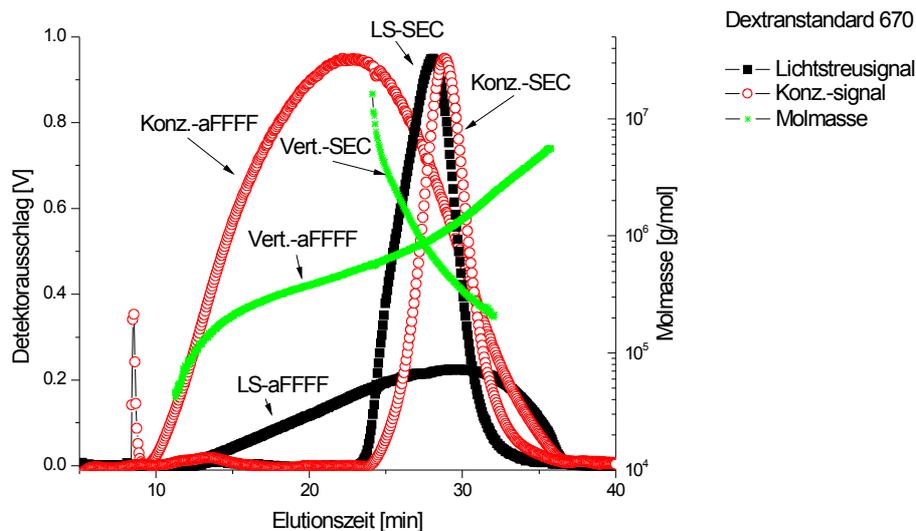


Abbildung 4.4.1-6 Elutionsdiagramme der aFFF und SEC Messung des Dextranstandards 670

Da es sich bei der untersuchten Probenreihe um kommerziell erhältliche Standards handelt, sind die vom Hersteller mitgelieferten Angaben zu den Proben in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 4.4.1-1 Herstellerangaben der Firma Pharmacosmos (Dänemark) zu den untersuchten Dextranstandards.

Dextran. Nr.	1	5	12	25	50
Molmasse im Peakmaximum M_p	1 080	4 440	9 890	21 400	43 500
Gewichtsmittlere Molmasse M_w	1 270	5 330	11 600	23 800	48 600
Zahlenmittlere Molmasse M_n	1 010	3 260	8 110	18 300	35 600
Polydispersität D	1,26	1,6	1,43	1,3	1,36
Lichtstreudaten					
Gewichtsmittlere Molmasse M_w		5 700	11 700	22 700	50 800
Viskosimetriedaten					
η	4,4	7,8	11,2	16,9	23

Alle Molmassenangaben in g/mol

Tabelle 4.4.1-2 Herstellerangaben der Firma Pharmacosmos (Dänemark) zu den untersuchten Dextranstandards.

Dextran. Nr.	80	150	270	410	670
Molmasse im Peakmaximum Mp	66 700	123 600	196 300	276 500	401 300
Gewichtsmittlere Molmasse Mw	80 900	147 600	273 000	409 800	667 800
Zahlenmittlere Molmasse Mn	55 500	100 300	164 200	236 300	332 800
Polydispersität D	1,46	1,47	1,66	1,73	2,01
Lichtstreudaten					
Gewichtsmittlere Molmasse Mw	79 800	143 000	262 000	403 000	676 000
Viskosimetriedaten					
η	31,5	39,4	49,4	55,4	70,8

Alle Molmassenangaben in g/mol

Die vom Hersteller angegebenen Daten (Molmassen) zu den untersuchten Dextranstandards wurden mittels kalibrierter SEC gewonnen. Die Lichtstreudaten der Proben wurden mit einer so genannten Batch-Lichtstreuung ermittelt (Batch-Lichtstreuung: Vermessung einer Konzentrationsreihe mit einem Lichtstreu-photometer).

Die oben erwähnte unterschiedliche Elutionsreihenfolge der beiden chromatographischen Systeme hat keinen Einfluss auf die Vergleichbarkeit der Probenreihe zwischen aFFFF und SEC.

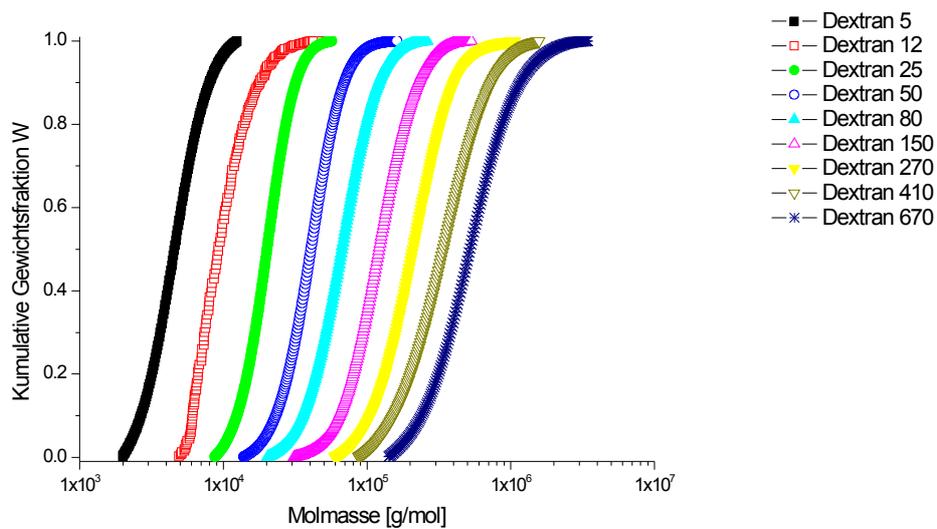


Abbildung 4.4.1-7 Kumulative Molmassenverteilung aller untersuchten Dextranstandards mittels SEC; Elutionsbedingungen - Fluss: 1ml/min

Die folgende Abbildung zeigt die kumulativen Molmassenverläufe der mittels SEC untersuchten Dextran-Probenreihe. Aus dieser Auftragung kann man sehr gut die unterschiedlichen Molmassen und ihre Verteilungsbreiten entnehmen.

Im direkten Vergleich dazu ist in der folgenden Abbildung die gleiche Auftragung für die mittels aFFFF ermittelten Ergebnisse dargestellt.

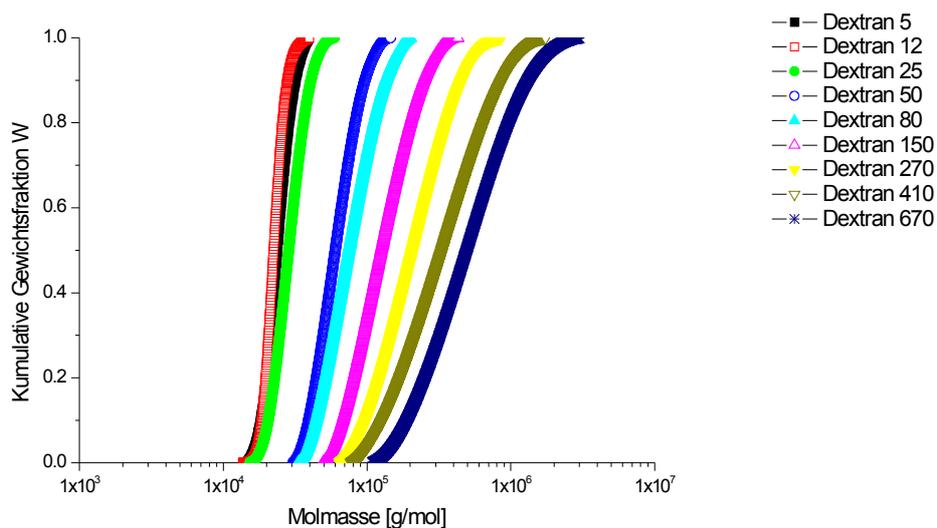


Abbildung 4.4.1-8 Kumulative Molmassenverteilung aller untersuchten Dextranstandards (mittels aFFFF)

Man kann der Abbildung (Nr. 4.4.1-8) entnehmen, dass sich die Molmassenverläufe der Proben Dextran 5 und 12 stark von denen der SEC unterscheiden. Hier kommt ein Phänomen zum Tragen, das typisch ist für die Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung. Wie in Kapitel 3.2 erwähnt, besitzt die aFFFF eine Membran, durch die der Querfluss abgezogen wird. Da es sich meistens um eine Membran handelt, besitzt diese einen Cut-Off. Cut-Off bedeutet, dass Probenbestandteile die kleiner sind als der Cut-Off durch die Membran aus dem System gesogen werden und nicht von den Detektoren erfasst werden können.

Für die Untersuchungen der Dextranmessreihe wurde eine Cellulose regeneratmembran mit einem Cut-Off von 10 kDa verwendet. Das bedeutet, dass vermutlich kleinere Bestandteile der Proben Dextran 5 und 12 aus dem System getragen wurden.

Dieses wird noch deutlicher beim Vergleich der Zahlenwerte, die in den folgenden Tabellen für die SEC¹ und aFFFF aufgeführt sind.

Tabelle 4.4.1-3 Messergebnisse der Pharmacosmos Dextranstandards mittels SEC

Dextran	Mw/Mn	Molmasse [g/mol]	R _G [nm]	Auswertemethode	WR
5	1,2	5,026E+3	36	Zimm 1.Ord	87
12	1,2	1,090E+4	12	Zimm 1.Ord	90
25	1,1	2,157E+4	13	Zimm 1.Ord	91
50	1,2	4,461E+4	10	Zimm 1.Ord	95
80	1,2	7,436E+4	12	Zimm 1.Ord	94
150	1,3	1,373E+5	11	Zimm 1.Ord	94
270	1,3	2,400E+5	14	Zimm 1.Ord	72
410	1,4	4,036E+5	16	Zimm 1.Ord	73
670	1,4	6,381E+5	21	Zimm 1.Ord	69

1 [Pfefferkorn 2004]

Tabelle 4.4.1-4 Messergebnisse der mittels aFFFF charakterisierten Pharmacosmos Dextranstandards

Dextran	Molmasse M_w [g/mol]	$R_{G,Z}$ [nm]	$d_{[LS]}$ [nm]	Mw/Mn	Auswertemethode	WR
5	2,455E+4	64	166,0	1,0	Zimm 1. Ord	3
12	2,294E+4	96	248,4	1,0	Zimm 1. Ord	12
25	2,989E+4	18	47,0	1,1	Zimm 1. Ord	39
50	6,486E+4	12	30,5	1,1	Zimm 1. Ord	72
80	8,335E+4	10	24,8	1,2	Zimm 1. Ord	91
150	1,442E+5	11	28,4	1,3	Zimm 1. Ord	89
270	2,466E+5	19	48,5	1,4	Zimm 1. Ord	87
410	4,252E+5	18	47,3	1,6	Zimm 1. Ord	85
670	6,403E+5	22	57,1	1,7	Zimm 1. Ord	91

WR = Wiederfindungsrate

Die gemessenen Werte stimmen gut mit vorherigen Messungen überein¹.

Die Wiederfindungsrate (WR) gibt bei Kenntnis der injizierten Masse an, wieviel sich von der ursprünglich eingespritzten Masse sich im Peak wiederfinden lässt. Sie kann Auskunft geben, ob eine Probe vollständig charakterisiert wurde oder nur Probenanteile.

Beim vergleichen der Wiederfindungsraten zwischen SEC und aFFFF kann bei den Dextranen mit einer geringen Molmasse festgestellt werden, dass bei der aFFFF große Probenbestandteile aus dem System getragen wurden. Dieses ist auf den Membran Cut-Off zurückzuführen.

Durch die Angabe des Durchmessers, aus der Berechnung der Lichtstreuung, ist ein direkter Vergleich der beanspruchten Volumina möglich. Für Dextranprobe 5, 12 und 25 ist jedoch zu beachten, dass durch den Membran Cut-Off nur geringe Probenbestandteile charakterisiert wurden. Bei der Probe Dextran 25 wurden nur die größeren Anteile vermessen und daher ergibt sich für den Trägheistradius R_G bzw. Durchmesser $d_{[LS]}$ ein unrealistisch großer Wert.

Da zur Untersuchung der Dextranstandards ein Lichtstreuphotometer mit einer Laserwellenlänge von 690 nm verwendet wurde, liegt die untere Bestimmungsgrenze für den Durchmesser bei 34,5 nm (1/20 der Wellenlänge). Dieses bedeutet, dass erst die Dextranproben 270, 410 und 670 erfolgreich charakterisiert werden konnten (dieses gilt sowohl für die aFFFF- wie auch für die SEC-Messungen).

¹ [Heins 2000]

Den Tabellen ist ebenfalls zu entnehmen, dass mit steigender Probenmolmasse die Wiederfindungsrate bei der SEC abnimmt. Eine mögliche Erklärung ist die Abtrennung von Probenbestandteilen durch die Vorsäule oder Wechselwirkungen der Probe mit der Säulenoberfläche. Im Gegensatz dazu steigt die Wiederfindungsrate bei der aFFFF (bei Betrachtung der Proben 270, 410 und 670) mit der Molmasse an. Aus Abbildung 4.4.1-9 kann die d-M-Beziehung für die Pharmacosmos Dextranreihe entnommen werden.

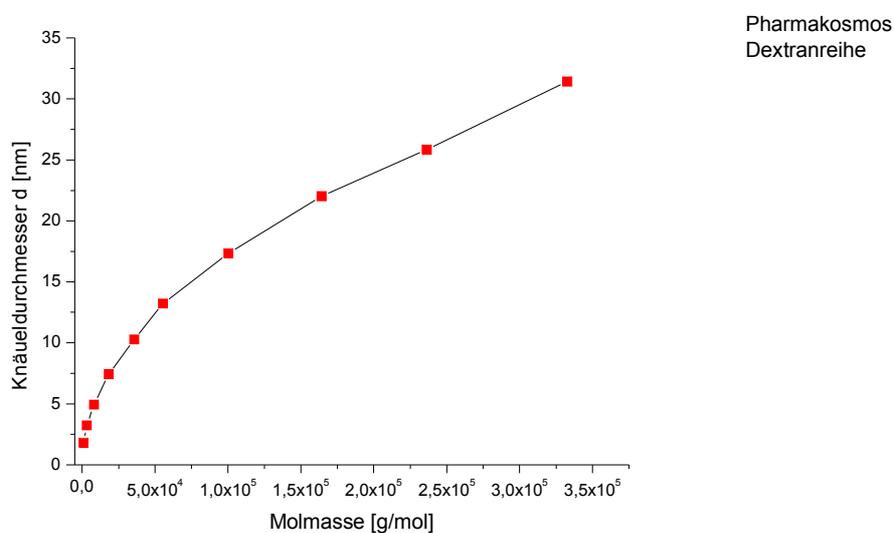


Abbildung 4.4.1-9 Graphische Auftragung des Knäueldurchmessers in Abhängigkeit der Molmasse (berechnet aus Herstellerangaben)

Die Auftragung des Durchmessers gegen die Molmasse zeigt einen exponentiellen Kurvenverlauf. Zur besseren Übersicht sind noch einmal die Durchmesser der untersuchten Dextrane in der Tabelle 4.4.1-6 wiedergegeben. Die Durchmesser wurden aus den Staudinger Indices und den Molmassen (Herstellerangaben) berechnet. Sie sollen zum Vergleich der Durchmesser zwischen Lichtstreuung (R_G) und Viskosimetrie dienen.

Tabelle 4.4.1-5 Aus Viskositätsangaben errechnete Knäueldurchmesser [nm]

Dextrane	Staudinger Index [cm ³ /g]	Knäueldurchmesser [nm]	d _[LS] [nm]
1	4,4	1,81	-
5	7,8	3,23	166,02
12	11,2	4,94	248,39
25	16,9	7,42	46,99
50	23	10,27	30,47
80	31,5	13,22	24,79
150	39,4	17,34	28,40
270	49,4	22,04	48,54
410	55,4	25,84	47,25
670	70,8	31,43	57,06

Die Berechnung des Knäueldurchmessers erfolgte dabei nach der folgenden Formel

$$d = \left(\frac{6 \cdot M \cdot [\eta]}{2,5 \cdot \pi \cdot N_L} \right)^{1/3} \quad \text{Gleichung 4.4.1-1}$$

Beim Vergleich der durch Viskosimetrie und Lichtstreuung ermittelten Durchmesser für die Dextrane kann man erkennen, dass sich die Werte um das 1,5 bis 3 fache unterscheiden. Dieses ist vermutlich auf die theoretische Berechnung des Durchmessers aus der Viskosimetrie zurückzuführen.

Mit Hilfe der Lichtstreuung kann für Dextran eine R_G-M-Beziehung erstellt werden, die einen Zusammenhang zwischen Molmasse und Raumaufüllung des Polymers gibt. In der folgenden Abbildung ist der logarithmische Trägheitsradius in Abhängigkeit der Molmasse aufgetragen. Aus der Regressionsgeraden wurde die Steigung ermittelt und mit dem Achsenabschnitt und Steigung kann eine R_G-M-Beziehung abgegeben werden.

Zu beachten ist jedoch, dass bei der Berechnung der R_G-M-Beziehung mit Hilfe der ASTRA-Software der Firma Wyatt Tech. Corp. erst ab einem Durchmesser, der einem zwanzigstel der verwendeten Laserwellenlänge entspricht, ein linearer Fit

durchgeführt wird. In diesem Fall ist die verwendete Wellenlänge 690 nm und damit ergibt sich als unterer Grenzwert für den Durchmesser 34,5 nm.

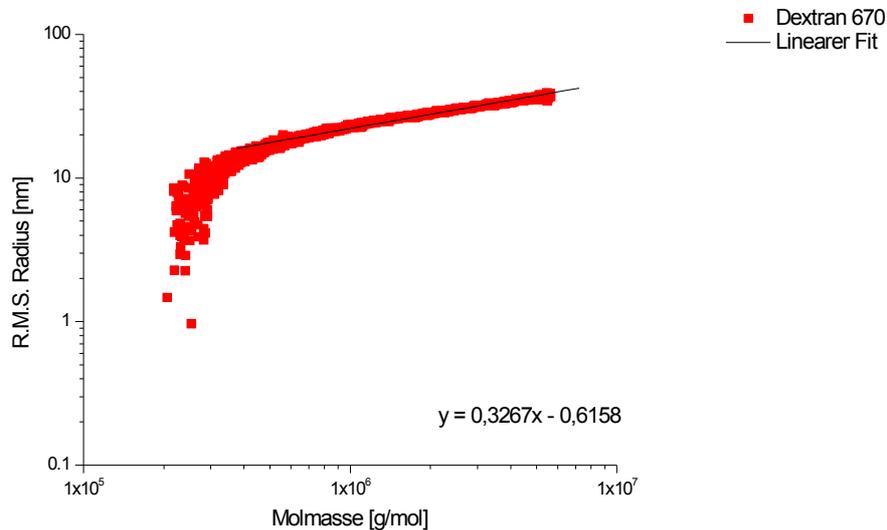


Abbildung 4.4.1-10 Erstellung einer R_G - M -Beziehung einer Messung von Probe Dextran 670 durch das lineare Fitten von Molmasse und Trägheitsradius

Für diese Dextranprobe ergibt sich eine R_G - M -Beziehung von $R_G = 0,242 \cdot M^{0,33}$ in 0,1 M NaNO_3 + 200 ppm NaN_3 Lösung. Der Exponent 0,33 der R_G - M -Beziehung lässt erkennen, dass das Polymer als kompaktes Knäuel in der Lösung vorliegt. Ebenso liegt der berechnete Aufweitungsparameter nahe $-1/3$. Da es sich bei Dextranen um verzweigte Moleküle handelt, sind Aufweitungsparameter in diesem Bereich zu erwarten.

Aufgrund der unterschiedlichen Größen der untersuchten Dextranpolymere sind die verwendeten Querflussprofile entsprechend angepasst worden. Die Abbildung zeigt beispielhaft den verwendeten Querflussgradienten für zwei Dextranproben von kleiner und großer Molmasse.

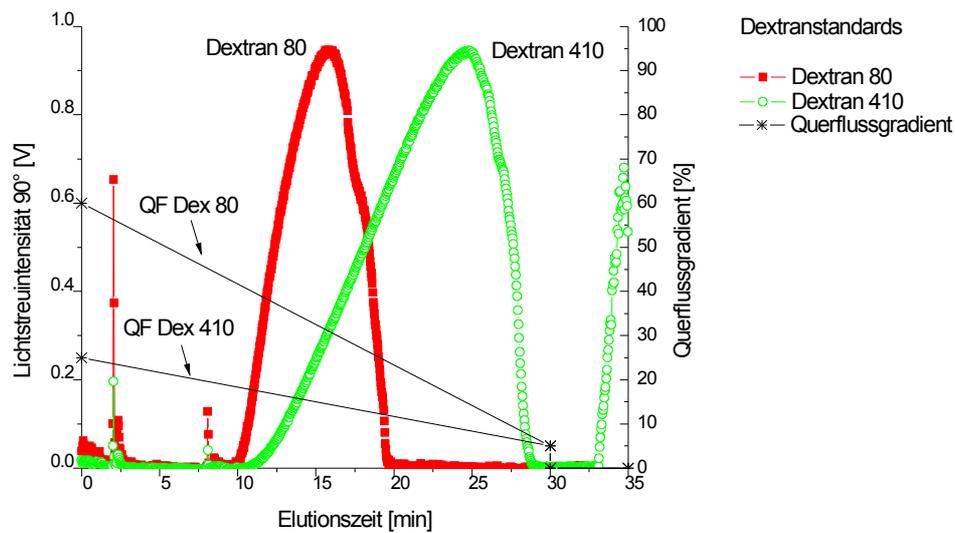


Abbildung 4.4.1-11 Elutionsdiagramm der Dextranstandards 80 und 410 mit verwendeten Querflussgradienten

QF Dex 80 = Querflussgradient für Dextran 80

QF Dex 410 = Querflussgradient für Dextran 410

Generell lässt sich sagen, dass das System der aFFFF unter Berücksichtigung des Membran Cut-Offs dem System der SEC gleichwertig ist. In Bezug auf größere Molmassen ist die aFFFF der SEC sogar überlegen, da es zu keinem Größenausschluss kommt.

Neben der Charakterisierung von linearen Polymeren kann mit der aFFFF auch das verzweigte Dextran charakterisiert werden. Durch die SEC Messungen wurden die mittels aFFFF gewonnenen Ergebnisse verifiziert.

4.4.2 Hydroxyethylstärke (HES)

Bei Hydroxyethylstärke handelt es sich um einen Stärkeether, der in technischen Prozessen in Gegenwart von Ethylenoxid (Oxiran) umgesetzt wird.

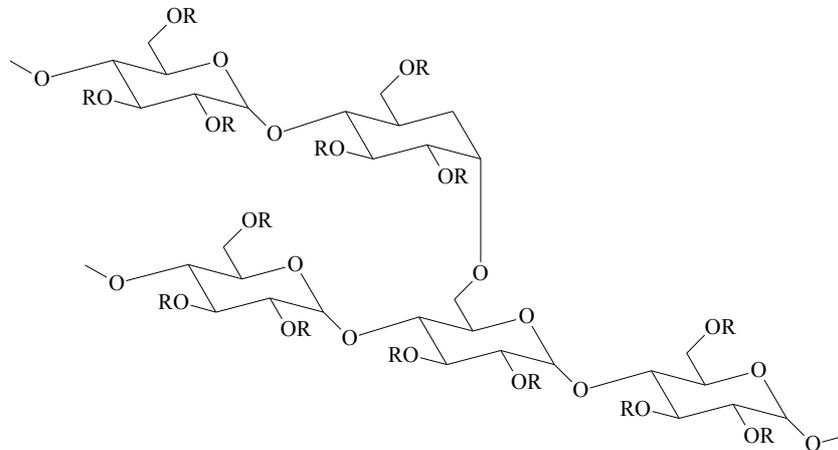


Abbildung 4.4.2-1 Allgemeine Strukturformel für Hydroxyethylstärke (HES). R = mögliche Positionen des Restes $-CH_2-CH_3$

Lösungen von HES zeichnen sich gegenüber denen nicht modifizierter Stärke durch höhere Klarheit, geringere Abbauneigung und erhöhte Stabilität gegen Einwirkung von Säuren, Alkalien, Oxidations-Mitteln und Enzymen aus.

Verwendung findet HES als Bindemittel für Papierstreichmassen, Schlichtemittel in der Textil-Industrie, Verdickungsmittel im Nahrungsmittelbereich und als Klebrohstoff.

Das wichtigste Einsatzgebiet für HES ist jedoch die Verwendung als Blutplasmaersatzmittel und Blutplasmaexpander^{1,2}

Verliert ein Mensch bei einem Unfall oder bei einer Operation Blut können Schockzustände und Kreislaufversagen drohen. Das geringe Blutvolumen muss dabei schnellstmöglich durch eine geeignete Infusionlösung ausgeglichen werden. HES-Lösungen haben sich hier als besonders geeignet erwiesen. Sie bieten den Vorteil der leichten Lagerbarkeit und eine Bestimmung der Blutgruppe ist auch nicht nötig. Ebenso besteht kein potenzielles Risiko einer Virusinfektion.

Entscheidend für den Einsatz als Blutplasmahilfsstoff ist die Molmasse, der durchschnittlichen Substitutionsgrad und die Molmassenverteilung. Ist zum Beispiel die Molmasse zu niedrig, wird der Hilfsstoff einfach über die Nieren aus dem Körper ausgetragen (so genannte Nierenschwelle). Ist die Molmasse jedoch zu groß oder

1 [Römpp 1995]

2 [Müller 2001-01]

besitzt das Produkt eine hochmolekulare Flanke bei der Molmassenverteilung (siehe Abbildung 1.1-1), kann es bei dem Patienten zu einem lebensbedrohlichen anaphylaktischen Schock kommen^{1,2}.

Ebenso wird die wichtige Forderung gestellt, dass Blutplasmaersatzmittel keine kurzkettigen Anteile enthalten dürfen, da diese die Tendenz zur Zwischenspeicherung im Gewebe besitzen und somit starken Juckreiz auslösen können. In diesem Zusammenhang hat die Arzneimittelkommission der deutschen Ärzteschaft (AkdÄ) mehrfach auf den Zusammenhang zwischen HES und Juckreiz hingewiesen. In den entsprechenden Fachinformationen zu HES-haltigen Arzneimitteln machen die Hersteller darauf aufmerksam, dass eine längerfristige tägliche Gabe häufig kaum behandelbaren Juckreiz verursacht.^{3 4}

Da an diese Produktgruppe hohe Anforderungen gestellt werden, war es von Interesse zu prüfen, ob die Kopplung aus aFFFF und MALS/DRI in der Lage war Molmassen und Verteilungsbreiten zu bestimmen.

Dazu wurden zwei Probenreihen von zwei verschiedenen Herstellern untersucht.

Als erstes wurden Proben untersucht, die aus einer Versuchsreihe des österreichischen Herstellers A stammen. Es handelt sich dabei um Synthesemuster, die nicht in den klinischen Gebrauch kommen, aber als Versuchsprodukte im Labor hergestellt wurden.

1 [Adams 1991]

2 [Sirtl 1990]

3 [Reimann 2000]

4 [Sharland 1999]

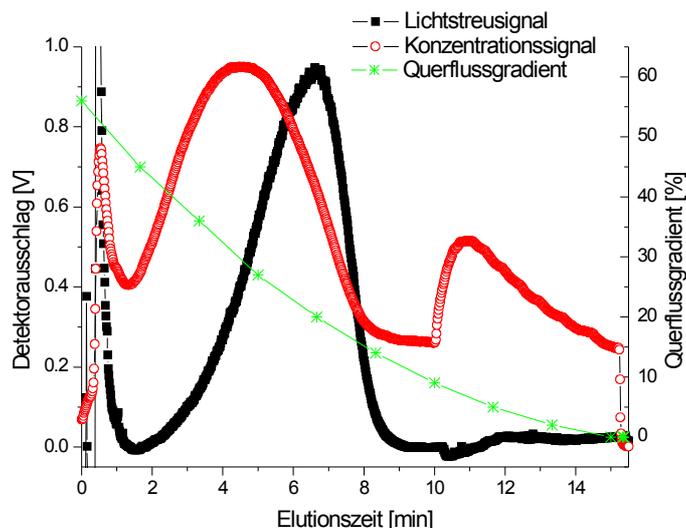


Abbildung 4.4.2-2 Elutionsdiagramm der Charakterisierung von HES 200/0,5 CH#21542 mittels aFFF

Abbildung 4.4.2-2 zeigt beispielhaft das Elutionsdiagramm der Probe HES 200/0,5 CH#21542 mit dem für alle des Herstellers A untersuchten HES-Proben verwendeten Querflussgradienten.

Die folgende Tabelle zeigt die ermittelten Ergebnisse.

Tabelle 4.4.2-1 Ergebnis der Untersuchung der Laborversuchsreihe von Firma A

	Mw/Mn	Molmasse M_w [g/mol]	$R_{G,Z}$ [nm]	$d_{[LS]}$ [nm]	Auswertemethode
HES 200/0,5 SH CH#15041	2,0	1,736E+6	20	50,4	Zimm 1.Ord
HES 200/0,5 CH#21542	1,0	2,419E+5	21	53,7	Zimm 1.Ord
HES 450/0,5 CH#34241	2,1	4,255E+5	19	49,6	Zimm 1.Ord
HES 450/0,7 CH#54551	3,3	6,638E+5	23	59,9	Zimm 1.Ord

Aus den Lichtstremessungen ergibt sich im Durchschnitt ein Durchmesser von 50 nm für die untersuchten HES Produkte.

Die folgende Abbildung verdeutlicht noch einmal die unterschiedlichen Verteilungsbreiten der Probenreihe der Herstellers A.

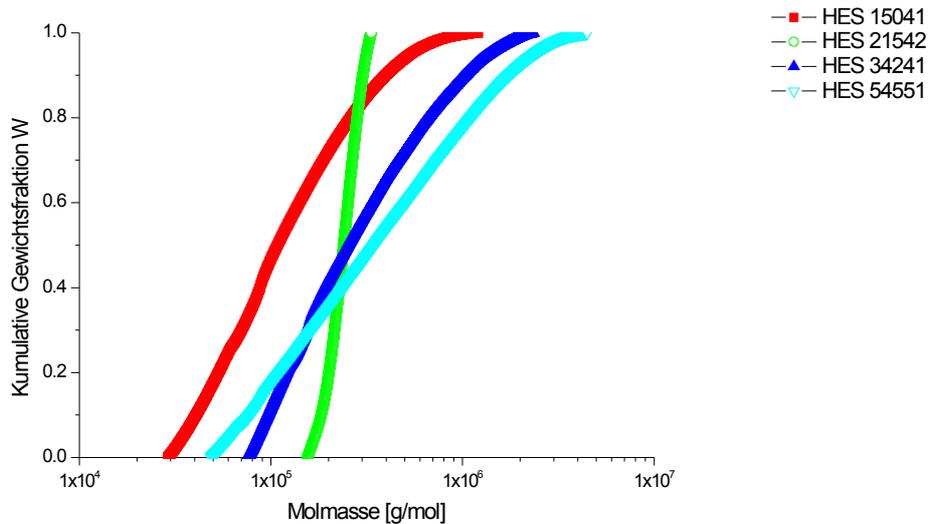


Abbildung 4.4.2-3 Kumulative Molmassenverteilung der Syntheserieihe des Herstellers A

Als weiteres HES-Produkt wurde die HES 200- und HES 130-Lösung des Herstellers B untersucht. Die folgende Abbildung zeigt das Elutionsdiagramm mit den verwendeten Querflussgradient.

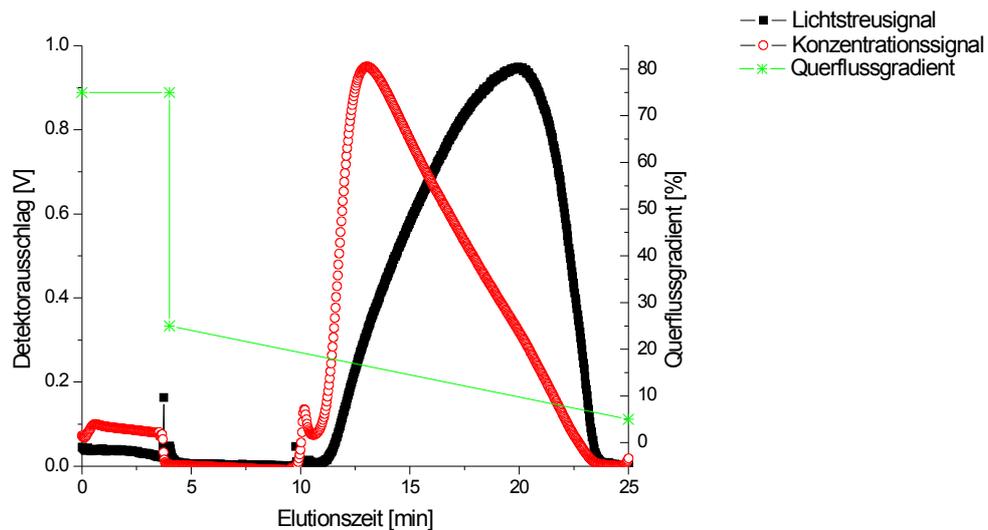


Abbildung 4.4.2-4 Elutionsdiagramm des HES 200 der Firma B

Tabelle 4.4.2-2 Ergebnis der Untersuchung von klinisch eingesetztem HES

	Mw/Mn	Molmasse M_w [g/mol]	$R_{G,Z}$ [nm]	$d_{[LS]}$ [nm]	Auswertemethode	WR
HES 130	1,2	9,442E+4	23	59,4	Zimm 1.Ord	88
HES 200	2,3	2,281E+5	11	29,4	Zimm 1.Ord	90

WR = Wiederfindungsrate

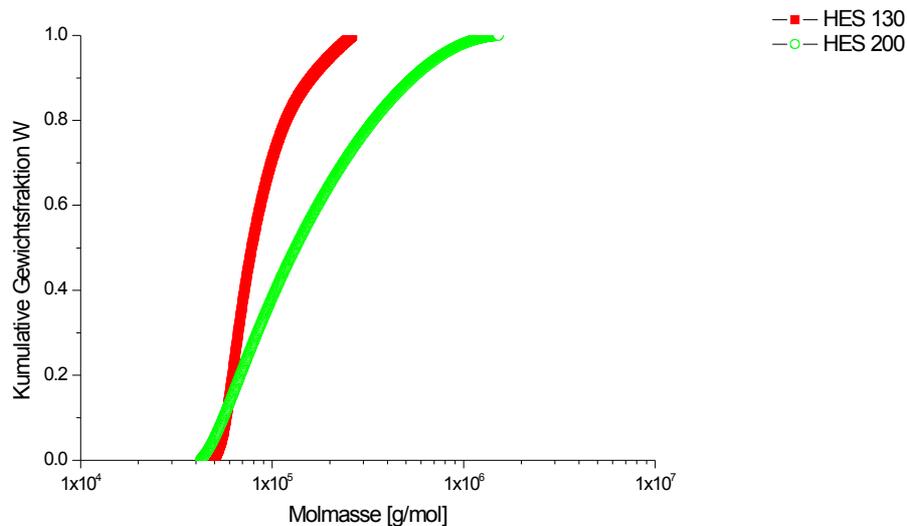


Abbildung 4.4.2-5 Kumulative Molmassenverteilung zweier klinisch eingesetzten HES Proben

Sollen die gewonnenen Ergebnisse verglichen werden, dann kann dieses nicht über die Elutionsdiagramme geschehen, da die zwei Probenreihen mit unterschiedlichen Querflussgradienten vermessen wurden (siehe dazu Abbildung 4.4.2-2 und 4.4.2-4)

Im Falle der Untersuchung von Hydroxyethylstärke mittels aFFFF stellt sich die Kombination von Fraktionierungseinheit und Lichtstreu- und Konzentrationsdetektor als sehr wertvolles Mittel zur Untersuchung von Molmassen und Verteilungsbreiten dar.

Es sollte jedoch nicht im Rahmen dieser Arbeit festgestellt werden, ob eine HES-Probe für den klinischen Einsatz in Frage kommt oder nicht, sondern es war zu prüfen ob, das System der Kopplung zwischen Fraktionierungseinheit (aFFFF) und Lichtstreu- / Konzentrationsdetektor geeignet ist, um verzweigte Polymere, bei der die Kenntnis der Verteilungsbreite von besonderem Interesse ist, zu untersuchen.

4.4.3 Acetylstärke

Bei der Acetylstärke (AcS) handelt es sich um das gleiche Grundgerüst wie bei der Hydroxyethylstärke. Bei der AcS sind jedoch die Reste aus Acetylgruppen (Ac) aufgebaut. Ähnlich dem Einsatzgebiet der HES, soll zukünftig Acetylstärke als Blutplasmaexpander eingesetzt werden^{1,2}. Die AcS besitzt die gleichen pharmakologischen Eigenschaften wie HES, jedoch mit dem Vorteil, dass es zu keiner Einlagerung in der Haut kommt, wie es bei HES-Produkten möglich ist. Diese HES-Einlagerungen können zu extremen Hautirritationen (starker Juckreiz) führen^{3,4} (siehe auch Kapitel 4.4.2).

Ebenso wie bei den HES- wurden die AcS-Derivate auf ihre molekularen Parameter untersucht. In der folgenden Abbildung ist das Elutionsdiagramm für die Acetylstärke 112 aufgeführt.

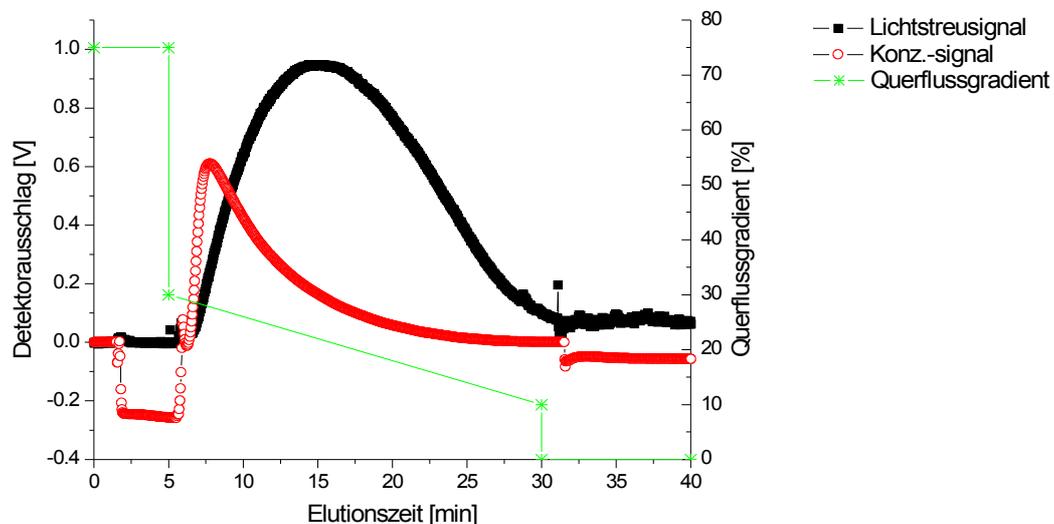


Abbildung 4.4.3-1 Elutionsdiagramm der AcS 112 mit dem verwendeten Querflussgradienten

1 [Asskali 2001]
 2 [Warnken 2001]
 3 [Sommermeyer 1987]
 4 [Sommermeyer 1989]

In der folgenden Tabelle sind die ermittelten Werte aufgeführt.

Tabelle 4.4.3-1 Ermittelte molekulare Werte für die untersuchten Acetylstärken

	Mw/Mn	Molmasse M_w [g/mol]	$R_{G,Z}$ [nm]	$d_{[LS]}$ [nm]	Auswertemethode	WR
AcS 109	2,733	3,870E+5	14,9	38,5	Zimm 1.Ord	85
AcS 110	1,952	5,243E+5	15,7	40,5	Zimm 1.Ord	83
AcS 112	1,845	4,131E+5	49,6	128,1	Zimm 1.Ord	84
AcS 113	2,377	3,949E+5	14,7	40,0	Zimm 1.Ord	86

WR = Wiederfindungsrate

Vergleichbar mit den HES Proben ließen sich die AcS-Proben auf der aFFFF untersuchen, dafür sprechen auch die hohen Wiederfindungsraten. Die folgenden Abbildungen zeigen beispielhaft die Elutionsdiagramme zweier Proben und die kumulative Molmassenverteilung aller untersuchten Proben.

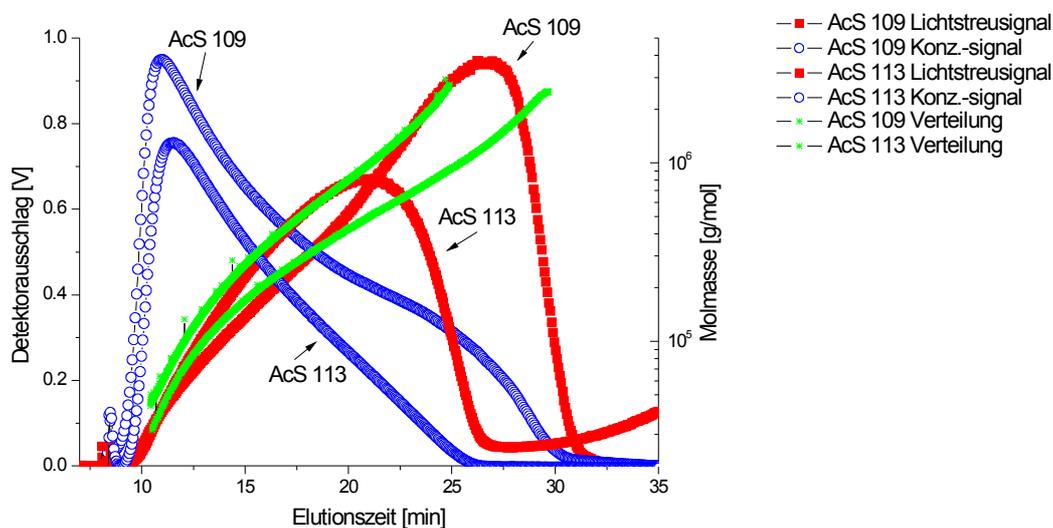


Abbildung 4.4.3-2 Elutionsdiagramm zweier Acetylstärken

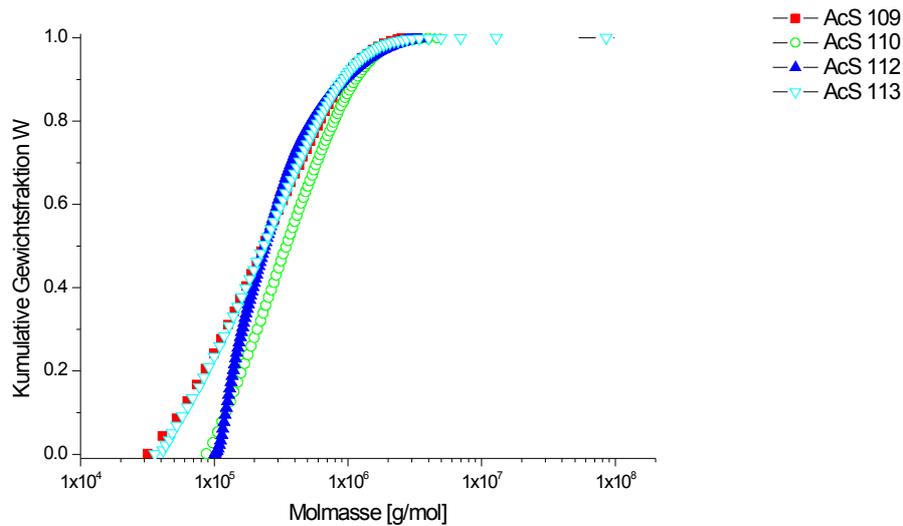


Abbildung 4.4.3-3 Kumulative Molmassenverteilungen aller untersuchten Acetylstärke-derivate

Neben der Auftragung der kumulativen Molmasse zur Ermittlung der Verteilungsbreite der Proben kann durch die lineare Regression bei der graphischen Darstellung von Molmasse gegen den Trägheitsradius die R_G -M-Beziehung erhalten werden, die einen Zusammenhang zwischen Molmasse und Lösungsstruktur herstellt.

In der Abbildung 4.4.3-4 und 4.4.3-5 ist diese Auftragung für die Probe AcS 109 und 110 wiedergegeben.

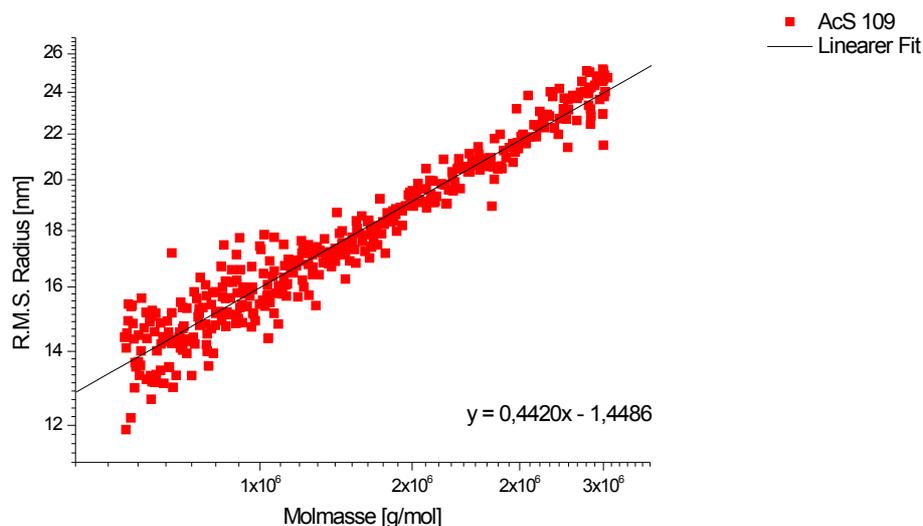


Abbildung 4.4.3-4 Auftragung von Molmasse gegen den Trägheitsradius der Probe AcS 109

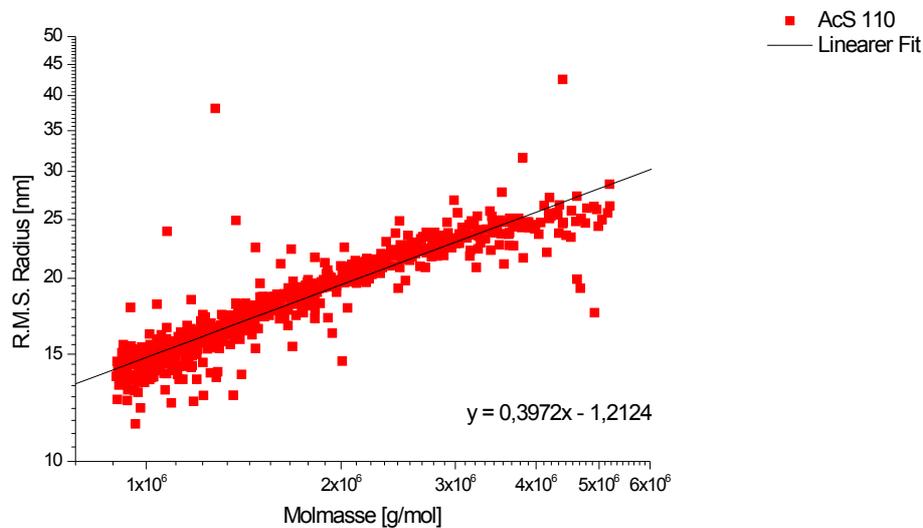


Abbildung 4.4.3-5 Auftragung von Molmasse gegen den Trägheitsradius der Probe AcS 110

Ein Zusammenhang zwischen Molmasse und Radius für diese Probe und andere Proben wurde erst ab einem Durchmesser von 1/20-tel der Laserwellenlänge durchgeführt.

Ermittelt wurde für diese Probe AcS eine R_G -M-Beziehung von $R_G = 0,036 \cdot M^{0,44}$ und für die AcS 110 Probe $R_G = 0,061 \cdot M^{0,40}$.

Für die Proben AcS 112 und 113 konnten aus den Messungen keine eindeutigen R_G -M-Beziehungen erstellt werden.

Neben der Untersuchung von HES konnten auch AcS mit der aFFFF auf ihre molekularen Parameter hin charakterisiert werden. Dabei ließen sich neben der Verteilungsbreite auch Unterschiede in der Molmasse und im Trägheitsradius feststellen. Am deutlichsten fällt dabei die AcS 112 auf. Sie besitzt zwar eine ähnliche Molmasse wie die anderen untersuchten Proben, jedoch der Trägheitsradius beträgt ca. das 3,5-fache der sonstigen Radien.

4.5 Polyelektrolyte

Die Bezeichnung Polyelektrolyte gilt für Polymere mit ionischen, dissoziierbaren Gruppen, die Bestandteil der Polymerkette sein können und deren Zahl so groß ist, dass die Polymere in der dissoziierten Form wasserlöslich sind.

Daher werden als Polyelektrolyte wasserlösliche, ionische Polymere bezeichnet, die anionisch aus Polysäuren (z.B. Polycarbonsäuren), kationisch aus Polybasen (z. B. Polyvinylammoniumchlorid) entstehen. Polyelektrolyte können jedoch auch neutral nach außen erscheinen, da es sich um Polyampholyte oder Polysalze handelt. Ein Beispiel für natürliche Polyelektrolyte sind Polysaccharide mit ionischen Gruppen wie Carrageenan, aber auch Proteine und langkettige Polyphosphate. Lösungen synthetischer Polyelektrolyte sind meist dickflüssiger als Lösungen nichtionisierter Polymere und leiten den elektrischen Strom.

Die in der Abwassertechnologie als wasserlöslich bekannten Polyelektrolyte sind hauptsächlich Polyacrylamide, also Verbindungen aus Monomeren auf Acrylamidbasis.

Es gibt verschiedene Arten chemischer Verfahren zur Herstellung von Polyelektrolyten (Polymerisation). Dazu zählt die Emulsions-, Lösungs-, Suspensions- und Fällungspolymerisation.

Polyelektrolyte haben vielfältige Einsatzgebiete und werden unter anderem bei Haarkosmetika und Bodenverbesserungs- und Verdickungsmitteln eingesetzt. Auch in der Lebensmittelchemie und bei Hygieneartikeln spielen Polyelektrolyte eine wichtige Rolle. Im Abwasserbereich kommen sie vor allem bei Ionenaustauschern und als Flockungshilfsmittel zum Einsatz.

Die Charakterisierung von Polyelektrolyten mittels chromatographischer Systeme spielt eine wichtige Rolle für das Verständnis ihrer Funktionsweise und ihrer Funktionsprinzipien. Bedingt durch den geladenen Charakter der Polyelektrolyte scheiden zur Charakterisierung eine Vielzahl von Untersuchungsmethoden schon von vornherein aus. Dazu zählt auch die sonst übliche SEC. Eine Charakterisierung mittels viskosimetrischer Methoden scheint nur ungenügend zu sein, da sich die geladenen Makromoleküle gegenseitig beeinflussen und so die gewonnenen Ergebnisse nur bedingte Aussagekraft haben (siehe dazu auch Theorieteil zur Viskosimetrie).

Um zu überprüfen, ob das System der aFFFF für jegliche Form von Polyelektrolyten geeignet ist, wurden zuerst Polyanionen untersucht, da (wie oben schon erwähnt) die Membran schwache anionische Ladung trägt. Wegen der gegenseitigen elektrostatischen Abstoßung sollten Adsorptionseffekte nicht auftreten.

Wenn das System der aFFFF erfolgreich Polyanionen trennen und charakterisieren kann, dann sollten in einem Folgeschritt Polykationen untersucht werden. Diese zu untersuchenden Polykationen hauptsächlich zur Flockung von technischen Trüben eingesetzt. Bis jetzt musste das optimale Flockungshilfsmittel durch aufwendige Versuchsreihen ermittelt werden. Gelingt es, einen Zusammenhang zwischen molekularen Parametern der Polykationen und der Entwässerungseffektivität herzustellen, brauchen diese Versuche nicht mehr durchgeführt zu werden.

4.5.1 Polyanionen: Carboxymethylcellulose

CMC ist aus β -(1,4) glycosidisch verknüpften Anhydroglucoseeinheiten aufgebaut, die an den Positionen C-2, C-3 und C-6 Carboxymethylgruppen tragen können. Der schematische Aufbau der Cellulosekette ist in Abbildung 4.5.1-1 dargestellt. Die chemische Struktur kann unter anderem über den DS angegeben werden.

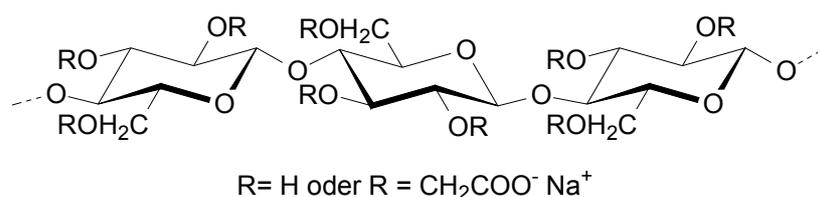


Abbildung 4.5.1-1 Strukturformel eines Ausschnittes aus der linearen Kette einer Carboxymethylcellulose

Technisch wird Carboxymethylcellulose durch Umsetzung von Alkalicellulose mit Monochloressigsäure beziehungsweise Natriummonochloracetat hergestellt. Handelsübliche CMC sind farblose Pulver oder Granulate und werden mit Substitutionsgraden von ca. 0,5 bis 1,5 und einem weiten Bereich der Lösungsviskositäten angeboten.

Die Bezeichnung Carboxymethylcellulose (CMC) wird im Allgemeinen für das Natrium-Salz des Glykolsäureethers der Cellulose verwendet sowie für Hydroxypropyl-carboxymethylcellulose (HPCMC) und Hydroxyethyl-carboxymethylcellulose (HECMC)¹.

Einen weiten Anwendungsbereich finden die Carboxymethylcellulosen aufgrund der Fähigkeit, dass die Hydroxygruppen in der Lage sind, ein System von Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. So werden sie in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie als Schmutzträger in Waschmitteln, in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie als Tablettensprengmittel und in der Nahrungsmittel-Industrie als Emulgator und Stabilisator für Speiseeis, Milch- und Fruchtgetränke, Suppen und Soßen verwendet.

Ebenso werden sie in der Tabakindustrie, in der chemischen Industrie, in der keramischen Industrie, in der Papierindustrie, in der Textilindustrie, in der Baustoffindustrie und in der Erdölindustrie benutzt².

Die Charakterisierung von anionischen Polymeren stellt eine Herausforderung an chromatographische Systeme dar. Eine Vermessung dieser geladenen Spezies mit der SEC ist nur unter besonderen Umständen möglich, denn für gewöhnlich ist das Säulenmaterial schwach anionisch geladen. Es würde bei der Trennung auf der Säule zu elektrostatischen Abstoßungen kommen und daher stünde den Probenbestandteilen nicht das volle Porenvolumen zur Verfügung und so würde es zu einer unvollständigen Trennung kommen.

Elf Proben von Carboxymethylcellulose wurden untersucht. Parallel zu dieser Untersuchung mittels aFFFF erfolgte eine Charakterisierung durch viskosimetrische Messungen. Ziel der viskosimetrischen Untersuchungen war es zu prüfen, ob eine Vergleichbarkeit zwischen den gewonnenen Ergebnissen besteht.

Um die Proben möglichst vollständig charakterisieren zu können, wurden zuerst Voruntersuchungen in Bezug auf die Probenpräparationen vorgenommen. Es war zu klären, ob die Probenpräparationen Einfluss auf das Ergebnis bei der Ermittlung der Molmasse bei beiden Verfahren hat. Ziel war es eine Präparationsmethode zu finden, die möglichst geringe Anteile an Gel abtrennt aber trotzdem eine Charakterisierung mittels Kapillarviskosimeter ermöglicht.

1 [Ullmann 1985]

2 [Römpf 1995]

Dazu wurde eine Probe ausgewählt, von der bekannt war, dass sie sich schwer löst und dass sie ungereinigt erhebliche Probleme bei der viskosimetrischen Untersuchung bereitet.

Die Probe CMC 11 hat einen durchschnittlichen Substitutionsgrad von $DS = 0,7$. Es wurden drei Arten der Probenpräparationen durchgeführt: 1. Filtration über einen $11\mu\text{m}$ Nylonfilter, 2. Zentrifugation bei 12.000 U/min und 3. Zentrifugation und Filtration kombiniert.

In der folgenden Abbildung (Nr. 4.5.1-2) sind die Ergebnisse der viskosimetrischen Voruntersuchung für die Probenpräparationen dargestellt.

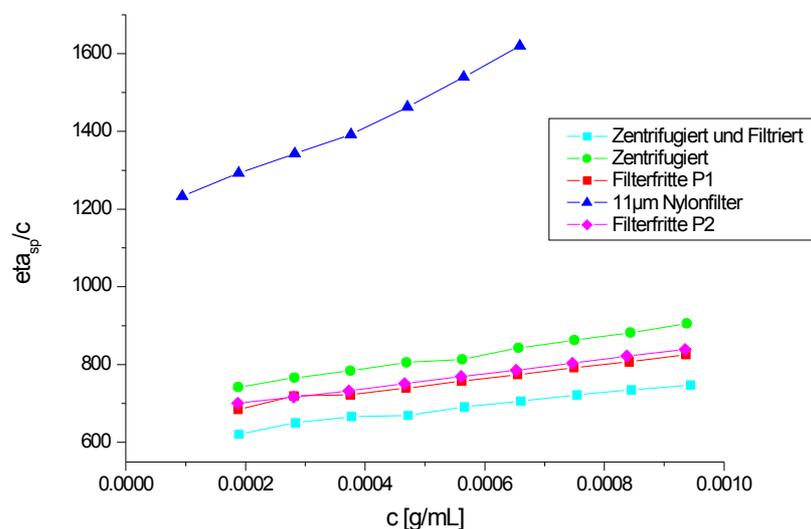


Abbildung 4.5.1-2 Viskosimetrische Messergebnisse der Probe CMC 11 mit unterschiedlicher Probenpräparationen

In der Tabelle 4.5.1-1 sind die Ergebnisse der Probenpräparationsuntersuchung zusammen gefasst.

Tabelle 4.5.1-1 Ergebnis der Untersuchung von CMC 11

	$[\eta]$ [cm ³ /g]	Molmasse [g/mol]
Filtriert $11\mu\text{m}$	1158,5	8,364E+6
Zentrifugiert	701,8	4,702E+6
Zentrifugiert / Filtriert $20\mu\text{m}$	601,8	3,939E+6

Es zeigte sich, dass die Probenpräparationen für die Untersuchung mittels Viskosimetrie einen erheblichen Einfluss auf die Bestimmung molekularer Parameter hat. So weichen die Werte um bis zu 50% und mehr von einander ab. Als beste Methode zur Probenvorbereitung hat sich die Filtration über einen 11 μ m Nylon-Filter erwiesen. Dieses Ergebnis konnte auch bei den Polykationen beobachtet (siehe Abbildung 4.5.3-3) werden.

Die Probenvorbereitung zeigt aber auch, dass die Probe CMC 11 sich nicht vollständig löst. Trotz intensiver Homogenisierungsversuche war es nicht möglich die Probe vollständig in Lösung zu bringen. Dieses zeigte sich besonders deutlich bei den Vorbehandlungsschritten Zentrifugation und Filtration.

Die folgenden Abbildungen zeigen den Gelanteil nach der Filtration und zum anderen nach der Zentrifugation.



Abbildung 4.5.1-3 Aufnahmen vom Gelanteils der Probe CMC 11 zum einen auf dem 11 μ m Filter und zum anderen als Rückstand bei der Zentrifugation

Nachdem sich gezeigt hat, dass der 11 μ m Nylon Filter am besten für die Probenpräparation geeignet war, wurden alle Proben für die Viskosimetrie so vorbehandelt und untersucht. Ziel war es, Vergleiche zwischen der gängigen Polymercharakterisierungsmethode Viskosimetrie und der aFFF durchzuführen. Wichtiger als noch bei der Viskosimetrie muss bei chromatographischen Untersuchungen von Polymerproben mit der FFF – Lichtstredetektorkombination eine Probenvorbehandlung erfolgen.

Da im Fraktionierungssystem häufig sehr enge Kapillaren verwendet werden, darf ein solches System nicht mit verstopfenden Verschmutzungen oder Aggregaten verunreinigt werden. Zwar bietet die aFFFF den Vorteil gegenüber der SEC, dass auch Substanzen die zur Aggregatbildung neigen untersucht werden können, wenn die Aggregate jedoch Größen wie in Abbildung 4.5.1-3 erreichen besteht die Gefahr der Verstopfung des chromatographischen Systems.

Die Probenvorbehandlung für ein System mit Lichtstredetektor mittels Zentrifugation bietet hier entscheidene Vorteile, denn es können Gelanteile, feste Probenbestandteile und Staubkörner aus der Probenlösung sicher entfernt werden. Zum anderen unterliegt die zu untersuchende Probe nur sehr kleinen Dehnströmungen. Dieses ist ein nicht zu vernachlässigender Vorteil, da eine Probenvorbehandlung mittels Glasritze oder engem Filter mit angelegtem Unterdruck zu einer Degradation der Probe führen kann.

In der folgenden Tabelle sind die mittels Viskosimetrie gewonnenen Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 4.5.1-2 Ergebnisse der viskosimetrischen Untersuchung der CMC Probenreihe (alle per 11µm Filter filtriert)

	$[\eta]$ [cm ³ /g]	Molmasse [g/mol]	$d_{[\eta]}$ [nm]
CMC 02	443	2,742E+6	117
CMC 03	778	5,288E+6	175
CMC 04	976	6,795E+6	206
CMC 05	840	5,718E+6	185
CMC 06	1452	1,073E+7	273
CMC 07	1626	1,222E+7	296
CMC 08	1158	8,276E+6	232
CMC 09	1785	1,375E+7	318
CMC 10	1807	1,381E+7	320
CMC 11	1159	8,364E+6	233

Die folgende Abbildung zeigt die Kurvenverläufe aller viskosimetrischen Untersuchungen an der Probenreihe CMC.

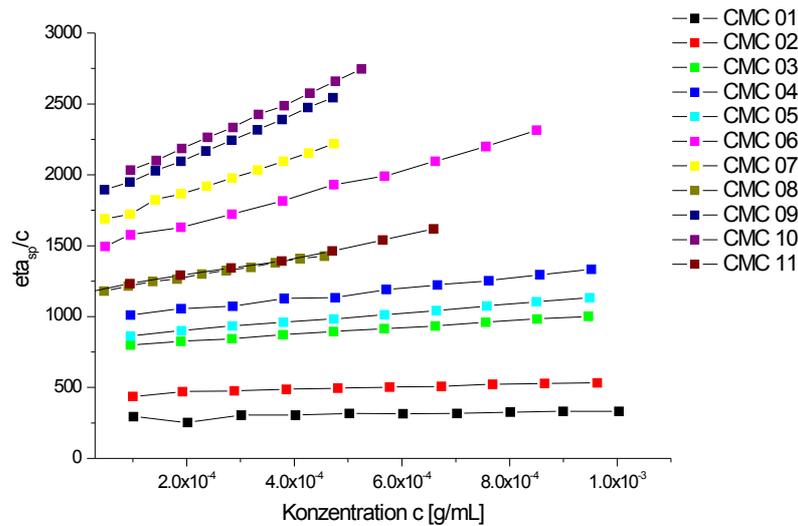


Abbildung 4.5.1-4 Auftragung aller viskosimetrischen Messergebnisse an der CMC-Messreihe

Zu erkennen ist aus der Auftragung, dass mit steigender Probennummer es auch zu einem Anstieg des Staudinger-Indexes kommt. Dieses gilt jedoch nur für die Proben mit einem $DS = 1$ (Die Proben CMC 05, CMC 08, CMC 11 besitzen einen DS von 0,7). Für Proben mit einem $DS=0,7$ gilt dieser Anstieg nicht. Es ist zu vermuten, dass sich diese Probensorte nicht vollständig löst und dass es bei der Probenvorbereitung zu einer Abtrennung von großen Teilen der Probe kommt (siehe Abbildung 4.5.1-3). Am augenfälligsten wird dieses bei dem Vergleich der Probe CMC 11 und CMC 08. Beide Proben zeigen einen ähnlichen Graphenverlauf bei der viskosimetrischen Messung und ergeben daher auch eine ähnliche Molmasse. Dieses ist auf die Abtrennung von Probenbestandteilen bei der Probenpräparation zurückzuführen. Die Probenvorbereitung ist ein erheblicher Nachteil der Charakterisierung mittels Viskosimetrie.

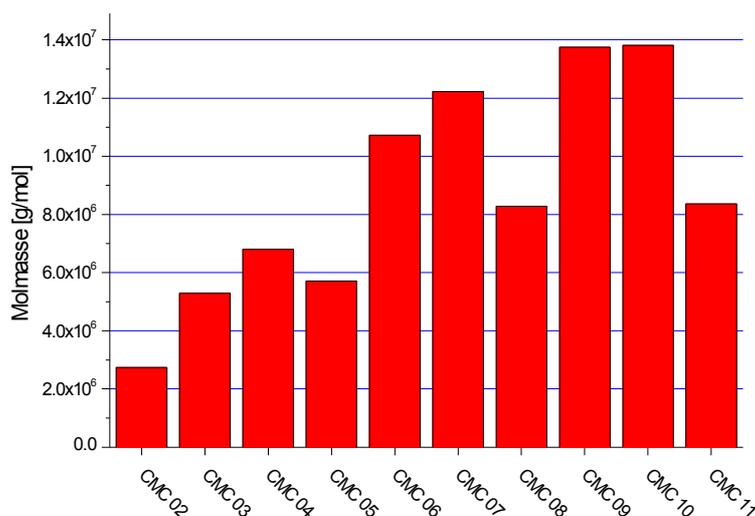


Abbildung 4.5.1-5 Auftragung aller durch Viskosimetrie ermittelten Molmassen

Bei der Untersuchung der gleichen Probenreihe mittels aFFFF zeigt sich ein gänzlich anderes Bild. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Untersuchung zusammengefasst. Die Auswertung der Probenreihe erfolgte nach Debye 3. Ordnung auf Grund der hohen Molmassen.

Tabelle 4.5.1-3 Ergebnisse der aFFFF Messungen der CMC Probenreihe

	Mw/Mn	Molmasse Mw [g/mol]	Radius R_g [nm]	$d_{[LS]}$ [nm]	WR
CMC 02	2,4	3,772E+6	105	270	37
CMC 03	2,1	5,128E+5	100	259	30
CMC 04	2,0	1,014E+6	111	287	35
CMC 05	1,8	1,366E+6	117	302	34
CMC 06	1,1	2,534E+6	116	299	30
CMC 07	1,4	2,054E+6	125	324	33
CMC 08	1,2	1,681E+6	111	286	31
CMC 09	1,4	1,313E+6	113	291	33
CMC 10	1,2	1,431E+6	119	308	32
CMC 11	1,6	1,151E+6	113	291	35

WR = Wiederfindungsrate; Proben mit einem DS=0,7 sind grau hinterlegt

Für eine Auswertung nach Debye sprechen die hohen erhaltenen Molmassen, wie sie auch durch die viskosimetrischen Messungen zu erwarten waren. Die sonst übliche Auswerteform nach Zimm kommt daher hier nicht in Frage.

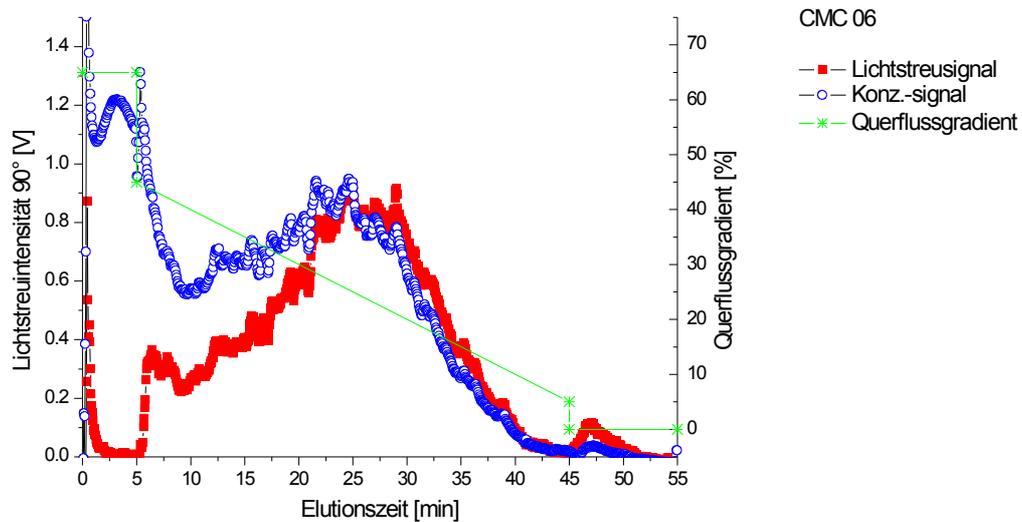


Abbildung 4.5.1-6 Elutionsdiagramm des CMC 06 mit verwendeten Querflussgradienten

Aus Abbildung 4.5.1-6 ist ersichtlich, dass die Probe große Abteile an kleinen Bestandteilen enthält, die selbst durch einen starken Querfluss nicht zurückgehalten werden konnten. Das hohe Rauschen ist auf kleinste Verunreinigungen innerhalb der Probe zurückzuführen, die auch nicht durch Zentrifugation abgetrennt werden konnten.

Die folgende Abbildung zeigt das Streuungsbild der CMC 09 Probe in Polarkoordinaten aufgetragen. Es ist klar zu erkennen, dass es sich um ein Beugungsmuster nach Debye handelt (siehe dazu auch Abbildung 2.3.2-1).

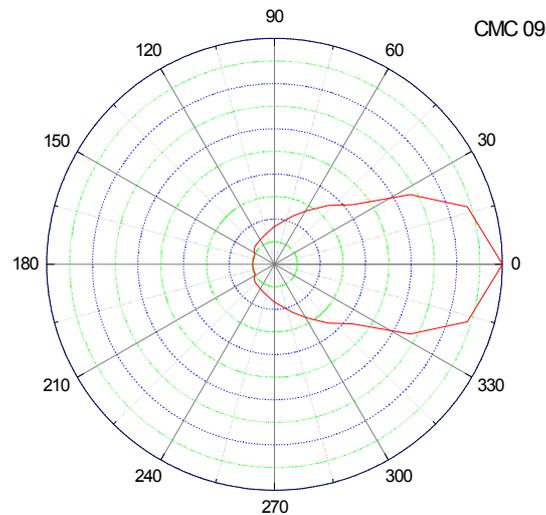


Abbildung 4.5.1-7 Darstellung des Streumusters der Messung an CMC 09 in Polarkoordinaten (Debye-Streuung). Der „eckige“ Verlauf ergibt sich aus der endlichen Anzahl der Messwinkel.

Die Auswertung nach Zimm ist zwar die gängigste Auswertemethode für Lichtstreuungsmessungen, sie gilt aber nur für mittelgroße Teilchen mit einem Radius zwischen ca. 20 und 50 nm. Für größere Moleküle wird dagegen der Debye Formalismus angewendet. Er deckt größere Molmassenbereiche und Radiengrößen ab.

Die durch aFFFF erhaltenen Molmassenwerte sind im folgenden Balkendiagramm aufgetragen. Es zeigt sich ein anderer Verlauf als bei den Viskosimetrie Messungen. Es kommen verschiedene Möglichkeiten für den unterschiedlichen Kurvenverlauf in Frage.

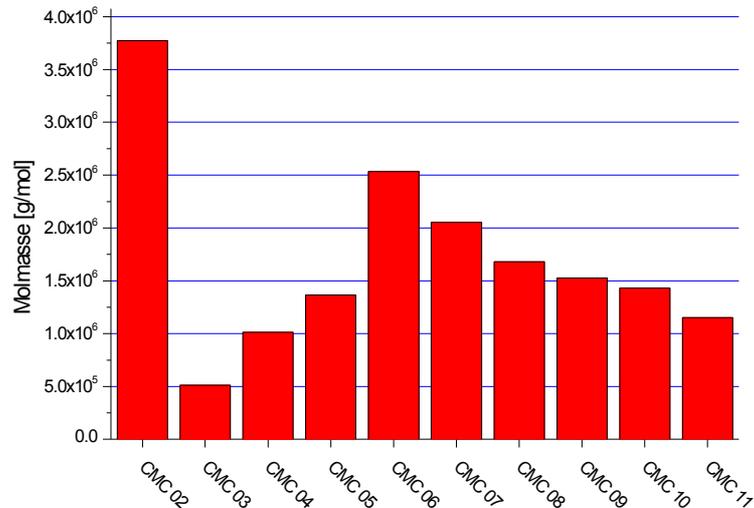


Abbildung 4.5.1-8 Auftragung der mittels aFFF gewonnenen Molmassenergebnisse

Ein großer Fehler, der bei der Untersuchung mittels Feld-Fluss-Fraktionierung gemacht werden kann, ist die schon oben erwähnte Probenpräparation. Da zur Abtrennung von Fremdkörpern und ungelösten Teilen der Probe die Zentrifugation verwendet wird, können hochmolekulare Bestandteile aus der Probe entfernt werden (siehe dazu Abbildung 4.4.3-3).

Ein weiterer möglicher Fehler ist die Anpassung des Fit zur Ermittlung der molekularen Parameter aus der Lichtstreuung an das Beugungsmuster der Probe. Die durchgehende Linie in der folgenden Abbildung zeigt die Anfittung der Auswertekurve an das Beugungsmuster der Probe. Gut zu erkennen ist das leichte Abweichen der gefitteten Kurve in den Wertebereichen der kleinen Winkel (in diesem Fall die Winkel bei 25,9 und 34,8°). Ziel ist es einen Fit zu wählen, der optimal an Winkel anfittet. Das Weglassen oder falsche Berücksichtigen von Winkel kann zu erheblichen Abweichungen in der Probenbestimmung führen¹.

Das Berücksichtigen der beiden kleinen Winkel kann bei der Ermittlung von Probenparameter Unterschiede in der Auswertung von Molmasse und Radius von bis zu 15% verursachen.

1 [Andersson 2003]

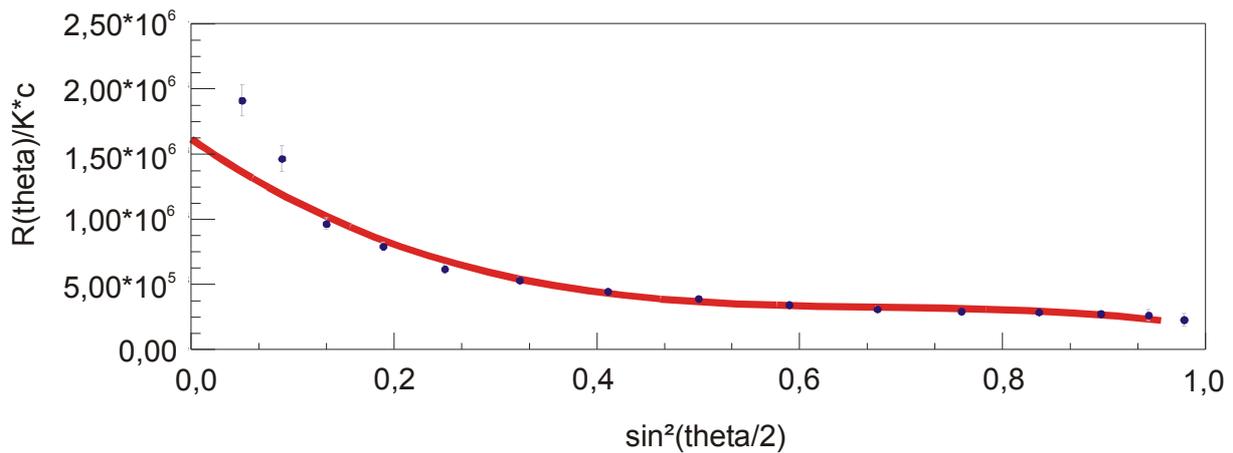


Abbildung 4.5.1-9 Debye-Plot der Probe CMC 09. Anpassung der Fitkurve an das Beugungsmuster der Probe

Tabelle 4.5.1-4 zeigt die Ergebnisse unterschiedlicher Auswertemethoden an dem Beispiel des CMC 09 der CMC-Probenreihe. Ihr kann entnommen werden, dass es, bei gleichem Auswerteverfahren, mit einer unterschiedlichen Anzahl an berücksichtigten Winkeln, zu Abweichungen um 15% in Molmasse und Radius kommen kann. Wird dagegen eine andere Auswertemethode (in diesem Fall die sonst übliche Zimm Auswertemethode) gewählt, kann der Fehler noch viel größer werden. In diesem Fall beträgt der Unterschied zwischen Debye- und Zimm-Auswertung 35% bezogen auf die Molmasse und fast 70% bei der Radienberechnung. Diese zum Teil gravierenden Unterschiede machen eine Überprüfung der Anfitung der Auswertekurve mit Hilfe des Debye-Plotes an die Messkurve unerlässlich.

Neuere theoretische Betrachtungen haben gezeigt, dass das Fehlen von kleinen Winkel zur Radien- und Molmassenbestimmung erheblichen Einfluss auf die Richtigkeit der gewonnenen Daten aus der Lichtstreuung hat, besonders bei Radien oberhalb von 100 nm¹.

1 [Andersson 2003]

Tabelle 4.5.1-4 Ergebnisse unterschiedlicher Auswertemethoden an CMC 09

	Mw/Mn	Molmasse Mw [g/mol]	Radius R_G [nm]	$d_{[LS]}$ [nm]
Debye 3. Ordnung mit kleinen Winkeln	1,409	1,527E+6	122,2	315,52
Debye 3. Ordnung ohne kleine Winkel	1,427	1,313E+6	112,6	290,73
Zimm 1. Ordnung	1,289	1,768E+6	187,3	483,61

Durch die Auftragung der Molmasse gegen den Trägheitsradius ließen sich für die CMC-Reihe Beziehungen zwischen Molmasse und Radius erstellen. Die folgende Abbildung zeigt diese Auftragung beispielhaft für CMC 09

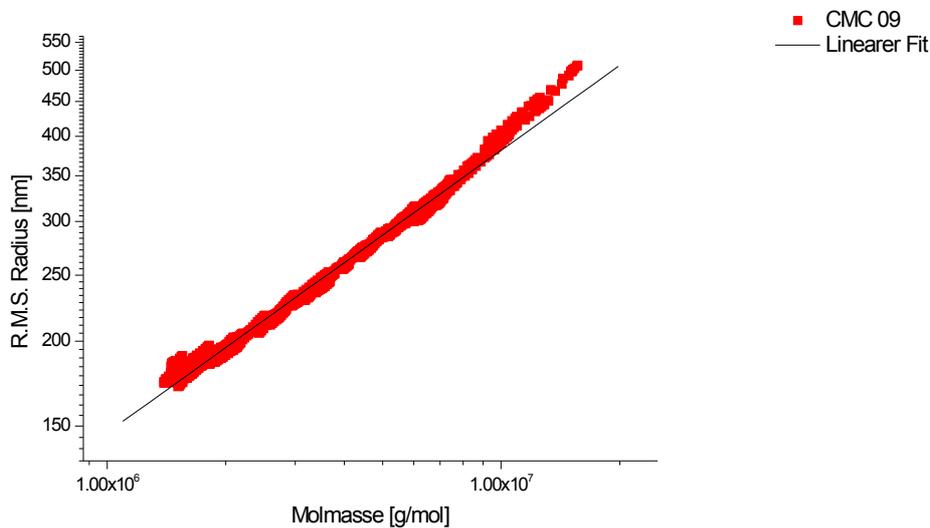


Abbildung 4.5.1-10 Auftragung vom Molmasse gegen Trägheitsradius des CMC 09

In der Tabelle 4.5.1-5 sind die Ergebnisse der erstellten R_G -M-Beziehungen zusammengefasst.

Tabelle 4.5.1-5 Ermittelte R_G -M-Beziehungen für die CMC Probenreihe in 0,1 M NaNO_3 -Lösung

	k_{RG}	ν
CMC 02	0,162	0,43
CMC 03	0,296	0,43
CMC 04	0,529	0,40
CMC 05	1,261	0,34
CMC 06	0,669	0,37
CMC 07	0,711	0,39
CMC 08	0,074	0,52
CMC 09	0,390	0,43
CMC 10	0,248	0,46
CMC 11	0,220	0,46

Proben mit einem $DS=0,7$ sind grau hinterlegt

Aus den Werten für den Exponent der R_G -M-Beziehung kann entnommen werden, dass fast alle Proben zu Aggregation und Assoziation neigen und unterschiedliche Lösungsstrukturen besitzen. Dieses zeigte sich auch schon bei der Probenvorbereitung, bei der Gelanteile der Probe abgetrennt wurden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine Charakterisierung mit der aFFFF möglich ist, jedoch die Vergleichbarkeit der gewonnenen Ergebnisse mit der Viskosimetrie in diesem Fall schwierig ist. Als mögliche Ursachen für die Abweichung können zum einen die unterschiedlichen Probenpräparationen und zum anderen die modellbehaftete Auswertung der gewonnenen Ergebnisse sein.

Es ist zu vermuten, dass es zu Wechselwirkungen zwischen der Membran und der Probenspezies gekommen ist, da nur geringe Anteile der Probe wiedergefunden wurden. Allerdings konnten bei einem anschließenden Spülschritt keine Peaks erkannt werden.

Nachdem die löslichen Anteile der CMC-Reihe charakterisiert werden konnten, sollte eine weitere, höher geladene, anionische Polymerklasse untersucht werden. Ziel war es auch hier zu prüfen, ob das System der aFFFF für eine Charakterisierung verwendet werden kann.

4.5.2 Polyanionen: κ -Carrageenan

Carrageenan ist ein nach dem irischen Küstenort Carrageen benannter gelbildender und ähnlich wie Agar aufgebauter Extrakt aus nordatlantischen, zu den Florideen zählenden Rotalgen (*Chondrus crispus* und *Gigartina stellata*).

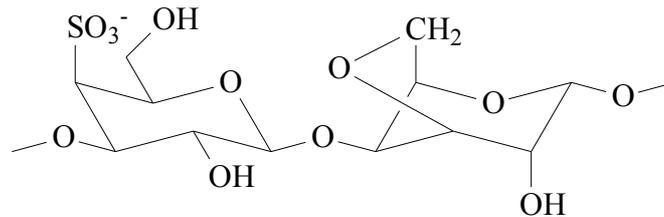


Abbildung 4.5.2-1 Strukturformel von κ -Carrageenan. Aufbau erfolgt aus β -D-Galactose-4-sulfat verknüpft mit α -D-3,6-Anhydrogalactose

Die an der Küste von Irland, Nordfrankreich und den USA gesammelten Algen werden auch als Irländisches Moos, Knorpeltang oder Perltang bezeichnet. Häufig wird die Bezeichnung Carrageen für das getrocknete Algenprodukt und Carrageenan für den Extrakt aus diesem verwendet. Das aus dem Heißwasserextrakt der Algen ausgefällte Carrageenan ist ein farbloses bis sandfarbenes Pulver mit Molmassen von 100.000–800.000 g/mol und einem Sulfat-Gehalt von ca. 25%, das in warmem Wasser sehr leicht löslich ist. Beim Abkühlen bildet es ein thixotropes Gel. Die Festigkeit des Gels wird durch die Doppelhelix-Struktur des Carrageenan bewirkt. Beim Carrageenan unterscheidet man drei Hauptbestandteile:

1. Die gelbildende χ -Fraktion besteht aus D-Galaktose-4-sulfat und 3,6-Anhydro- α -D-galaktose, die abwechselnd in 1,3- und 1,4-Stellung glycosidisch verbunden sind.
2. Die nicht gelierende λ -Fraktion ist aus 1,3-glycosidisch verknüpften D-Galaktose-2-sulfat und 1,4-verbundenen D-Galaktose-2,6-disulfat-Resten zusammengesetzt und in kaltem Wasser leicht löslich.
3. Das aus D-Galaktose-4-sulfat in 1,3-Bindung und 3,6-Anhydro- α -D-galaktose-2-sulfat in 1,4-Bindung aufgebaute ι -Carrageenan ist sowohl wasserlöslich als auch gelbildend.

Weitere Carrageenan-Typen werden ebenfalls mit griechischen Buchstaben bezeichnet: α , β , γ , μ , ν , ξ , π , ω , χ . Auch die Art vorhandener Kationen (K, NH_4 , Na, Mg, Ca) beeinflusst die Löslichkeit der Carrageenane.

Verwendung findet Carrageenan als Geliermittel, Bindemittel für Wasserfarben, Appreturen, Salbenzusatz, Emulgator für Hautcremes, Suspendierhilfe für Schleif- und Schmiermittel. Ebenso wird es genommen für die Puddingbereitung, Eiscremestabilisierung, Bierklärung (fällt Eiweißstoffe aus), zur Stabilisierung von Emulsionen und Suspensionen.

Als Zusatz von Instant-Produkten, als Zahnpastenzusatz, zur Herstellung von Gelees und Marmeladen findet es Verwendung. Carrageenenthaltige Nahrungsmittel täuschen wegen ihrer Quellfähigkeit beim Essen eine größere Nahrungsaufnahme vor. Sie werden daher bevorzugt bei Abmagerungskuren verwendet. Auch in Schlankheitsmitteln sind sie zu finden¹.

Wie schon bei den CMC's angemerkt, stellt die Charakterisierung von anionischen Derivaten eine besondere Herausforderung an chromatographische Systeme dar.

In der Abbildung 4.5.2-2 ist beispielhaft ein Elutionsdiagramm des κ -Carrageenans Carrag AMP40 dargestellt. Im Diagramm ist ebenfalls die Molmassenverteilung über den Elutionspeak dargestellt.

Die schlechte Qualität der Messungen (hohes Rauschen) ist auf kleinste Verunreinigungen in der Probe zurückzuführen, die nicht Hilfe der Zentrifugation abgetrennt werden konnten.

1 [Römpf 1995]

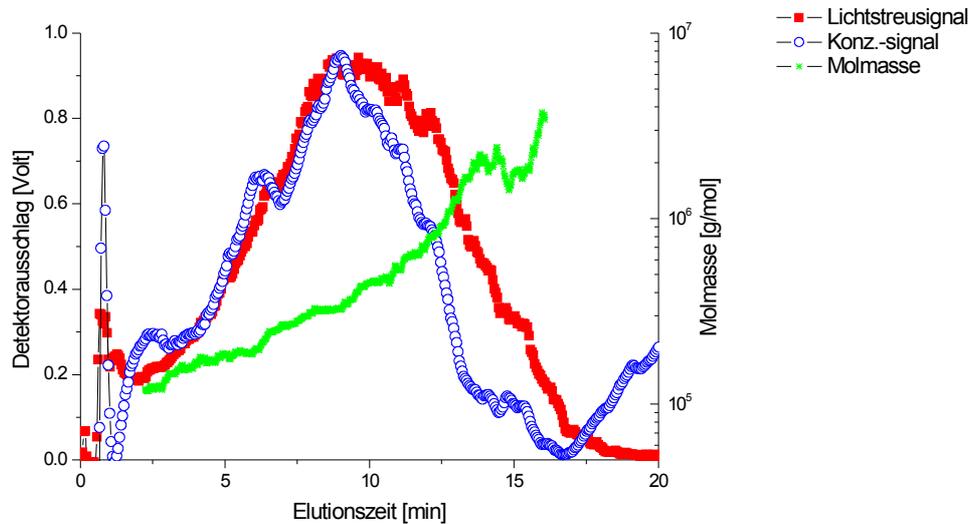


Abbildung 4.5.2-2 Elutionsdiagramm des κ -Carrageenan Carrag AMP40

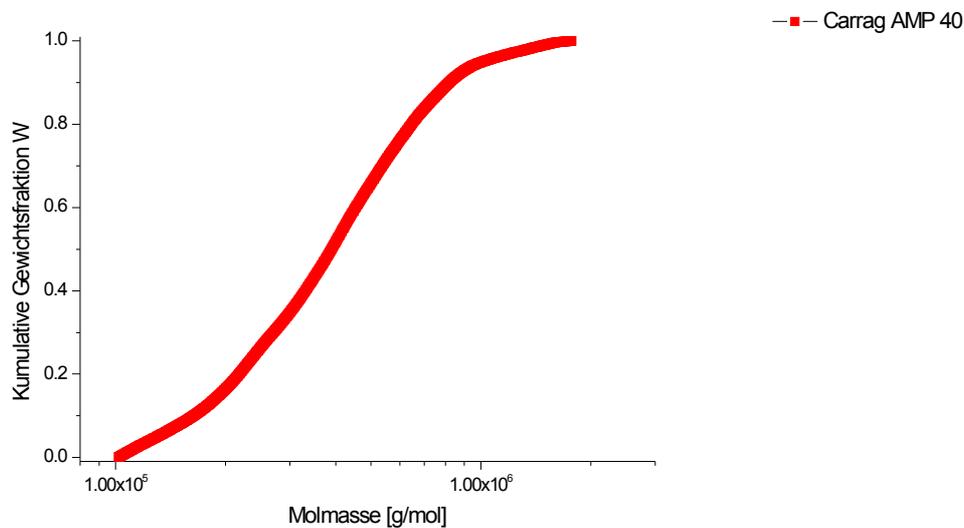


Abbildung 4.5.2-3 Kumulative Molmassenverteilung des κ -Carrageenan

Eine Auswertung der Messungen war dennoch möglich. In Abbildung 4.5.2-3 ist die kumulative Molmassenverteilung der gleichen Probe aufgetragen. Sie gibt einen Überblick über die Einheitlichkeit der Probe. Es ist zu erkennen, dass die Probe im niedermolekularen wie auch im hochmolekularen Bereich einen flacheren Kurvenverlauf zeigt. Ursache hierfür können eine Vielzahl von Tatsachen sein. Am

wahrscheinlichsten ist jedoch, dass der Hersteller aus mehreren Chargen eine Probe zusammengemischt hat um gewissen Produktspezifitäten zu erhalten.

Neben der Ermittlung von Molmasse und deren Verteilung sowie des Radius spielt auch das in Beziehungsetzen dieser Parameter eine wichtige Rolle. So kann aus einer Messung eine R_G -M-Beziehung erstellt werden, die Auskunft über das Verhalten von Homologen geben kann.

In der folgenden Abbildung sind Gyrationradius und Molmasse (M_w) in einer doppeltlogarithmischen Auftragung gegeneinander aufgetragen. Durch das Legen eines Linearen Fit kann eine R_G -M-Beziehung erstellt werden.

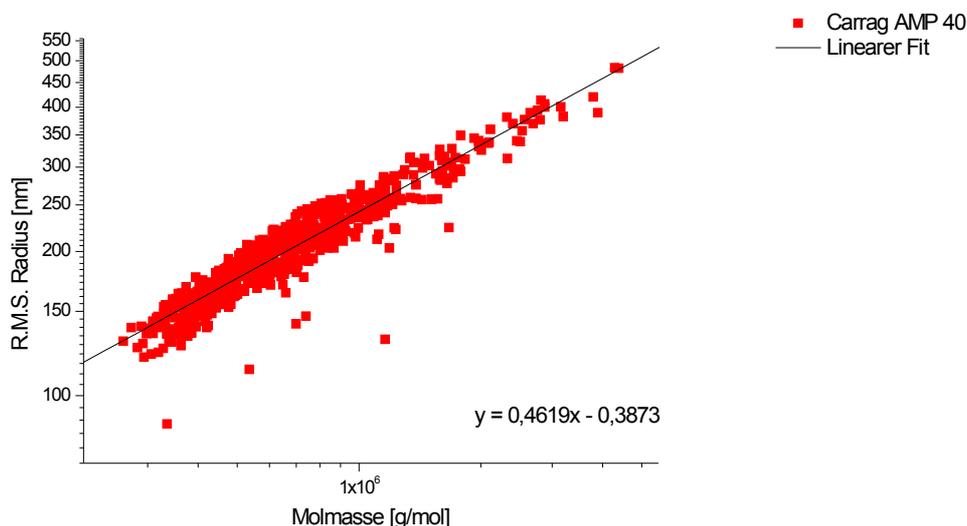


Abbildung 4.5.2-4 Auftragung von Molmasse gegen den Radius zur Ermittlung der R_G -M-Beziehung des Carrag AMP 40

Aus dem linearen Fit ergibt sich folgende R_G -M-Beziehung: $R_G = 0,409 \cdot M^{0,46}$. Auch bei dieser Probe liegt das Polymer in dem Lösungsmittel 0,1 M NaNO_3 als leicht geschrumpftes Knäuel vor.

In Tabelle 4.5.3-3 sind die ermittelten Ergebnisse der Untersuchung von anionischen κ -Carrageenanen aufgeführt. Es ist gut zu erkennen, dass trotz des gleichen Algengrundstoffes die Produkte starke Abweichungen in ihren Molmassen zeigen. Dieses ist wie bei den Biopolymeren auf unterschiedliche Wuchsbedingungen und weitere Einflussfaktoren zurückzuführen.

Tabelle 4.5.2-1 Ergebnis der Untersuchung κ -Carrageenanen unterschiedlicher Hersteller

	Molmasse [g/mol]	R_G [nm]	Mw/Mn	Auswertemethode	WR
Car-01	9,684E+4	163,8	2,708	Zimm 1. Ord	78
Hydra 37	2,871E+6	207,2	1,197	Debye 3. Ord	68
Hydra 38	9,394E+4	123,0	1,724	Zimm 1. Ord	69
Carrag AMP 40	5,245E+5	142,6	1,975	Zimm 1. Ord	65

Ähnlich den CMC's ergaben sich bei der Charakterisierung von κ -Carrageenanen Schwierigkeiten, da auch hier Probenbestandteile zu einem schlechten Signal/rausch-Verhältnis führten. Es konnte jedoch einige Proben charakterisiert und die molekularen Parameter ermittelt werden.

4.5.3 Polykationen: PTAC / PTCA

Bei Polyelektrolyten handelt es sich um wasserlösliche Polymerisate mit Elektrolytcharakter. Sie tragen in der Hauptkette und / oder in der Seitenkette ionische Gruppen, deren Ladungen durch niedermolekulare Gegenionen in der Lösung kompensiert werden. Entsprechend ihrer funktionellen Gruppen werden sie als kationisch oder anionisch bezeichnet.

Das Hauptanwendungsgebiet für hochmolekulare geladene Polykationen liegt in der Stabilisierung und Destabilisierung von kolloidalen Lösungen. Hauptsächlich werden sie aber zur Destabilisierung von kolloidalen Lösungen eingesetzt. Die festen Bestandteile der kolloidalen Lösung werden vernetzt und flocken aus. Daher werden sie auch als Flockungshilfsmittel (FHM) bezeichnet. Die Molmassen synthetischer FHM variieren über einen weiten Bereich ($10^3 - 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), wobei die obere Grenze durch die Synthese und die Wasserlöslichkeit der Polymerisate gegeben ist.

Durch Homopolymerisation von geladenen Monomeren lassen sich Ladungsgehalte von 100 mol-% erreichen. Geringere Ladungsanteile lassen sich über eine Kopolymerisation geladener und ungeladener Monomere oder durch eine partielle Hydrolyse von Polyacrylamid einstellen.

In Tabelle 4.5.1-2 sind die häufigsten Herstellungsverfahren und ihre Vor- und Nachteile sowie die erhaltenen Polymergehalte aufgeführt¹.

Tabelle 4.5.3-1 Übliche Herstellungsverfahren für Polyacrylamid-Kopolymere

Verfahren	Handelsform	Polymergehalt (%)	Vorteile (+) Nachteile (-)
Lösungs- polymerisation	Lösungen Pulver bzw. Granulat	ca. 5 90 - 95	(+) kaum Begleitstoffe/Additive (-) Wärmedissipation (-) geringer Polymergehalt, hohe Viskosität und Trocknung des Endproduktes
Suspensions- polymerisation	Perlen	90 - 95	(+) Wärmedissipation (-) Trocknung des Endproduktes
Emulsions- Polymerisation	inverse Emulsion	25 - 50	(+) Wärmedissipation (+) hoher Polymergehalt, geringe Viskosität und direkte Verwendung des Endproduktes (-) hoher Anteil an paraffinischen Ölen und Emulgatoren

Bei der Herstellung kationischer Polyacrylamide werden am häufigsten Mischungen aus Acrylamid und quarternären Salzen von Dimethylaminoethylacrylat (DMAEA, ADAME) radikalisch polymerisiert. Der Vorteil dieser quarternären FHM-Produkte liegt in der guten Polymerisierbarkeit, wodurch hohe Molmassen erzielt werden können. Nachteilig ist die Hydrolyseempfindlichkeit der Esterbindung, die die Lagerstabilität von Acrylsäurederivaten im Basischen und Neutralen beeinträchtigt.

Einsatz als Flockungshilfsmittel

Die Bezeichnung Flockungshilfsmittel (FHM) bezieht sich in den meisten Fällen auf organische wasserlösliche Polymere, die in der Abwasserbehandlung zur Ausflockung von Trübstoffen und zur Erhöhung der Wasserfreisetzung von Schlämmen ein-

¹ [Dautzenberg 1994]

gesetzt werden. Zu diesen zählen neben synthetischen Makromolekülen auch natürliche Polymere (z.B. Chitosan oder derivatisierte Cellulosen und Stärken).

In den Abbildungen 4.5.3-1 und 4.5.3-2 sind die Strukturformeln der in dieser Arbeit untersuchten synthetischen Polykationtypen auf Basis von Polyacrylamid dargestellt.

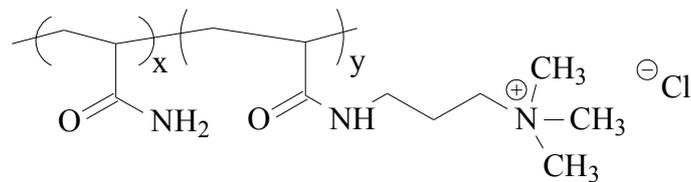


Abbildung 4.5.3-1 Strukturformel Polyacrylamid-co-(N,N,N,-trimethylammonium-propyl-chlorid)-acrylamid (PTCA)

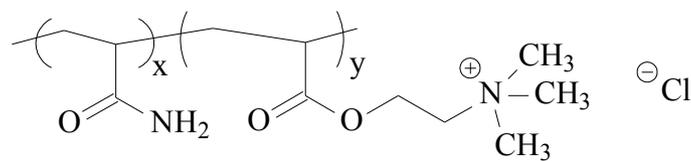


Abbildung 4.5.3-2 Strukturformel Poly(acrylamid-co-N,N,N,-trimethylammonium-ethylacrylat)-chlorid (PTAC)

Neben der Entwicklung eines optimalen Zugaberegimes und der optimalen Zugabemenge für eine erfolgreiche Entwässerung wird auch versucht, einen Zusammenhang zwischen molekularen Parametern und der Entwässerungseffektivität herzustellen. Da bis jetzt die am besten geeigneten Polymere für eine konkrete Aufgabenstellung mittels aufwendiger Versuchsreihen herausgefunden werden mussten, war es ein Ziel dieser Arbeit, einen Zusammenhang zwischen den mittels aFFFF gewonnenen Molekülcharakteristika und der Entwässerungseffektivität herzustellen. Dieses ist wünschenswert, da bis heute nicht vorhergesagt werden kann, welches FHM für einen bestimmten Anwendungszweck optimal geeignet ist¹.

Zu Beginn wurden die Entwässerungsindices für einen ausgewählten Probenatz von FHM an einer technischen Trübe bestimmt.

1 [Ullmann 1985-01]

Tabelle 4.5.3-2 Ergebnis der Entwässerungseffektivität der untersuchten FHM's

	I_E
Kat-FHM CD 750	54
Kat-FHM CD 755	63
Kat-FHM CD 724	71
Kat-FHM CD 954	73
Kat-FHM CD 951	74
Kat-FHM CD 710	76
Kat-FHM CD 744	79
Kat-FHM CD 952	80
Kat-FHM CD 953	81

Um zu überprüfen, ob ein Zusammenhang zwischen der Molmasse und der Entwässerungseffektivität besteht wurden als erstes viskosimetrische Messungen durchgeführt.

Wie bei der Untersuchung der CMC wurden an den Polykationen auch wieder Voruntersuchungen zur Ermittlung der optimalen Probenpräparation durchgeführt. Ebenso wie bei den CMC's zeigte sich auch für die Polykationen, dass eine Filtration über einen 11µm Nylon Filter die höchsten Molmassen liefert. Zu beachten ist, dass die ermittelten Molmassen für die Filtration mit einem 11 µm Nylonfilter größer sind als für einen 20 µm Filter. Abbildung 4.5.3-3 zeigt den Geradenverlauf für die Probenpräparation.

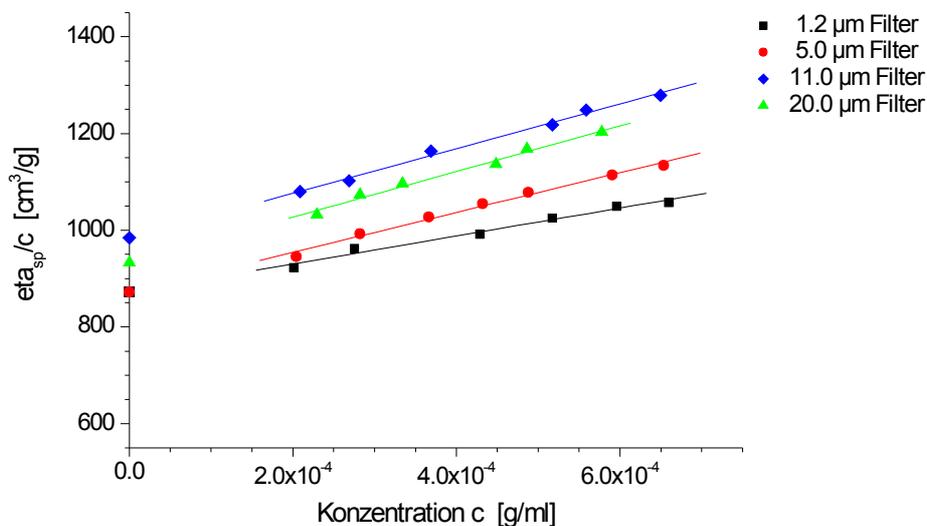


Abbildung 4.5.3-3 Flockungshilfsmittel Probenpräparation für die Viskosimetrie

Nach der Ermittlung der optimalen Probenvorbereitung wurde die Probenreihe viskosimetrisch untersucht.

Neben der Wahl der besten Probenvorbereitung gibt es einen weiteren Faktor, der einen Einfluss auf die Entwässerungseffektivität hat.

Alle ermittelten Ergebnisse müssen mit der Entwässerungseffektivität korreliert werden, und zwar mit der Effektivität, die sich für eine möglichst geringe Einsatzkonzentration für ein Polymer ergibt. Aus ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten ist dieses wünschenswert. Trotz sorgfältiger Qualitätskontrollen ist der Einsatz aller synthetischen Polyelektrolyte für die Trinkwasseraufbereitung in Japan und in der Schweiz verboten und ihr Einsatz in Deutschland wird durch strikte Gesetze geregelt. Als etwas problematischer sind dagegen die Polykationen anzusehen, da diese eine, aufgrund ihrer Adsorptionsneigung an den Kiemen der Fische, deutlich höhere Fischtoxizität besitzen als die nicht-ionischen und anionischen Flockungshilfsmittel. So werden zum Beispiel kationische Polyacrylamidderivate mit einer Kationenstärke $> 15\%$ in die Wassergefährdungsklasse 3 (stark wassergefährdend) eingeordnet.

Ebenso kann eine zu hohe Polyelektrolytkonzentration zu einer Stabilisierung der kolloidalen Suspension führen.

In der folgenden Abbildung (Nr. 4.5.3-4) sind zwei der untersuchten Flockungshilfsmittel mit der gleichen Entwässerungseffektivität aufgeführt. Die minimal notwendige Einsatzmenge ist bei 1500 ppm in der Abbildung markiert.

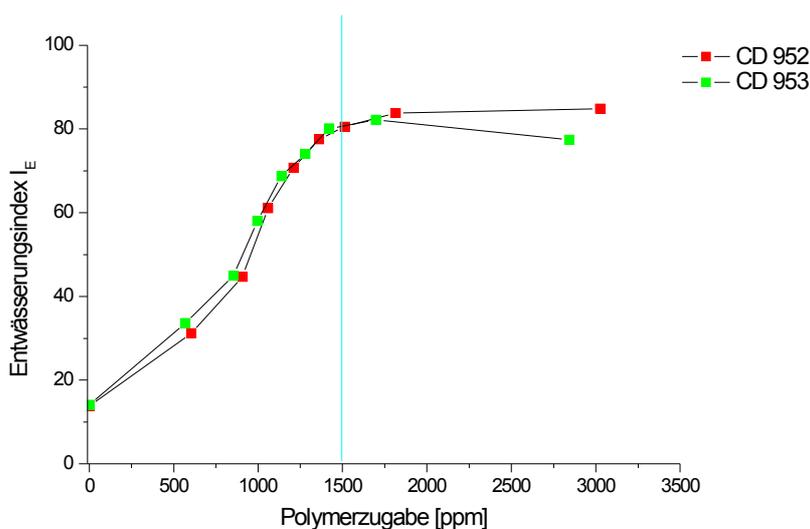


Abbildung 4.5.3-4 Zwei FHM mit der gleichen Entwässerungseffektivität bei der Zugabemenge von 1500 ppm

Wie aus Tabelle 4.5.3-3 zu entnehmen ist, haben beide Polymere ca. die gleiche Molmasse (aus der Viskosimetrie), aber unterschiedliche Ladungsdichten. Dieses legt die Vermutung nahe, dass die Ladung eine untergeordnete Rolle bei der Entwässerung mittels Polykationen spielt.

Tabelle 4.5.3-3 Ergebnis der viskosimetrischen Untersuchung von kationischen Flockungshilfsmitteln

FHM	Staudinger Indices [cm ³ /g]	Molmasse [g/mol]	TS [%]	Anteil ionischer Gruppen laut ¹³ C-NMR
CD 710	353,9	1,50 E+06	91,5	3
CD 722	781,7	6,72 E+06	93,0	20
CD 724	668,3	5,23 E+06	95,0	34
CD 744	811,8	7,15 E+06	95,8	34
CD 750	1083,1	1,11 E+07	94,8	20
CT 755	573,1	4,83 E+06	95,0	44
CD 951	735,5	5,19 E+06	96,4	10
CD 952	984,2	9,75 E+06	90,2	20
CD 953	951,7	9,23 E+06	93,6	34
CD 954	943,6	9,96 E+06	93,4	44

CD = PTCA; CT = PTAC

Die Ermittlung der Molmassen erfolgte nach folgenden $[\eta]$ -M-Beziehungen:

$$\text{PTCA mit 8 mol-\% Ladung}^1: \quad [\eta] = 8,03 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,59}$$

$$\text{PTCA mit 25 mol-\% Ladung:} \quad [\eta] = 4,57 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,62}$$

$$\text{PTCA mit 50 mol-\% Ladung:} \quad [\eta] = 1,40 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,69}$$

$$\text{PTAC mit 50 mol-\% Ladung}^2: \quad [\eta] = 3,90 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,91}$$

Die folgende Abbildung zeigt die Kurvenverläufe der Messungen der Viskosimetrie.

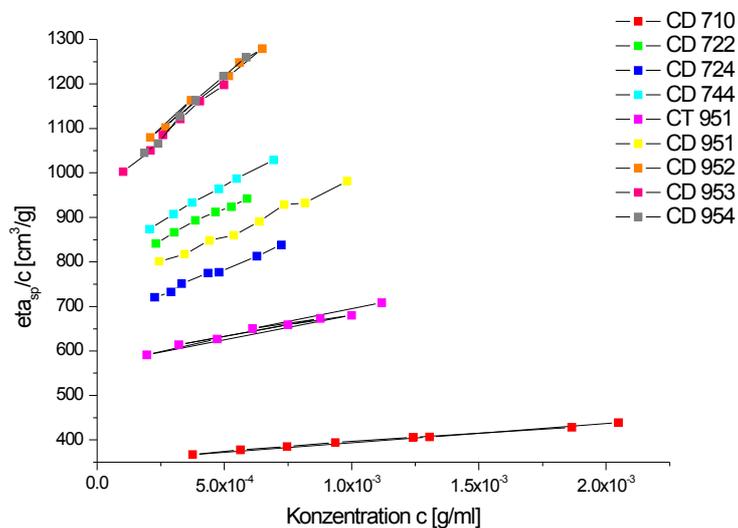


Abbildung 4.5.3-5 Auftragung von η_{sp}/c gegen die Konzentration c aller viskosimetrisch untersuchten Flockungshilfsmittel

In Abbildung 4.5.3-6 sind zwei Polymere aufgeführt, die nach der viskosimetrischen Messung die gleiche Molmasse besitzen.

1 [Hashenzadeh 1987]

2 [Griebel 1992]

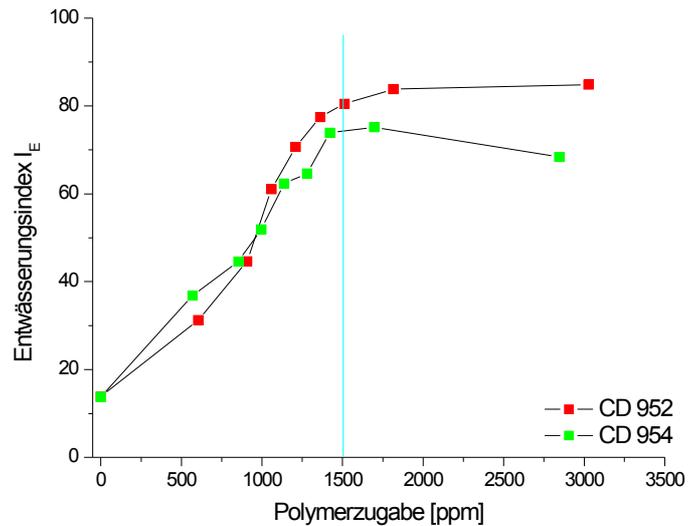


Abbildung 4.5.3-6 Entwässerungseffektivität zwei FHM mit gleicher Molmasse nach viskosimetrischen Messungen

Der Abbildung 4.5.3-6 kann durch die Auftragung der Entwässerungseffektivität entnommen werden, dass gleiche Molmassen nicht immer zu gleichen Entwässerungsergebnissen führen. Es muss angenommen werden, dass neben der Molmasse mindestens ein weiterer Parameter einen Einfluss auf die Entwässerungseffektivität hat.

Ebenso können gleiche Ladungsdichten zu unterschiedlichen Entwässerungsergebnissen führen (Abbildung 4.5.3-7).

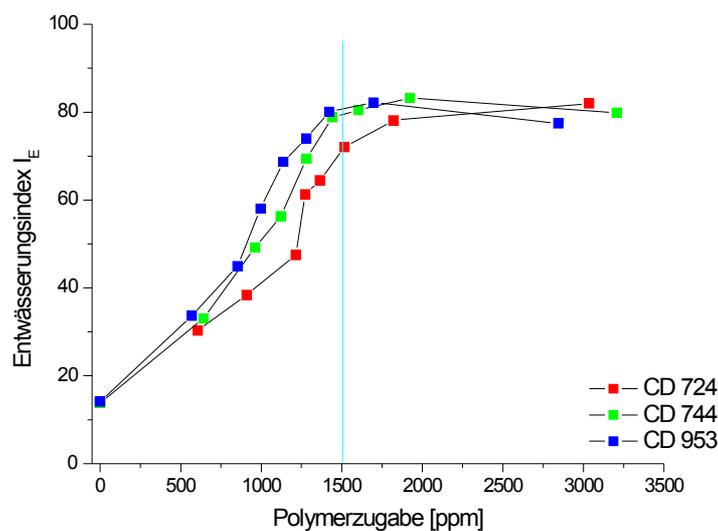


Abbildung 4.5.3-7 Flockungshilfsmittel mit gleicher Ladungsdichte

Nach der Charakterisierung mittels Viskosimetrie und der versuchten Korrelation mit den Entwässerungseffektivitäten konnte gezeigt werden, dass sich kein Zusammenhang herstellen lässt.

In der folgenden Abbildung ist das Elutionsdiagramm des Kat-FHM CD 710 dargestellt, ein Polykation mit kleiner Molmasse (laut Viskosimetrie) und geringer Ladung.

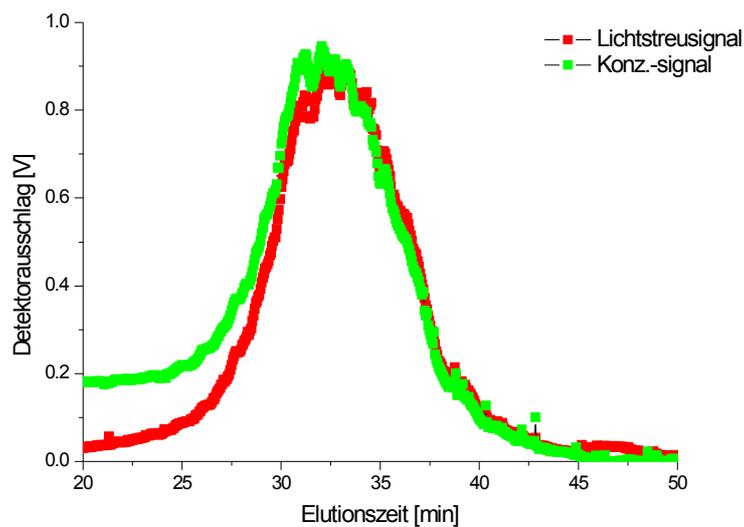


Abbildung 4.5.3-8 Elutionsdiagramm Kat-FHM CD 710

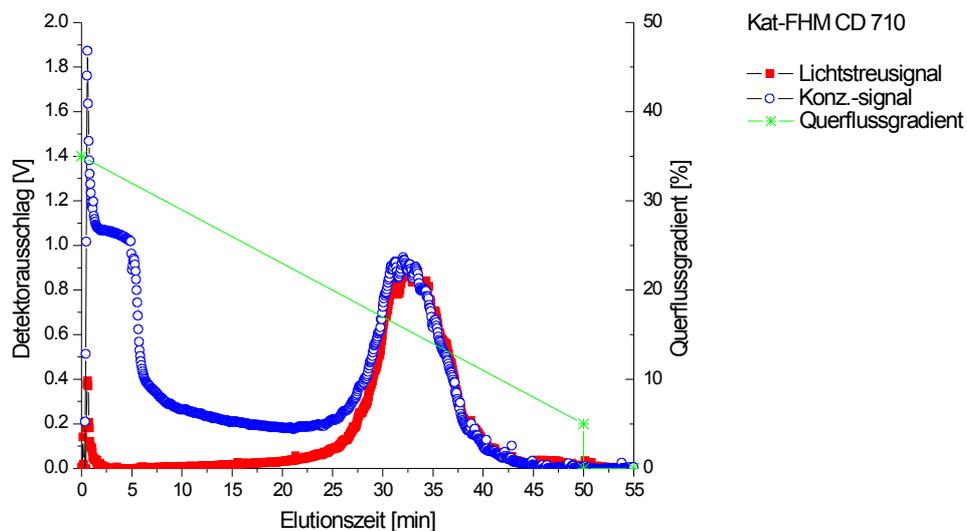


Abbildung 4.5.3-9 Elutionsdiagramm Kat-FHM CD 710 mit verwendetem Querflussgradienten

Schon aus dem Elutionsdiagramm 4.5.3-8 lässt sich erkennen, dass hier nur eine geringe Trennung erreicht wurde. Dieses ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass nur ein Teil der Probe charakterisiert wurde. Deutlich wird dieses durch die Wiederfindungsrate, die einen Zusammenhang zwischen der injizierten Masse und der ermittelten Masse herstellt. Ebenfalls muss beachtet werden, dass diese Polymere bei sehr schwachen Quer- und Kanalfüssen untersucht wurden, da sonst keinerlei Charakterisierung möglich gewesen wäre.

Als weiteres Problem bei der Charakterisierung kam hinzu, dass es unterschiedliche Formen der möglichen Auswertung der Streubilder gab. In der Abbildung 4.5.3-10 ist der sogenannte Debye-Plot nach Zimm und nach Debye aufgeführt.

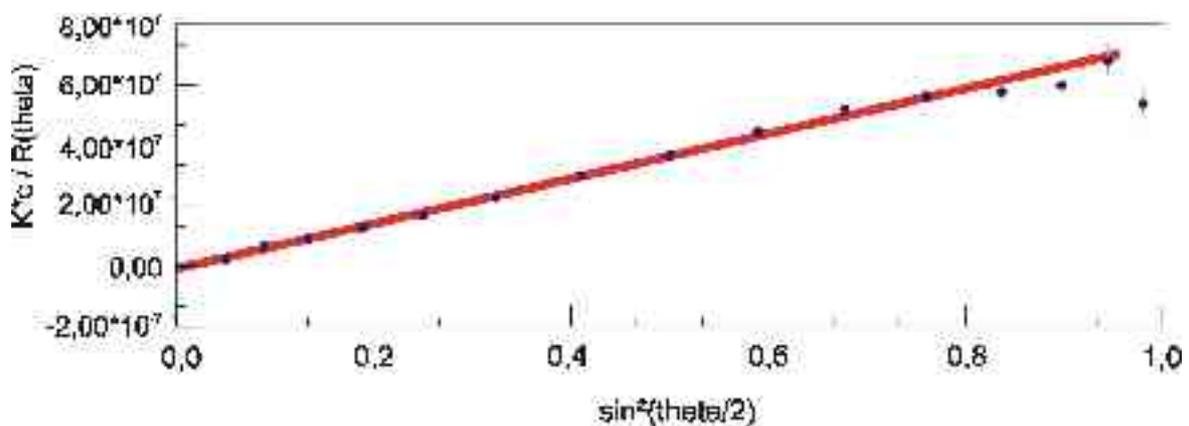


Abbildung 4.5.3-10 Debye-Plot des Kat-FHM CD 710 in der Auftragung nach Zimm (Kurvenanfitzung 1. Ordnung)

In der Auftragung nach Zimm lässt sich erkennen, dass die großen Winkel (in diesem Fall der Winkel bei $152,7^\circ$ und $163,5^\circ$) von einer linearen Anfitzung abweichen. Diese Abweichungen erscheinen in dieser Auftragung jedoch relativ gering, so dass man fälschlicherweise zu einer Auswertung nach Zimm neigen könnte.

Da das Ergebnis jedoch im Millionen g/mol Bereich zu erwarten ist (laut Viskosimetrie), sollte eine Auswertung nach Debye erfolgen (siehe Abbildung 4.5.3-11).

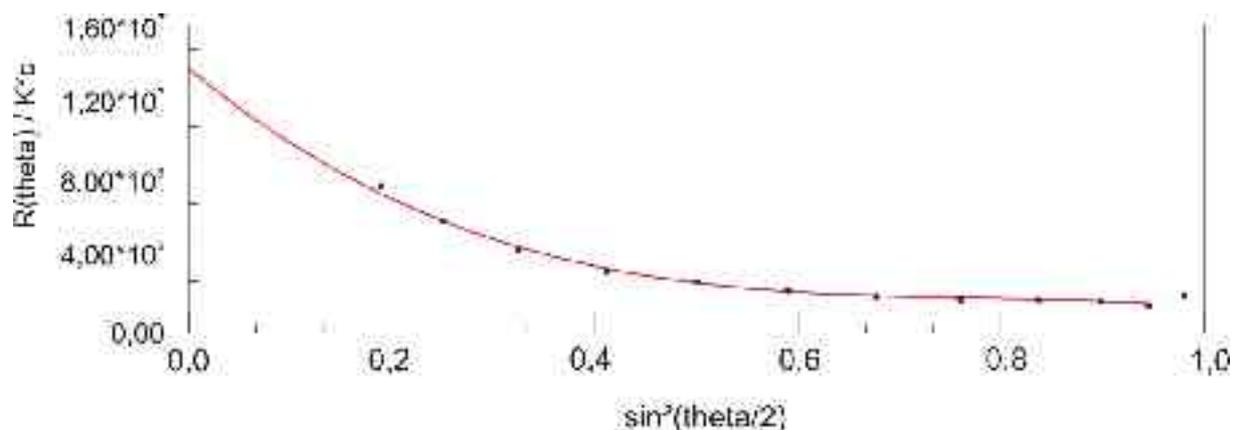


Abbildung 4.5.3-11 Debye-Plot des Kat-FHM CD 710 in der Auftragung nach Debye mit einer Kurvenanpassung 3. Ordnung

Ähnlich wie bei der Auftragung nach Zimm müssen hier für eine erfolgreiche Auswertung auch einige Winkel aus der Auswertung herausgenommen werden. In diesem Fall handelt es sich um die kleinen Winkel.

Die Auswertung nach Debye ergab für Kat-FHM CD 710 folgende Werte:

Tabelle 4.5.3-4 Ergebnis der Untersuchung von Kat-FHM CD 710

	Mw/Mn	Molmasse M_w [g/mol]	$R_{G,Z}$ [nm]	Auswertemethode
Kat-FHM CD 710	2,237	1,079E+7	117,2	Debye 3. Ordnung

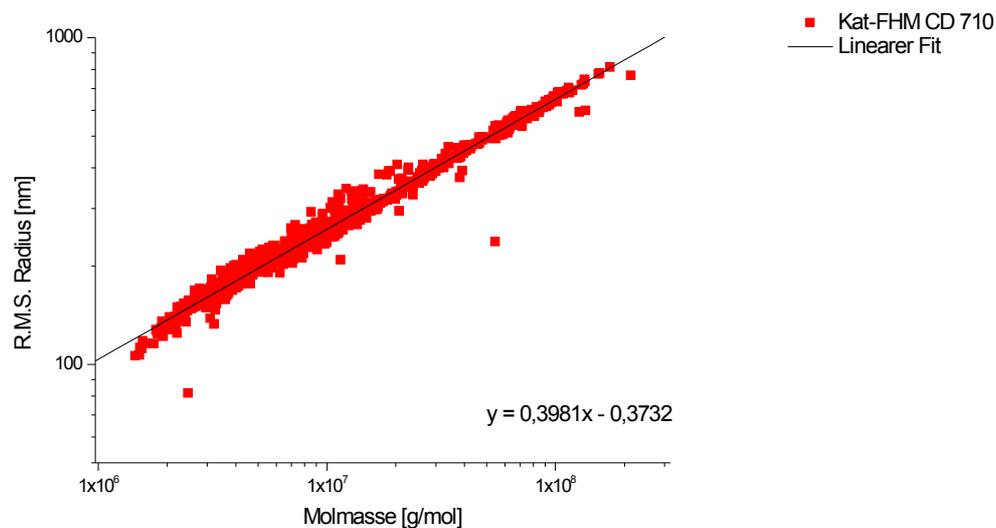


Abbildung 4.5.3-12 Auftragung des Gyrationradius gegen die Molmasse zur Erstellung einer R_G - M -Beziehung aus einer Messung

Es ergibt sich dabei folgende R_G - M -Beziehung für CD 710: $R_G = 0,423 \cdot M^{0,40}$. Stellvertretend für alle untersuchten Kat-FHM zeigt sich auch beim CD 710, dass der Exponent der R_G - M -Beziehung zu Werten kleiner 0,5 neigt. Dieses deutet auf ein kompaktes Molekül hin. Ebenso können Aggregation und Assoziation zu Werten kleiner 0,5 führen. Diese beiden Phänomene sind am wahrscheinlichsten für diese Proben-spezies, da sie auch zum Teil als Verdicker eingesetzt werden.

Der Wert für die Polydispersität scheint ein wenig klein für einen industriell hergestelltes Polymer. Die Abweichung in der Molmasse zwischen Viskosimetrie und Lichtstreudaten ist indessen groß (ca. eine Dekade). Dieses wird wieder auf die modellbehaftete Berechnung der Molmasse aus den durchgeführten Messungen zurückgeführt. Fehler ergeben sich dabei sowohl aus der Lichtstreuungsmessung wie auch aus der Viskosimetrie). Da es sich hier um Polyelektrolyte mit zum Teil starker positiver Ladung handelt, herrschen hier mit Sicherheit inter- und intramolekulare Wechselwirkungen, die in diesem Fall zu einer Aufweitung des Moleküls führen und daher eine starke Abweichung von der postulierten starren Vollkugelform zeigen. Diese Aufweitung darf jedoch nicht mit der kompakten Knäuelform der Lichtstreuungsmessungen verwechselt werden. Bei der Viskosimetrie geht man von starren Vollkugeln aus, die einander nicht beeinflussen. Dieses kann bei Polymeren mit partieller Ladung nicht sein. Die durch das Lösungsmittel zugegebenen Elektrolyte sorgen jedoch dafür, dass sich die Wechselwirkungen in engen Grenzen halten.

Tabelle 4.5.3-5 Ergebnis der Untersuchung der Kat-FHM-Reihe mittels aFFFF in 0,1 M NaNO₃ + 200 ppm NaN₃-Lösung

	Mw/Mn	Molmasse [g/mol]	R _g [nm]	Auswertemethode	WR
Kat-FHM CD 710	2,237	1,079E+7	117,2	Debye 3. Ord.	61
Kat-FHM CD 722	1,024	5,856E+6	115,4	Debye 3. Ord.	35
Kat-FHM CD 724	2,047	4,798E+6	116,7	Debye 3. Ord.	48
Kat-FHM CD 744	1,047	5,711E+6	120,2	Debye 3. Ord.	35
Kat-FHM CD 750	1,157	6,288E+6	113,9	Debye 3. Ord.	37
Kat-FHM CD 755	1,934	8,188E+6	106,9	Debye 3. Ord.	44
Kat-FHM CD 951	2,705	7,715E+6	120,6	Debye 3. Ord.	65
Kat-FHM CD 952	1,128	9,720E+6	113,3	Debye 3. Ord.	35
Kat-FHM CD 953	1,074	4,193E+6	118,2	Debye 3. Ord.	36
Kat-FHM CD 954	1,147	2,998E+6	114,2	Debye 3. Ord.	33
Kat-FHM CT 957	1,443	6,544E+6	113,9	Debye 3. Ord.	38

WR = Wiederfindungsrate

Die geringen Werte für die Polydispersität (Mw/Mn) und die geringen Wiederfindungsraten sind ein Anzeichen für eine unvollständige Charakterisierung der Proben. Bestandteile der Probe sind schon während der Probenvorbereitung abgetrennt worden (Gelanteile) und weitere Anteile der Probe dürften durch den Membranen Cut-Off verloren gegangen und durch Aggregation nicht detektiert worden sein.

Es konnte jedoch gezeigt werden, dass es zu keiner Akkumulation der Proben an der Injektionsstelle gekommen ist. Dieses wäre bei einem Blindlauf nach der Untersuchung von Polyelektrolyten erkennbar gewesen.

Es ist zu vermuten, dass es zu einer Absättigung der Oberfläche der Membran mit Polykationen kommt, da sie schwach anionisch geladen sind, und danach aber eine Charakterisierung von Polykationen möglich ist. Es war jedoch keine Verbesserung der Trennleistung nach mehreren Messungen zu erkennen.

Vergleichbar mit den Untersuchungen der CMC-Reihe ergeben sich bei der Charakterisierung von kationischen Polyelektrolyten Abweichungen zwischen den unterschiedlichen Bestimmungsmethoden.

Es zeigte sich, dass die Art des Lösens einen entscheidenden Einfluss auf die Molmasse und die Verteilungsbreite des Polymers haben kann. In Abbildung 4.5.3-13

sind die Molmassenverläufe bei gleicher Probenvorbereitung, nämlich auf dem Schütteltisch, gelöst und anschließend zur Abtrennung von ungelösten Probenbestandteilen zentrifugiert und filtriert (11µm und Glasfritte). Ebenso aufgetragen ist das In-Lösung-Bringen mit Hilfe von Rührern. Dazu wurde die Probe mit Hilfe eines Rührfisches homogenisiert und dann von ungelösten Probenbestandteilen mittels Zentrifugation befreit.

Die Probenpräparation durch Rühren und Zentrifugation zeigt die höchste Molmasse, aber auch die kleinere Verteilungsbreite. Es ist zu vermuten, dass das direkte Einbringen von mechanischer Energie in die Lösung ein besseres Lösen des FHMs zur Folge hat und daher größere Molmassen gefunden werden, als bei der Probenvorbereitung auf dem Schütteltisch.

Diese Tatsache kann eine entscheidende Rolle bei der Entwässerungseffektivität spielen, denn ein vollständig gelöstes Flockungshilfsmittel wird eine andere Entwässerungseffektivität aufweisen als ein vollständig gelöstes Polykation. Abbildung 4.5.3-14 zeigt den Vergleich und es lässt sich erkennen, dass das Lösen mittels Rührer (höherer Energieeintrag) nicht zu besseren Ergebnissen führt.

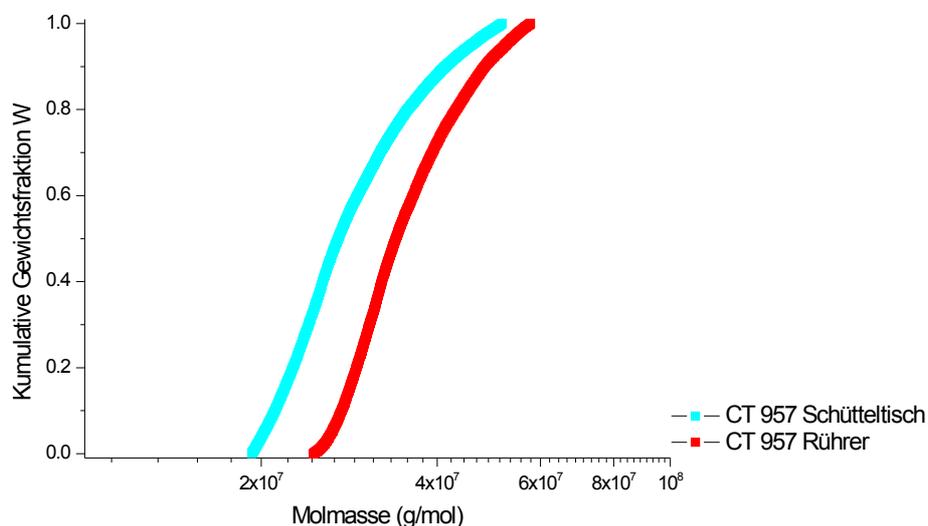


Abbildung 4.5.3-13 Kumulative Molmassenverläufe eines beispielhaft ausgewählten Flockungshilfsmittels des Typs PTAC und der Einfluss der unterschiedlichen Arten des Lösens

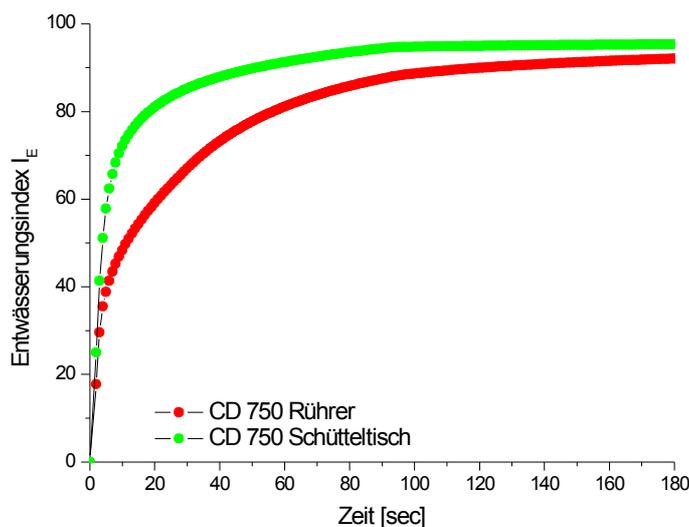


Abbildung 4.5.3-14 Vergleich der Entwässerungseffektivität des Kat-FHM CD 750 mit unterschiedlichen Lösemethoden

Die Reihenfolge der Entwässerungseffektivitäten ist weder beim Vergleichen der Radien, der Molmassenverteilungen noch bei den Molmassen wiederzufinden. Lediglich die Verteilung der Radien zeigt einen annähernd ähnlichen Verlauf wie die Entwässerungseffektivitäten.

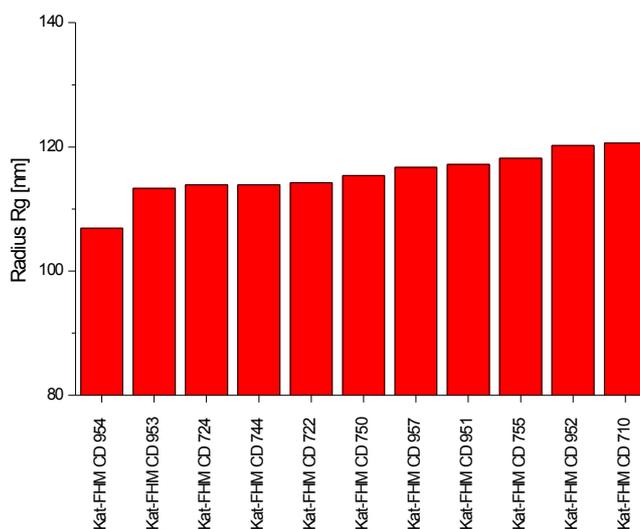


Abbildung 4.5.3-15 Balkendiagramm der Radiengrößen der mittels aFFF untersuchten Flockungshilfsmittel

Augenfällig ist jedoch, dass die Probe Kat-FHM CD 953 hier nicht in die Reihenfolge der Entwässerungseffektivität passt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich zwischen der Ladungsdichte des Flockungshilfsmittels, der Molmasse aus viskosimetrischen Messungen und dem Entwässerungsindex kein eindeutiger Zusammenhang herstellen lässt.

Neben der Bestimmung der Entwässerungseffektivität und der molekularen Parameter wurden die Proben auch auf ihre Reinheit hin untersucht. Dadurch sollte geprüft werden, inwieweit Salze aus der Produktion, die der Hersteller beabsichtigt oder unbeabsichtigt in der Probe belassen hat, Einfluss auf die Entwässerungseffektivität und die viskosimetrische Charakterisierung haben.

Tabelle 4.5.3-6 Ergebnis der Elementaranalyse einiger ausgewählter FHM

Bezeichnung	N	N	C	C	H	H
CD 957	10,41	10,40	46,64	46,66	8,05	8,37
CT 955	11,88	11,83	46,27	46,23	7,98	7,96
CD 954	13,71	13,71	46,34	46,35	9,01	8,90
CD 953	14,49	14,61	46,29	46,51	8,68	8,73
CD 744	14,86	14,82	46,83	46,82	8,40	8,40
CD 952	15,19	15,18	45,75	45,76	8,36	8,30
CD 951	16,45	16,25	46,00	45,66	8,03	7,95
CD 710	17,16	17,24	45,22	45,29	7,69	7,80

Es sind die prozentualen Anteile der Elemente in der Probe angegeben

Die Werte für die Stickstoffkonzentration bewegen sich im Bereich von 10 bis 17%. Die Stickstoffkonzentration sollte ein Zeichen für die Kationizität des Produktes sein. Kat-FHM CD 710 zeigt hier die höchsten Werte, wie sich jedoch aus NMR-Messungen ergab, liegt der Anteil ionischer Gruppen nur bei 3% (siehe Tabelle 4.5.1-1). Dieser Hinweis spricht für die Tatsache, dass der Hersteller dem Produkt weitere Zuschlagsstoffe beigemischt hat.

Tabelle 4.5.3-7 Ergebnis der Salzgehaltbestimmung einiger FHM

	Cl (Schöniger)	Na ⁺ (mg/L)	Na %	K ⁺ [%]
CD 710	1,87 / 1,82	1,97 / 20,9	0,097 / 0,1	0,15 / 0,18
CD 744	9,28 / 9,33	1,52 / 1,5	0,068 / 0,069	0,17 / 0,2
CD 951	3,73 / 3,69	1,75 / 1,79	0,085 / 0,082	0,16 / 0,18
CD 952	6,37 / 6,37	1,52 / 1,29	0,075 / 0,065	0,26 / 0,21
CD 953	8,49 / 8,45	1,51 / 1,44	0,07 / 0,066	0,18 / 0,16
CD 954	10,53 / 10,45	1,36 / 1,41	0,065 / 0,065	0,17 / 0,13
CT 955	9,13 / 9,01	1,39 / 1,43	0,066 / 0,069	0,19 / 0,19
CT 957	11,39 / 11,44	1,25 / 1,19	0,059 / 0,058	0,13 / 0,12
CT 758	12,93 / 13,04	0,94 / 0,89	0,046 / 0,043	0,12 / 0,1

Aus Tabelle 4.5.3-7 kann entnommen werden, dass den Produkten unterschiedliche Mengen an Zuschlagsstoffen beigegeben wurden. Als Indiz hierfür kann die Natriumkonzentration herangezogen werden. Da es sich um Polykationen handelt, müssen Anionen (Chlorid) für den Ladungsausgleich nachgewiesen werden. Wie vermutet wurde, enthält das Produkt CD 710 relativ viel Natrium.

Nach der Charakterisierung von Polykationen und der Korrelation zu den Entwässerungsversuchen kann gesagt werden, dass es wahrscheinlich ist, dass die Entwässerungseffektivität zu einem großen Teil durch die Polymerknäuelgröße beeinflusst wird.

Die Untersuchung von Polykationen mit der aFFFF gestaltete sich schwierig und macht weitere Versuche in der Zukunft erforderlich.

5 Fazit und Ausblick

Fazit

In dieser Arbeit wurden polymeranalytische Untersuchungen an verschiedenen wasserlöslichen Polymeren durchgeführt. Zur Bestimmung der absoluten Molmasse und des Trägheitsradius wurde eine mit einem Lichtstreuphotometer gekoppelte Fraktionierungsmethode verwendet. Bei einigen Proben wurden auch noch die Molmasse mittels Viskosimetrie und Größenausschlusschromatographie (SEC) bestimmt, sowie zusätzlich spektroskopische Charakterisierung mittels NMR herangezogen.

An partikulären Systemen könnte die Leistungsfähigkeit der asymmetrischen Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung (aFFFF) gezeigt werden, in dem sich verschieden große Latexstandards und Mischungen aus diesen, trennen ließen.

Als weitere partikuläre Spezies wurde das globuläre Protein Rinderserum Albumin untersucht und mit dessen Hilfe konnten Abweichungen im Elutionsverhalten, die durch den Geräteaufbau bedingt waren, erkannt werden. Anschließend wurde ein Proteingemisch charakterisiert und es konnte gezeigt werden, dass eine Trennung mittels aFFFF möglich ist.

Anschließend wurden für lineare Polymere die molekularen Parameter bestimmt. Da es sich um industrielle Produkte handelte, zeigten einige Proben eine breite Molmassenverteilung, sowie Unterschiede bei den Molmassenverläufen, was vermutlich auf den industrielle Ursprung der Probe zurückzuführen ist.

Nach den linearen Polymeren wurden verzweigte Polymere charakterisiert. Zu den untersuchten Polymeren zählten Dextrane, Hydroxyethylstärke (HES) und Acetylstärke. Da die polymeren Daten zu diesen Proben bekannt sind und ein Vergleich mit Messungen auf der SEC möglich war, wurden sie ausgewählt.

Anhand dieser Proben konnte gezeigt werden, dass die Kopplung aus aFFFF und Vielwinkellichtstreuphotometer/Konzentrationsdetektor eine Erfassung der Polymer-eigenschaften erlaubt. So konnten für klinisch eingesetzte HES-Lösungen die Molmasse, der Trägheitsradius sowie deren Verteilungsbreite bestimmt werden und der Berücksichtigung der medizinischen Anforderungen.

Die Charakterisierung von Polyelektrolyten erwies im Gegensatz zu den vorherigen Polymergruppen als schwierig, da es durch Probenpräparation und Systemwechselwirkungen zu hohen Masseverlusten der Proben kam. Ebenso wurde für eine Vielzahl der geladenen Polymerspezies ein hohes Rauschen festgestellt, welches wahrscheinlich durch Probenbestandteile verursacht wurde.

Das Ziel, einen Zusammenhang zwischen den Entwässerungseigenschaften von kommerziell verwendeten kationischen Flockungshilfsmitteln mit den durch die aFFFF/MALS/DRI-Kopplung ermittelten molekularen Eigenschaften, wurde nur zum Teil erreicht. Dieses ist durch die Tatsache bedingt, dass es zu Aggregation bei der Probenpräparation kam sowie Wechselwirkungen zwischen der verwendeten Membran und den Polykationen aufgetreten sind.

Ausblick

Wie aus den Messungen zu erkennen ist, bietet die aFFFF eine individuelle Möglichkeit zur Anpassung der Trennparameter an spezifische Trennprobleme. Diese Tatsache führt jedoch zu einer komplizierten Handhabung.

So sind Vorversuche zur Ermittlung des verwendbaren Querflussgradienten erforderlich und bei unbekanntem Proben muss anfänglich ein Gradient verwendet werden, der alle Polymergrößen erfasst.

Zunächst wurde die Leistungsfähigkeit der aFFFF mit Hilfe von Standardsystemen überprüft. Der Vergleich mit Literaturangaben, vergleichenden Messungen auf der SEC und viskosimetrischen Daten zeigte, dass die Anlage vielfach zuverlässige Ergebnisse liefert. Neben den Schwierigkeiten bei der Untersuchung von Polykationen ergaben sich auch stellenweise Komplikationen mit dem Systemaufbau und der verwendeten Membran.

Die folgende Abbildung zeigt das Phänomen der Wirbelbildung im Kanal nach der Untersuchung von Polykationen. Diese Wirbel wurden vermutlich durch Gelanteile in einer Probe verursacht.

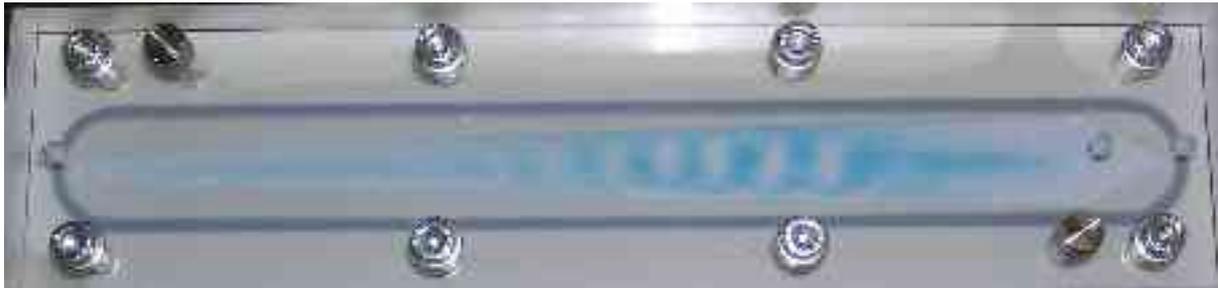


Abbildung 5-1 Abweichungen von der planaren Strömung im Trennkanal, sichtbar gemacht mit Hilfe von Dextranblau.

Beachtenswert ist bei der Abbildung die Tatsache, dass die Wirbelbildung nicht gleich an der Injektionsstelle (rechts im Bild) einsetzt, sondern erst in der mittleren Region des Kanals. Diese Wirbel verhindern eine Trennung von Proben, da sich kein laminares Strömungsprofil ausbilden konnte.

Ebenso musste an einigen Membranen festgestellt werden, dass sie Unebenheiten besaßen, die ebenfalls verhinderten, dass sich ein parabolisches Strömungsprofil aufbauen konnte.

Die aFFFF erwies sich trotz einiger Probleme, die geeigneten Trennbedingungen einzustellen, als die erfolgsversprechendste Methode für die Probencharakterisierung, da viele gängige Methoden von vornherein auszuschließen waren.

Ausblick

Abgesehen von den oben erwähnten Schwierigkeiten stellt die aFFFF ein chromatographisches System dar, mit dessen Hilfe sich eine große Anzahl von unterschiedlichen Polymeren erfolgreich charakterisieren lassen, jedoch befindet sich das System gegenwärtig noch in der Vollendungsphase. So leidet die aFFFF z. Zt. an „Kinderkrankheiten“, wie z.B. an ungenügenden technischen Möglichkeiten zur Steuerung des Verhältnisses der Flüsse, an kommerziell schwer erhältlichen Membrantypen und an von Herstellerseite bedingten Fehlern in der Maßhaltigkeit der Systemteile.

Aus der hohen Flexibilität des Systems ergeben sich jedoch nicht nur Vorteile, sondern auch Handhabungsschwierigkeiten, die eine lange Einarbeitungszeit und viel „Fingerspitzengefühl“ des Benutzers erfordern. Zur weiteren Etablierung dieser

chromatographischen Methode bedarf es einer fortgesetzten Verbesserung im Bereich der Membranen und einer besseren Steuerung und Konstanz der Flüsse.

Zur erfolgreichen Charakterisierung kationischer Flockungshilfsmittel unter besonderer Beachtung der technischen Fragestellung der Entwässerungseffektivität sollten in nachfolgenden Arbeiten hochreine Laborproben von Polykationen untersucht werden. Diese Laborproben sollten von Salzresten und Gelanteilen frei sein und keine Monomere enthalten. Dadurch ließe sich die Anzahl der Einflussparameter erheblich verringern und ebenso könnten Ultraschallabbaureihen helfen, die ultrahochmolekularen kationischen Polymere vollständig zu untersuchen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Asymmetrische Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung / Vielwinkellichtstreu- / Konzentrationsdetektor (aFFFF/MALS/DRI)

Die Anlage der aFFFF unterlag im Rahmen dieser Arbeit mehreren Umbauten. Der Großteil der untersuchten Proben wurden mit folgendem Aufbau untersucht:

Laminarflusspumpe: ConstaMetric 3500

Pulsationsdämpfer: PostNova PN 55071

Autosampler: PostNova PN 5200 Sample Injector

Injektionspumpe: PostNova PN 1011 Solvent Delivery System

Steuermodul: PostNova PN AF4-Module

Spritzenpumpe: PostNova PN 1610 Syringe Dosing System

Inline-Filter: Millipore 0,22 μ m GVWP02500

Trennkanal: Wyatt Eclipse Kanal

Fraktionierung

Die Fraktionierung erfolgte in einem kommerziellen Kanal (Wyatt, Deutschland). Hierbei handelt es sich um einen Edelstahlkanal mit einem Plexiglasdeckel. Es wurden Spacer der Dicke 250 und 500 μ m verwendet. Die Membran war aus Cellulose-regeneratfasern und hatte bei den meisten Messungen einen Cut-Off von 10kDa.

Detektion

Es wurde ein Streulichtphotometer der Firma Wyatt Technology Corp. (Santa Barbara, USA) verwendet. Ein Teil der Streulicht-Messungen erfolgte mit einem Streulichtphotometer des Typs DAWN EOS mit einer Hochleistungs-Photodiode mit der Wellenlänge $\lambda_0 = 690$ nm. Ein weiterer Teil der Messungen wurde auf einem Streulichtphotometer des Typs DAWN DSP-F (He-Ne-Laser, $\lambda_0 = 632,8$ nm) untersucht. Das Streulicht wird jeweils simultan von 18 Photodioden, die im Winkelbereich von 22,5° bis 147° (DAWN EOS) bzw. 26,56° bis 144,46° (DAWN

DSP-F) stationär um die Zelle angeordnet sind, gemessen. Die Messung erfolgte in einer Durchflusszelle aus hochbrechendem Glas (K5). Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 298 K durchgeführt.

Die Geräteparameter wurden durch Kalibrierung des 90°-Winkels mit reinem Toluol und durch anschließende Normalisierung der übrigen Detektoren mit einem Albumin-Standard bestimmt.

Die Bestimmung der Konzentration jeder Fraktion erfolgte mit einem interferometrischen Refraktometer Optilab DSP (Wyatt Technology Corp., Santa Barbara, USA), das hinter das Streulichtphotometer geschaltet war. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit einer Konzentrationsreihe von NaCl bei konstanter Temperatur.

Die Aufnahme der Daten und die Auswertung erfolgte mit dem Programm ASTRA 4.74.03 (Wyatt Technology Corp., Santa Barbara, USA) und zugehörigem Particlemodul.

Wird die aFFFF nur zur Auftrennung der Polymere genutzt, so ermöglicht die Kopplung mit der Lichtstreuung ohne zusätzliche Geräteinformationen die absolute Bestimmung der Molmassen und Trägheitsradien. Die aFFFF allein ist jedoch bereits eine Absolutmethode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten. Wie bereits erläutert, ist hierzu die Kenntnis der Kanalhöhe w nötig.

Der Aufbau der Anlagen

In Abbildung 4.5.1-1 ist der schematische Aufbau der verwendeten aFFFF/MALLS/RI-Anlage gezeigt.

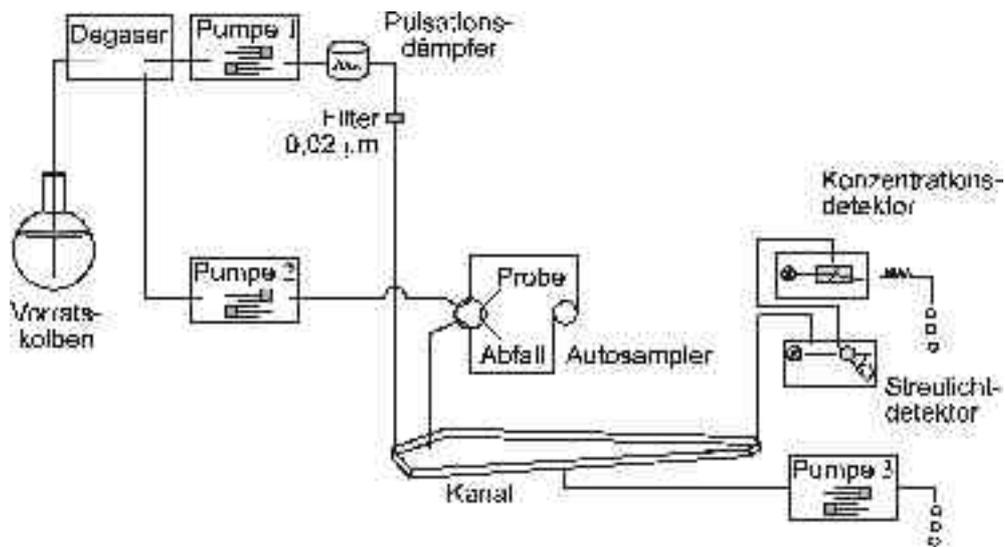


Abbildung 6.1-1 Schematischer Aufbau der verwendeten aFFF-Anlage

Pumpe 1 fördert den Laminarfluss, Pumpe 2 den Injektionsfluss. Pumpe 3 wird nur bei bestimmten FFFF-Messungen benötigt, da sie den Querfluss aus dem Kanal abzieht.

Als Vergleich ist in der folgenden Abbildung der Aufbau der SEC-Anlage aufgeführt.

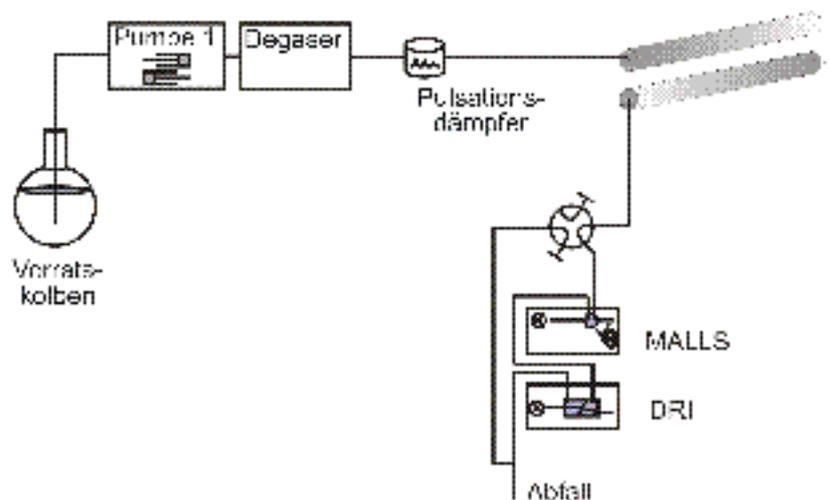


Abbildung 6.1-2 Schematischer Aufbau der verwendeten Größenausschlusschromatographieanlage (SEC)

Die Membran

Bei der Trennung mittels FFFF spielt die Membran eine zentrale Rolle. Sie soll den Austritt von Substanz an der Kanalunterseite verhindern, darf jedoch nicht in die Trennung eingreifen. Wichtige Faktoren bei der Auswahl der Membran sind die Porengröße, die Lösungsmitteldurchlässigkeit und eventuelle Wechselwirkungen mit der zu trennenden Substanz. In einer vorangegangenen Arbeit wurden drei unterschiedliche Membranen getestet, wobei sich die hier verwendete Membran aus regenerierter Cellulose des Typs YM-10 (Amicon) mit einem Cut-off von 10.000 g/mol trotz der mehrfach in der Literatur erwähnten Adsorptionstendenz^{1,2,3} als am geeignetsten erwiesen hat.



Abbildung 6.1-3 REM Aufnahmen der verwendeten Celluloseregeneratfaser-membran. Oberfläche

1 [Litzen 1991-1]
2 [Benincasa 1992]
3 [Andreev 1993]



Abbildung 6.1-4 REM Aufnahmen der verwendeten Celluloseregeneratfaser-Membran. Trennschnitt durch die Membran (Oberfläche unten links im Bild)

Für die Anwendung in der FFFF ist eine glatte Oberfläche der Membran essentiell, andernfalls sind die gewünschten idealen Strömungsverhältnisse, die eine laminare Strömung voraussetzen, durch die Ausbildung von Turbulenzen nicht mehr gegeben. In Abbildung 4.5.1-9 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verwendeten Membran gezeigt. Die obere Abbildung zeigt die Membran in der Aufsicht (Maßstab: 1:0,0003), die untere die Membran in der Seitenansicht (Maßstab: 1:0,01). Die sehr planare Oberfläche, die nur geringe Unebenheiten aufweist, ist deutlich zu erkennen. Im rechten Bild ist der Aufbau dieser Membran gezeigt. Sie besteht aus einem groben Unterbau und einer glatten Deckschicht.

Es gibt Bestrebungen und Entwicklungen, die auf einen Verzicht der Membran hinauslaufen¹.

6.2 Herstellung von Flockungshilfsmittel-Lösungen

Für die Untersuchungen zur Entwässerungseffektivität und zum Adsorptionsverhalten wurden die kationischen Stärken in eine Polyethylenflasche eingewogen und mit der benötigten Menge an Leitungswasser aufgefüllt. Je nach Löslichkeit wurden diese für einen Zeitraum von zwei bis sieben Tagen auf den Schütteltisch gestellt. Im Falle von synthetischen Polyelektrolyten erfolgte das Ansetzen durch Einrühren des Polymers in das Leitungswasser unter Rühren auf einem Magnetrührer.

1 [Reschiglian 2000]

6.3 Druckfiltrationstests

Zur Bestimmung der Trenneffektivität bei der Druckfiltration von Schlammsuspensionen wurde eine patentierte Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA, Eigenbau Arbeitskreis Prof. Dr. W.-M. Kulicke, Universität Hamburg) verwendet. In den Druckbehälter der Apparatur wurden 100 g der jeweiligen Hafenschlick-Suspension eingefüllt. Anschließend wurde eine Korrekturmenge an Leitungswasser zugegeben, um eine konstante Gesamtmasse der Ansätze (Suspension + Leitungswasser + FHM-Lösung) von 125 g zu gewährleisten.

Die Schlammsuspension wurde zunächst bei einer Drehzahl von $500 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ (Laborrührer) homogenisiert und danach unter Rühren eine 0,1 bis 0,2 %ige FHM-Lösung mit Hilfe von Einmalspritzen zudosiert.

Nach einer anschließenden Ruhezeit von einer Minute wurde der geflockte Schlamm bei einem Pressdruck von 3 bar 180 Sekunden lang entwässert.

6.4 Bestimmung des Trockenrückstandes

Vor der Einwaage wurde die Schlammsuspension durch starkes Rühren (Magnetrührer) homogenisiert. Dann wurden ca. 50 g davon in Bechergläser eingefüllt, die zuvor bis zur Massenkonstanz getrocknet und im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Die Probengläser wurden im Trockenschrank bei 105°C bis zur Massenkonstanz getrocknet und die Auswaage nach Abkühlung im Exsikkator ermittelt.

6.5 Bestimmung des Trockengehaltes

Für die Bestimmung der Trockengehalte wurden 25 ml- Bechergläser verwendet, die zuvor im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz getrocknet und im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. In die Bechergläser wurden 0,2 bis 1,0 g des Flockungshilfsmittels eingewogen, die Proben im Trockenschrank bei 105°C bis zur Massenkonstanz getrocknet und die Auswaage nach Abkühlung im Exsikkator ermittelt.

6.6 ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C -Hochauflösungs-NMR-Spektren (IGATED) wurden mit einem MSL 300-Spektrometer (Bruker, Karlsruhe, Deutschland) unter Verwendung eines 10 mm ^{13}C - ^1H -Dual-Probenkopfes mit ^2H -Lock und eines Steuerrechners (Typ Aspect 3000, Bruker) bei einer Messfrequenz von 75,47 MHz und einer Temperatur von 80°C aufgenommen. Zur Aufnahme der IGATED-Spektren wurde das Pulsprogramm IGATED.PC und für die breitbandentkoppelten Spektren das Pulsprogramm CYCLOS.PC verwendet. Bei einem Pulswinkel von 90° und einem Relaxationsdelay von 5 Sekunden wurden mindestens 5000 Aufnahmen akkumuliert. Als Referenz der chemischen Verschiebung diente Trimethylsilylpropionsäure- d_4 -Natrium-salz (Qualität: Uvasol, Merck). Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software WINNMR(1D) der Firma Bruker Frantzen Analytik (Bremen, Deutschland).

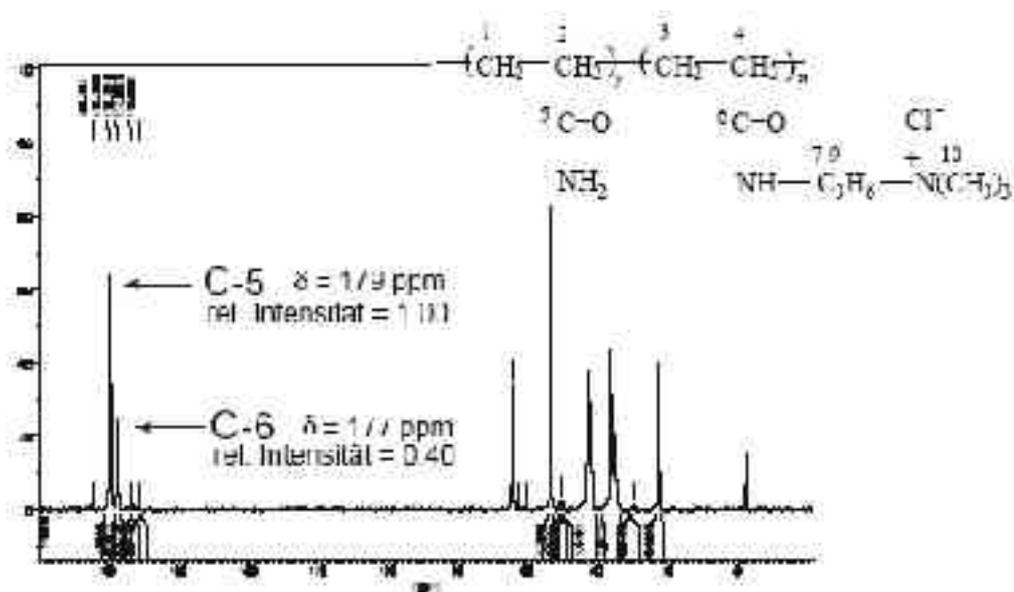


Abbildung 6.6-1 ^{13}C -NMR-Spektrum eines PTCA's in $\text{D}_2\text{O}/\text{TSP}$ IGATED auf Bruker MSL 300

6.7 Probenpräparation für die ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Etwa 0,5 g des ultraschallabgebauten und gefriergetrockneten Polymers, ca. 5 g deuteriertes Wasser (D_2O) als Lösungsmittel und ca. 30 mg Trimethylsilylpropionsäure- d_4 -Natriumsalz als Referenzsubstanz wurden eingewogen. Um klare Lösungen zu erhalten, wurden diese Ansätze 24 Stunden lang bei 80°C homogenisiert und anschließend in ein NMR-Messröhrchen überführt.

6.8 Viskosimetrie

Die viskosimetrischen Messungen wurden mit einem Mikro-Kapillarviskosimeter nach UBBELOHDE von Typ Ic der Firma Schott-Geräte GmbH (Hofheim a. Ts., Deutschland) bei 25°C durchgeführt. Zur automatischen Bestimmung der Durchlaufzeiten diente ein Viscoboy 2 der Firma Lauda (Lauda-Königshofen, Deutschland).

6.9 Lösungsmittelherstellung

In 5 l doppelt demineralisiertem Wasser werden 42,5 g NaNO_3 und 1 g NaN_3 gelöst und anschließend über einen $0,2\ \mu\text{m}$ Celluloseacetatfilter filtriert.

6.10 Salzgehaltbestimmung

Die Bestimmung von Chlorid erfolgte durch Verbrennen der organischen Substanz in der „Sauerstoff-Flasche“. Diese besteht aus einem Erlenmeyerkolben, an dessen Schliffstopfen ein Platindrahtnetz angebracht ist. Die zu analysierende Substanz wird in aschefreies Filterpapier eingeschlagen, am Drahtnetz befestigt, angezündet und in dem mit Sauerstoff gefüllten Erlenmeyerkolben verbrannt. Zur Absorption der Verbrennungsgase wird der Aufschlusskolben vorher mit Natronlauge beschickt.

7 Anhang

7.1 Fehlerbetrachtung

Gewöhnlich sind Messungen mit Fehlern behaftet. Diese können durch falsches Ablesen der Messwerte, Unvollkommenheit der Messgeräte oder Schwankungen der Messbedingungen und zahlreiche weitere Faktoren bedingt sein.

Die Auswirkungen dieser Messfehler werden in zwei Gruppen eingeteilt, nämlich in die der systematischen und die der zufälligen Fehler.

Die systematischen Fehler sind dadurch gekennzeichnet, dass sie nach mehrfacher Wiederholung im Mittel immer gleich groß sind. Sie können auch durch mehrfache Wiederholung der Messung nicht verkleinert werden. Dieser Fehlertyp kann durch persönliche Einflüsse des Messenden oder durch Umgebungsparameter hervorgerufen werden.

Zufällige Fehler sind von Messung zu Messung verschieden und führen zu einer Streuung der Messwerte. Diese Art von Fehlern kann durch mathematische Rechenverfahren abgeschätzt werden und sie verringern sich mit steigender Anzahl der Messungen.

Zur Bestimmung des Radius und der Molmasse aus Lichtstremessungen können die entstehenden Fehler anhand der allgemeinen Lichtstreugleichung beschrieben werden. In die Gleichung geht die Polymerkonzentration ein, die durch Wägefehler und falsche Trockensubstanzbestimmung beeinflusst werden kann. Ebenso geht das Brechungsindexinkrement in die Lichtstreugleichung ein und wird durch Temperatur, Druck und benutzte Wellenlänge maßgeblich beeinflusst. Bei der Bestimmung des Brechungsindexinkrements ist von einem Fehlerwert von 10% auszugehen.

Auch bei der Messung der relativen Lichtstreuintensität hängt die Messgenauigkeit von der Kalibrierung des Lichtstreuphotometers mit Toluol ab. Zu beachten ist, dass die Absolutstreuung von Toluol nicht genau bekannt ist¹. Der Fehler wird auch hier in Bereichen von 10% liegen.

1 [Hoffmann 1977]

7.2 Sicherheitshinweise

Natriumazid, NaN_3

Gefahrenhinweise: N, T+

R: 28-32-50/53

S: 28.1-45-60-61

WGK: 2

Natriumdodecylsulfat, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$

Gefahrenhinweise: Xn

R: 22-36/38

S:

WGK: 2

Natriumnitrat, NaNO_3

Gefahrenhinweise: O, Xn

R: 8-22-36

S: 22-24-41

WGK: 1

Toluol, C_7H_8

Gefahrenhinweise: F, Xn

R: 11-20

S: 26-25-29-33

WGK: 2

8 Literaturverzeichnis

- [Adams 1991] Adams, H.A./ Hempelmann, G., *Anesthesiologie und Intensivmedizin*, 10, 1991, 227
- [Adolphi 1997] Adolphi, U./ Kulicke, W.-M., "*Coil dimensions and conformation of macromolecules in aqueous media from flow field-flow fractionation / multi-angle laser light scattering illustrated by studies on pullulan*" in: *Polymer*, 38 (7), 1997, 1513-1519
- [Andersson 2001] Andersson, M./ Wittgren, B./ Wahlund, K.-G., "*Ultrahigh Molar Mass Component Detected in Ethylhydroxyethyl Cellulose by Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation Coupled to Multiangle Light Scattering*" in: *Anal. Chem.*, 73, **2001**, 4852-4861
- [Andersson 2003] Andersson, M./ Wittgren, B./ Wahlund, K.-G., "*Accuracy in Multiangle Light Scattering Measurements for Molar Mass and Radius Estimations. Model Calculations and Experiments*" in: *Anal. Chem.*, 75, **2003**, 4279-4291
- [Andreev 1993] Andreev, V.P./ Stefanovich, L.A., "*Theory of Field-Flow Fractionation with the Reversible Adsorption on Channel Walls*" in: *Chromatographia*, 37, **1993**, 325-328
- [Asche 1994] , W., *Chemische Rundschau*, 48, **1994**,
- [Asskali 2001] , F./ Warnken, U./ Forster, H., "*Acetyl starch, a possible alternative to hydroxyethyl starch as a plasma volume expander*" in: *Dtsch. med. Wschr.*, 126, **2001**, 1-6
- [Atkins 1994] Atkins, P.W., "*Physical Chemistry*", Oxford University Press, Oxford, **1994**
- [Axelsson 1978] Axelsson, I., *J: Chromatogr.*, 152, **1978**, 21-32
- [Barth 1986] Barth, H.G., "*Water soluble polymers*" in: *Adv. in Chemistry Series*, , **1986**, 31

- [Barth 1996] Barth, G.H./ Boyes, B.E./ Jackson, C., "*Size Exclusion Chromatography*" in: *Anal. Chem.*, 68, **1996**, 445-466
- [Barth 1998] Barth, H.G./ Boyes, B.E./ Jackson, C., "*Size Exclusion Chromatography and Related Separation Techniques*" in: *Anal. Chem.*, 70, **1998**, 251-278
- [Benincasa 1992] Benincasa, M. A./ Giddings, J.C., "*Separation and Molecular Weight Distribution of Anionic and Cationic Water-Soluble Polymers by Flow Field-Flow Fractionation*" in: *Anal. Chem.*, 64, **1992**, 790-798
- [Benincasa 1997] Benincasa, M.A./ Giddings, J.C., "*Separation and Characterization of Cationic, Anionic, and Nonionic Water-Soluble Polymers by Flow FFF: Sample Recovery, Overloading, and Ionic Strength Effects*" in: *J. Micro. Sep.*, 9, **1997**, 479-495
- [Bird 1977] Bird, R.B./ Armstrong, R.C./ Hassager, O., "*Dynamics of polymeric liquids*", John Wiley, New York, **1977**
- [Böse 1984] Böse, N./ Kulicke, W.-M., "*Bestimmung von Molmassenverteilungen sowie der Stabilitätsgrenze von Polyacrylamiden unter Benutzung einer kombinierten Ausschlußchromatographie-Kleinwinkel-Laser-Streulicht-Photometer*" in: *Coll. & Polym. Sci.*, 262, **1984**, 197
- [Brandrup 1999] Brandrup, J./ Immergut, E.H., "*Polymer Handbook*", Wiley & Sons, New York, **1999**
- [Brown 1982] Brown, J.R./ Shockley, P., "*Lipid-Protein Interactions*", Wiley & Sons, New York, **1982**
- [Burchard 1984] Burchard, W., "*Light Scattering Techniques*" in: *Physical techniques for the study of food biopolymers*, Blackie Academic, New York, **1984**
- [Buscom Consulting] „*C-012N Water Soluble Polymers*", , Buscom, **1991**
- [Carter 1994] Carter, D.C./ Ho, J.X., *Adv. Protein Chem.*, 45, **1994**, 153-203

- [CEH 2001] Will, R./ Sasano, T., "*Chemical Economics Handbook*", SRI Consulting, Menlo Park, **2001**
- [Cohen 1988] Cohen, J./ Priel, Z./ Rabin, Y./, "*Viscosity of Dilute Polyelectrolyte Solutions*" in: J. Chem. Phys., 88, **1988**, 7111-7116
- [Cohen 1989] Cohen, J./ Priel, Z., "*Viscosity of Dilute Polyelectrolyte Solutions: Concentration Dependence on Sodium Chloride, Magnesium Sulfate and lanthanum Nitrate*" in: Macromolecules, 22, **1989**, 2356-2359
- [Cohen 1990] Cohen, J./ Priel, Z., "*Viscosity of Dilute Polyelectrolyte Solutions: Temperature Dependence*" in: J. Chem. Phys., 93, **1990**, 9062-9068
- [Cölfen 2000] Cölfen, H./ Antonietti, M., "*Field-Flow Fractionation Techniques for Polymer and Colloid Analysis*" in: Advances in Polymer Science, 150, **2000**,
- [Dautzenberg 1994] Dautzenberg, H./ Jaeger, W./ Kötz, J/ Philipp, B/ Seidel, C., "*Polyelektrolytes: Formation, Characterization and Application*", Hanser Verlag, München, **1994**
- [Debye 1915] Debye, P., "*Zerstreuung von Roentgenstrahlen*" in: Ann. Phys., 46, **1915**, 809-823
- [Debye 1944] Debye, P., "*Light Scattering in Solutions*" in: J. of Applied Physics, 15, **1944**, 338-342
- [Debye 1947] Debye, P., "*Molecular-Weight Determination by Light Scattering*" in: J. Phys. Coll. Chem., 51, **1947**, 18-31
- [Debye 1959] Debye, P., "*Angular dissymmetry of critical opalescence in liquid mixtures*" in: J. Chem. Phys., 31, **1959**, 680
- [Einstein 1906] Einstein, A., "*Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*" in: Ann. Phys., 29, **1906**, 289

- [Einstein 1910] Einstein, A., "*Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes*" in: Ann. Phys., 33, **1910**, 1275-1298
- [Elias 1981] Elias, H.G., "*Makromoleküle: Struktur, Eigenschaften, Synthesen, Stoffe, Technologie*", Hüttig und Wepf, Heidelberg, **1981**
- [Farnum 1999] Farnum, M./ Zukoski, C., Biophys. J., 76, **1999**, 2716-2726
- [Flory 1951] Flory, J.P./ Fox, T.G., "*Treatment of Intrinsic Viscosities*" in: J. Am. Chem. Soc., 73, **1951**, 1904
- [Flory 1975] Flory, P.J., "*Die Konformation linearer Makromoleküle*" in: Angew. Chem., 22, **1975**, 787-822
- [Freifelder 1982] Freifelder, D., "*Applications to biochemistry and molecular biology*" in: Phys. Biochem., , **1982**, 154
- [Fuoss 1948] Fuoss, R. M./ Strauss, U. P., "*Electrostatic Interactions of Polyelectrolytes and Simple Electrolytes*" in: J. Polym. Sci., 3 (4), **1948**, 602-603
- [Giddings 1966] Giddings, J.C., "*A New Separation Concept Based on a Coupling of Concentration and Flow Nonuniformities*" in: Sep. Sci., 1, **1966**, 123-125
- [Giddings 1978] Giddings, J.C./ Myers. M.N., "*Steric Field-Flow Fractionation: A New Method for Separation 1 to 100 μm Particles*" in: Separation Science and Technology, 13 (8), **1978**, 637-645
- [Giddings 1978-2] Giddings, J.C., "*Displacement and Dispersion of Particles of Finite Size in Flow Channels with Lateral Forces*" in: Sep. Sci. Technol., 13, **1978**, 241
- [Giddings 1979] Giddings, J.C., "*Field-Flow Fractionation of Polymers: One-Phase Chromatography*" in: Pure & Appl. Chem., 51, **1979**, 1459-1471

- [Giddings 1983] Giddings, J.C., "*Hyperlayer Field-Flow Fractionation*" in: Sep.Sci. Technol., 18, **1983**, 257
- [Giddings 1992-1] Giddings, J.C., "*Hyperlayer Field-Flow Fractionation: State of Development*" in: American Laboratory, , **1992**, 20
- [Giddings 1993] Giddings, J.C., "*Field-Flow Fractionation: Analysis of Macromolecular, Colloidal, and Particulate Materials*" in: Science, 260, **1993**, 1456-1465
- [Griebel 1992] Griebel, T./ Kulicke, W.-M., "*Molecular characterization of water-soluble, cationic polyelectrolytes*" in: Macromol. Chem., 193, **1992**, 811-821
- [Guinier 1939] Guinier, A., "*La diffraction des rayons X aux tres petits angles: application a l'etude de phenomenes ultramicroscopiques*" in: Ann. Phys., 12, **1939**, 161-237
- [Hashenzadeh 1987] Hashenzadeh, A., *Untersuchungen zur Flockungseffektivität an einem Modellschlamm bei Anwendung von nichtionischen und ionischen Polymeren unter besonderer Berücksichtigung der molekularen Parameter*, TU Braunschweig, **1987**
- [Heins 2000] Heins, D., "*Charakterisierung von Stärkederivatenmittels Größenausschlusschromatographie, Fluss-Feldfluss-Fraktionierung und Lichtstreuung*", Dissertation, Hamburg, **2000**
- [Hess 1983] Hess, W./ Klein, R., Adv. Phys., 32, **1983**, 173
- [Ikeda 2000] Ikeda, S./ Nishinari, K., "*Intermolecular Forces in Bovine Serum Albumin Solutions Exhibiting Solidlike Mechanical Behaviors*" in: Biomacromolecules, 1, **2000**, 757-763
- [Ioan 2000] Ioan, C.E./ Aberle, T./ Burchard, W., "*Structure Properties of Dextran. 2. Dilute Solution*" in: Macromolecules, 33, **2000**, 5730-5739

- [Ioan 2001] Ioan, C.E./ Aberle, T./ Burchard, W., "*Light Scattering and Viscosity Behavior of Dextran in Semidilute Solution*" in: *Macromolecules*, 34, **2001**, 326-336
- [Jackson 1989] Jackson, C./ Nielson, L.M./ Wyatt, P.J., "*Characterization of Biopolymers Using Multi-Angle Light Scattering Detector with Size Exclusion Chromatography*" in: *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, **1989**, 99
- [Janca 1988] Janca, J., "*Field-Flow Fractionation: Analysis of Macromolecules and Particles*" in: *Chromatographic Science Series*, 39, **1988**,
- [Jiang 2000] Jinag, Y./ Miller, M.E./ Li, P./ Hansen, M.E., "*Characterization of water-soluble polymers by flow FFF-MALS*" in: *Am. Lab.*, 16, **2000**, 98-108
- [Johann 1989] Johann, C., "*GPC-Lichtstreuungskopplung*" in: *LaborPraxis*, 13, **1989**, 1106
- [Johann 1996] Johann, C.J., "*FFF zur Charakterisierung von Polymeren und Partikeln*" in: *CLB Chemie in Labor und Biotechnik*, 8, **1996**, 355-357
- [Kany 1999] Kany, H.-P./ Hasse, H./ Maurer, G., "*Thermodynamic Properties of Aqueous Dextran Solutions from Laser-Light-Scattering, Membrane Osmometry, and Isopiestic Measurements*" in: *J. Chem. Eng. Data*, 44, **1999**, 230-242
- [Klein 1998] Klein, J./ Kulicke, W.-M./ Hollmann, J., "*Chromatographie zur Bestimmung der Molmasse und Teilchengrößenverteilung von Polymeren*", Springer-Verlag, Berlin, **1998**
- [Kniewske 1983] Kniewski, R./ Kulicke, W.-M., "*Study on the Molecular Weight Dependence of Dilute Solution Properties of Narrowly Distributed Polystyrene in Toluene and in the Unperturbed State*" in: *Makromol. Chem.*, 184, **1983**, 2173

- [Kratochvil 1987] Kratochvil, P., "*Classical Light Scattering from Polymer Solutions*", Elsevier, **1987**
- [Kuhn 1934] Kuhn, W., "*Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen*" in: *Kolloid-Zeitschrift*, 68, **1934**,
- [Kulicke 1986] Kulicke, W.-M., "*Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*", Hüthig und Wepf, Heidelberg, **1986**
- [Kulicke 1993] Kulicke, W.-M./ Roessner, D./ Kull, W., "*Characterization of Hydroxyethyl Starch by Polymer Analysis for Use as a Plasma Volume Expander*" in: *Starch / Stärke*, 45, **1993**, 445-450
- [Kulicke 1999] Kulicke, W.-M./ Lange, S./ Heins, D., "*Advantages of Determining the Molar Mass Distribution of water-soluble Polymers and Polyelectrolytes with FFFF/MALLS and SEC/MALLS*" in: *Chromatography of Polymers,, Hyphenated and Multidimensional T, , Washington,1999*
- [Lechner 1996] Lechner, M.D./ Gehrke, K./ Nordmeier, E.H., "*Makromolekulare Chemie*", Birkhäuser, Berlin, **1996**
- [Litzen 1991] Litzen, A./ Wahlund, K.-G., "*Zone Broadening and Dilution in Rectangular and Trapezoidal Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation Channels*" in: *Anal. Chem.*, 63, **1991**, 1001-1007
- [Litzen 1991-1] Litzen, A./ Wahlund, K.-G., "*Effects of temperature, carrier composition and sample load in asymmetrical flow field-flow fractionation*" in: *Journal of Chromatography*, 548, **1991**, 396-406
- [Litzen 1993] Litzen, A., "*Separation Speed, Retention, and Dispersion in Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation as Functions of Channel Dimensions and Flow Rates*" in: *Anal. Chem.*, 65, **1993**, 461-470
- [Mächtle 1992] Mächtle, W., "*Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science*", , Cambridge, **1992**

- [Mie 1908] Mie, G., "*Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloider Metallösungen*" in: *Ann. Phys.*, 25, **1908**, 377
- [Mori 1999] Mori, S./ Barth, H.G., "*Size Exclusion Chromatography*", Springer Verlag, Berlin, **1999**
- [Mowiol 1999] Clariant GmbH, "*Mowiol Polyvinylalkohol*", , Sulzbach, **1999**
- [Müller 2001] Müller, M., "*Kunststoffe aus Makromolekülen*", Bayer, Leverkusen, **2001**
- [Müller 2001-01] Müller, R., „*Medikamente und Richtwerte in der Notfallmedizin*“, **2001**
- [Myers 1982] Myers, M.N./ Giddings, J.C., "*Properties of the Transition from Normal to Steric Field-Flow Fractionation*" in: *Anal. Chem.*, 54, **1982**, 2284-2289
- [Myers 1997] Myers, M.N., "*Overwiev of Field-Flow Fractionation*" in: *J. Micro. Sep.*, 9, **1997**, 151-162
- [Netopilík 1996] Netopilík, M./ Bohdanecký, M./ Kratochvíl, P., "*Influence of Chemical Heterogeneity of Copolymers on the Separation Process in Size-Exclusion Chromatography*" in: *Macromolecules*, 29, **1996**, 6023-6030
- [Nishinari 1991] Nishinari, K./ Kohyama, K./ Williams, P.A./ Phillips, G.O./ Burchard, W./ Ogino, K., "*Solution Properties of Pullulan*" in: *Macromolecules*, 24, **1991**, 5590-5593
- [Pfefferkorn 2004] Pfefferkorn, P., Dissertation, Uni-Hamburg, **2004**
- [Porath 1959] Porath, J./ Flodin, P., "*Gel filtration - a method for desalting and group separation*" in: *Nature*, 183, **1959**, 1657
- [Raman 1927] Raman, C.V., "*Relation of Tyndall Effect to Osmotic Pressure in Colloidal Solutions*" in: *Indian. J. Phys.*, 2, **1927**, 1

- [Rayleigh 1899] Rayleigh, J.W./ Strutt, T., "*On James Bernoulli's theorem in probabilities*" in: *Philos. Mag.*, 47 (5), **1899**, 246
- [Rayleigh 1910] Rayleigh, D.W., "*The incidence of light upon a transparent sphere of dimensions comparable with the wavelength*" in: *Proc. R. Soc.*, 84, **1910**, 25-46
- [Reimann 2000] Reimann, S., "*Hydroxyethylstärke-Speicherung in der Haut unter besonderer Berücksichtigung des Hydroxyethylstärke-assoziierten Juckreizes*" in: *Dtsch. med. Wschr.*, 125, **2000**, 280-285
- [Reschiglian 2000] Reschiglian, P./ Melucci, D./ Zattoni, A./ Mallo, L., "*Working without Accumulation Membran in Flow Field-Flow Fractionation*" in: *Anal. Chem.*, 72, **2000**, 5945-5954
- [Roessner 1994] Roessner, D./ Kulicke, W.-M., "*On-Line coupling of flow field-flow fractionation and multi-angle laser light scattering*" in: *Journal of Chromatography A*, 687, **1994**, 249-258
- [Roger 2001] Roger, P./ Baud, B./ Colonna, P., "*Characterization of starch polysaccharides by flow field-flow fractionation-mutli-angle laser light scattering-differential refractometer index*" in: *Journal of Chromatography A*, 917, **2001**, 179-185
- [Römpp 1995] "*Römpp Chemie Lexikon, Version 2.00*", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**
- [Schauer 1993] Schauer, T./ Dulog, L., "*Feldflußfraktionierung*" in: *GIT Fachz. Lab.*, 9, **1993**, 739-745
- [Schure 2002] Schure, M.R./ Palkar, S.A., "*Accuracy Estimation of Multiangle Light Scattering Detectors Utilized for Polydisperse Particle Charaterization with Field-Flow Fractionation Techniques: A Simulation Study*" in: *Anal. Chem.*, 74, **2002**, 684-695

- [Sharland 1999] Sharland, C./ et al., "*Persistent Pruritus after Hydroxyethyl starch (HES) infusions in critically ill patients*" in: Crit. Care, 3, P150, **1999**, 75
- [Sirtl 1990] Sirtl, C./ Laubenthal, H./ Dieterisch, H.J./ Hügler, P./ Peter, K., Beitr. Anaesth. Intensivmed, 31, **1990**, 35
- [Smoluchowski 1908] Smoluchowski, M.v., "*Molekular-kinetische Theorie der Opaleszens von Gasen im Kritischen Zustand, sowie einiger verwandter Erscheinungen*" in: Ann. Phys., 25, **1908**, 205
- [Smoluchowski 1912] Smoluchowski, M.v., "*On Opalescence of Gases in the Critical State*" in: Phil. Mag., 23, **1912**, 165
- [Sommermeyer 1987] Sommermeyer, K./ Cech, F./ Schmidt, M./ Weidler, B., Krankenhauspharmazie, 8, **1987**, 271
- [Sommermeyer 1989] Sommermeyer, K., "*Hydroxyethylstärke - Eine aktuelle Übersicht*", Thieme Verlag, Stuttgart, **1989**
- [Stevens 1998] Stevens, M.J./ Plimpton, S.J., "*The effect of added salt on polyelectrolyte structure*" in: Eur. Phys. J. B, 2, **1998**, 341-345
- [Stroppe 1994] Stroppe, H., "*Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften*", Fachbuchverlag, Leipzig, **1994**
- [Suslov 2000] Suslov, S.A./ Roberts, A.J., "*Modeling of Sample Dynamics in Rectangular Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation Channels*" in: Anal. Chem., 72, **2000**, 4331-4345
- [Thang 2000] Thang, N.M./ Knoop, R./ Geckeis, H./ Kim, J.I./ Beck, H.P., "*Detection of Nanocolloids with Flow-Field Flow Fractionation and Laser-Induced Breakdown Detection*" in: Anal. Chem., 72, **2000**, 1

- [Thielking 1995] Thielking, H./ Roessner, D./ Kulicke, W.-M., "*On-Line Coupling of Flow Field-Flow Fractionation and Multi-Angle Laser Light Scattering for the Characterization of Polystyrene Particles*" in: Anal. Chem., 67, **1995**,
- [Thielking 1996] Thielking, H./ Kulicke, W.-M., "*On-Line Coupling of Flow Field-Flow Fractionation and Multiangle Laser Light Scattering for the Characterization of Macromolecules in Aqueous Solution As Illustrated by Sulfonated Polyst*" in: Anal. Chem., 68, **1996**, 1169-1173
- [Thielking 1996-1] Thielking, H./ Adolphi, U./ Kulicke, W.-M., "*Transverse fractionation coupled with light scattering*" in: Nachr. Chem. Tech. Lab., 44 (4), **1996**, 370
- [Thielking 1997] Thielking, H., *Querflußfraktionierung / Lichtstreuung*, Uni Hamburg, **1997**
- [Thielking 1998] Thielking, H./ Kulicke, W.-M., "*Determination of the Structural Parameters of Aqueous Polymer Solutions in the Molecular, Partially Aggregated Particulate States by Means of FFFF / MALLS*" in: J. Microcolumn Separations, 10 (1), **1998**, 51-56
- [Turquois 2000] Turquois, T./ Gloria, H., "*Determination of the Absolute Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distributions of Alginates Used as Ice Cream Stabilizers by Using Multiangle Laser Light Scattering*" in: J. Agric. Food Chem., 48, **2000**, 5455-5458
- [Ullmann 1985] Balsler, K./ Iseringhausen, M., "*Celluloseether*", **1985**
- [Ullmann 1985-01] Burkert, H./ Srna, C., "*Flockungsmittel*", **1985**
- [Vollmert 1979] Vollmert, B., "*Grundriß der Makromolekularen Chemie*", E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, **1979**

- [Wahlund 1987] Wahlund, K.-G./ Giddings, J.C., "*Properties of an Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation Channel Having One Permeable Wall*" in: *Anal. Chem.*, 59, **1987**, 1332-1339
- [Wahlund 1989] Wahlund, K.-G./ Litzen, A, "*Application of an asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation Channel to the Separation and Charaterization of Proteins, Plasmids, Plasmid Fragments, Polysaccharides and unicellular Algae*" in: *Journal of Chromatography*, 461, **1989**, 73-87
- [Warnken 2001] Warnken, U.H./ asskali, F./ Forster, H., "*Acetylstärke. Volumenersatz mit verbessertem Metabolismus?*" in: *Krankenhauspharmazie*, 23, **2001**, 113-118
- [Wintermantel 1992] Wintermantel, M./ Schmidt, M./ Becker, A./ Dorn, R./ Kühn, A./ Lösch, R., "*Structure determination of macromolecules with gel-permeation chromatography*" in: *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 40 (3), **1992**, 331
- [Wittgren 1996] Wittgren, B./ Wahlund, K.-G./ Derand, H./ Wesslen, B., "*Size Characterization of Charged Amphiphilic Copolymer in Solutions of Different Salts and Salt Concentrations Using Flow Field-Flow Fractionation*" in: *Langmuir*, 12, **1996**, 5999-6005
- [Wittgren 1996-01] Wittgren, B./ Wahlund, K.-G./ Derand, H./ Wesslen, B., "*Aggregation Behavior of an Amphiphilic Graft Copolymer in Aqueous Medium Studied by Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation*" in: *Macromolecules*, 29, **1996**, 268-276
- [Wittgren 1997] Wittgren, B./ Wahlund, K.-G., "*Fast molecular mass and size characterization of polysaccharides using asymmetrical flow field-flow fractionation- multiangle light scattering*" in: *J. Chrom. A*, 760, **1997**, 205-218

- [Wittgren 1998] Wittgren B./ Borgstrom, J./ Piculell, L./ Wahlund, K.-G., "*Conformational change and aggregation of k-carrageenan studied by flow field-flow fractionation and multiangle light scattering*" in: Biopolymers, 45, **1998**, 85-96
- [Wyatt 1988] Wyatt, P.J./ Jackson, C./ Wyatt, G.K., "*Absolute GPC determination of molecular weights and sizes from light scattering*" in: Am. Lab., 20 (5), **1988**, 88
- [Wyatt 1991] Wyatt, P.J., "*Absolute measurement with FFF and light scattering: particles*" in: Polym. Mat. Sci. Eng., 65, **1991**, 198
- [Wyatt 1993] Wyatt, P.J., "*Light scattering and the absolute characterization of macromolecules*" in: Analytica Chimica Acta, 272, **1993**, 1
- [Wyatt 1996] Roessner, D., Instruction Manual for the Flow Field-Flow Fractionation DAWN Laser Light Scattering, **1996**
- [Wyatt 1998] Wyatt, P.J., "*Submicrometer Particle Sizing by Multiangle Light Scattering following Fractionation*" in: Journal of Colloid and Interface Science, 197, **1998**, 9
- [Wyatt 1999] Wyatt Tech. Deutschland, Produktbroschüre DAWN EOS, 1999
- [Wyatt Technology 1999] *Unterlagen zum Userforum: "GPC-LS-Kopplung: Grundlagen und Praxis"*, **1999**
- [Yin 2000] Yin, F.H./ Sun, C.G./ Afacan, A./ Nandakumar, K./ Chuang, K.T., "*CFD Modeling of Mass-Transfer Processes in Randomly Packed Distillation Columns*" in: Ind. Eng. Chem. Res., 39, **2000**, 1369-1380
- [Zimm 1944] Zimm, B.H., "*Molecular Theory of the Scattering of Light in Fluids*" in: J. Chem. Phys., 13 (4), **1944**, 141-145

[Zimm 1948]

Zimm, B.H., "*The Scattering of Light and the Radial Distribution Function of High Polymer Solutions*" in: *Journal of Chemical Physics*, 16 (12), **1948**, 1093-1116

9 Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche
A_i	i-ter Virialkoeffizient
aFFFF	asymmetrische Fluss-Feldfluss-Fraktionierung
AS	Acetylstärke
BP	Betriebspunkt
c	Konzentration
c_0	Konzentration an der Akkumulationswand
d	Durchmesser
(dn/dc)	Brechungsindexinkrement
D	Diffusionskoeffizient
D_T	thermischer Diffusionskoeffizient
Dex	Dextran
DS	durchschnittlicher Substitutionsgrad
EA	Extraktionsagens
FD	Feed
FFF	Feldfluss-Fraktionierung (field-flow fractionation)
FFFF	Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung (flow field-flow-fractionation)
FM	Fällungsmittel
HES	Hydroxyethylstärke
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (high pressure liquid chromatography)
HPS	Hydroxypropylstärke
I	Intensität
I_0	Primärstrahlintensität
k	Boltzmann-Konstante
K	optische Konstante (Streulichtkonstante)
K_{SEC}	Verteilungskoeffizient
l	Schichtlage
L	Kanallänge
LALLS	Kleinwinkel-Laser-Lichtstreuung (Low-Angle Laser Light Scattering)
LM	Lösungsmittel
LS	Lichtstreuung bzw. Streulicht-
Lsg	Lösung
M	Molmasse
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
M_z	z-mittlere Molmasse
M_w/M_n	Polydispersität
MALLS	Vielwinkel-Laser-Lichtstreuung (Multi-Angle Laser Light Scattering)
MS	molarer Substitutionsgrad
n	Brechungsindex; oder Teilchenzahl
N	Teilchenanzahl
N_L	Loschmidt-Konstante
NMR	Kernresonanz (Nuclear magnetic resonanz)
p	Druck

P_g	Streuungsfunktion
ppm	parts per million
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
q	Streuvektor
r	Detektorabstand; oder geometrischer Radius
R	Retentionsverhältnis
R_G	Trägheitsradius
r_H	hydrodynamischer Radius
R_g	Streulichtintensität
RES	reticulo-endotheliales System
RI	Refraktometrie
SDS	Natriumdodecylsulfonat (sodium dodecylsulfonat)
SEC	Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatography)
SFFF	Sedimentations Feldfluss-Fraktionierung
sFFFF	symmetrische Fluss-Feldfluss-Fraktionierung
T	Temperatur
ThFFF	Thermische Feldfluss-Fraktionierung
t_R	Retentionszeit
t_0	Totzeit
u_x	Driftgeschwindigkeit
u_0	Geschwindigkeit an der Akkumulationswand
V	Volumen
V_0	Zwischenkornvolumen; oder Totvolumen
V_e	Elutionsvolumen
V_{inj}	Injektionsvolumen
V_P	Porenvolumen
V_R	Retentionsvolumen
V_S	Streuolumen
\dot{V}_{in}	Flussrate am Kanaleinlass
\dot{V}_{out}	Flussrate am Kanalauslass
\dot{V}_x	Querfluss
\dot{V}_z	Kanalfluss
v	Strömungsgeschwindigkeit
$\langle v(x) \rangle$	mittleren Geschwindigkeit des Lösungsmittels
\bar{v}	mittlerer Geschwindigkeit der Probenkomponente
w	Kanalhöhe
WR	Wiederfindungsrate
x	Abstand von der Akkumulationswand
x_i	partieller Substitutionsgrad an der Position i

Griechische Symbole

α	Polarisierbarkeit; oder axiale Stellung der anomeren Hydroxylgruppe an C-1
β	equatoriale Stellung der anomeren Hydroxylgruppe an C-1
η	Viskosität
$[\eta]$	Staudinger-Index

μ	elektrische Mobilität
ρ	Dichte
ϑ	Streuwinkel
λ	Wellenlänge
λ	Retentionsparameter
λ_0	Wellenlänge im Vakuum

Name Jonas Laudan

Geburtsdatum und Ort 04. Oktober 1971 in Hamburg

Staatsangehörigkeit deutsch

Familienstand ledig

Schulbildung

07/1992 Abitur an der Peter-Petersen-Schule, HH - Wellingsbüttel

Wehrdienst

04/93 – 03/94 Grundwehrdienst bei der Artillerie

Studium der Chemie

10/1992 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hamburg

05/1996 Diplomvorprüfung an der Universität Hamburg

11/2000 Diplomhauptprüfung an der Universität Hamburg

Diplomarbeit bei Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg, Thema: „Änderung der Entwässerungseffektivität einer geflockten Hafenschlicksuspension mit dem mechanischen Energieeintrag“

12/2000 – 03/2003 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke

Berufstätigkeit

12/2000 – 03/2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg