

**Bestimmung von Molmassen, Teilchengrößen und deren
Verteilungen an hydrophob und hydrophil modifizierten
Cellulosederivaten**

DISSERTATION

Zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Jörn Beister
aus Hamburg

Hamburg 2001

Gutachter der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke
2. Prof. Dr. H.-R. Kricheldorf

Meiner Mutter

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1999 bis Mai 2001 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke angefertigt.

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

Herrn Prof. Dr. H.-R. Kricheldorf danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. H. Thielking, Wolff Walsrode AG, gilt mein Dank für die Überlassung der Methylhydroxyethylcellulosen und die informativen Gespräche.

Herrn Dr. J. Adrian, BASF AG, danke ich für die Bereitstellung zahlreicher wasserlöslicher Polymerstandards.

Herrn B. Reinmüller, DIN e.V., gilt mein Dank für die Möglichkeit zur Teilnahme am Ringversuch „Größenausschlußchromatographie mit Wasser als Elutionsmittel“.

Allen Arbeitskreismitgliedern möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die zahlreichen Diskussionen danken. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Oelmeyer, Frau Dr. Schittenhelm und Frau Gosch für die nette gemeinsame Zeit.

Abschließend möchte ich mich ganz herzlich bei Nicole und meiner gesamten Familie bedanken, die mir während des Studiums zur Seite standen.

Publikationen

Veröffentlichungen

C. Gosch, J. Beister, W.-M. Kulicke:
„Bestimmung der Molmasse und Teilchengröße sowie deren absolute Verteilung von Polysacchariden mit Hilfe gekoppelter Analysenmethoden“
Nachwachsende Rohstoffe für die Chemie 7. Symposium 2001, Bd. 18, S.575 – 579
(2001), ISBN-Nr. 3-7843-3126-2

P. Pfefferkorn, J. Beister, W.-M. Kulicke:
„Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Methylhydroxyethylcellulosen“ *Cellulose, eingereicht*

Posterbeiträge

D. Heins, J. Beister, S. Lange, W.-M. Kulicke:
„Determination of the solution structure of β -glucan derivatives“
Wyatt Technology Users' Forum 1999, 29. – 30. April 1999, Berlin

J. Beister, D. Heins, N. Schittenhelm, W.-M. Kulicke:
„Molekulare Charakterisierung von Cellulosederivaten“
DFG-Berichtskolloquium des Schwerpunktprogramms „Cellulose- und Cellulose-
derivate – molekulares und supramolekulares Strukturdesign“, 16. - 18. Januar 2000,
Bad Herrenalb

J. Beister, C. Gosch, W.-M. Kulicke:
„Synthese und Charakterisierung von Polysaccharid-Derivaten“
23. Hamburger Makromolekulares Symposium, 25. – 26. September 2000, Hamburg

Vorträge

J. Beister, C. Gosch, W.-M. Kulicke:
„Use of combined techniques SEC/MALLS/DRI and FFFF/MALLS/DRI to
characterize watersoluble polysaccharides and polyelectrolytes“
Poly Millennial 2000, Hilton Waikoloa Villages, Waikoloa Hawaii, December 9-13
2000, ACS, POLY International Polymer Symposium Committee

W.-M. Kulicke, C. Gosch, J. Beister:
„Molmassen- und Teilchengrößenverteilung von wasserlöslichen Polymeren mittels
SEC und symmetrischer / asymmetrischer F^4 (Flow Field-Flow Fractionation)“
Dechema Diskussionstagung Neue Methoden der Polymeranalytik, 2. April 2001,
Mainz

Zusammenfassung

Die hier vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung von wasserlöslichen Cellulosederivaten, einer bedeutenden Gruppe der nachwachsenden Rohstoffe. Diese gewinnen zunehmend an technischer Bedeutung, was nicht allein auf ihrer natürlichen Abbaubarkeit beruht, sondern auch auf der nahezu unerschöpflichen Verfügbarkeit im Vergleich zu fossilen Rohstoffen.

Je nach technischem Einsatz können durch eine chemische Umsetzung hydrophile und hydrophobe Gruppen in das Cellulosemolekül eingebaut werden. In Abhängigkeit vom Ausmaß dieser Derivatisierung, ausgedrückt durch die durchschnittlichen und molaren Substitutionsgrade (DS, MS), kann ihr Anwendungsbereich variieren. Des Weiteren werden die Eigenschaften von Makromolekülen in erheblichem Maße durch die Molmasse und Teilchengröße, sowie deren Verteilungen bestimmt. Zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen molekularen Parametern und der Wirkung eines Polymeren hat sich die Aufstellung sogenannter Struktur-Eigenschafts-Beziehungen etabliert. Als wichtigste seien hier die R_G -M- und $[\eta]$ -M-Beziehung genannt, die einen Zusammenhang zwischen dem Trägheitsradius R_G bzw. dem Staudingerindex $[\eta]$ und der Molmasse M des Makromoleküls herstellen. Zur Bestimmung dieser Parameter wurden in dieser Arbeit u.a. die Größenausschlußchromatographie (SEC), asymmetrische Fluß Feld-Fluß Fraktionierung (aF^4) und Vielwinkel-Lichtstreuung (MALLS) eingesetzt.

Ein Bestreben bei der Untersuchung von Cellulosederivaten ist es, die komplette Probe in molekular-disperser Form der Bestimmungsmethode zugänglich zu machen. Hier zeigt sich eine besondere Schwierigkeit von zur Aggregation und Assoziation neigenden Makromolekülen wie der Cellulose. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) hat aufgrund der beschriebenen Problematik das Schwerpunktprogramm „Cellulose- und Cellulosederivate – molekulares und supramolekulares Strukturdesign“ aufgelegt.

Im Rahmen eines Ringversuches des Deutschen Instituts für Normung (DIN) wurden für drei wasserlösliche Standardpolymere die Molmasse und Molmassenverteilung mittels relativer Größenausschlußchromatographie (SEC/DRI) unter Verwendung von Pullulanstandards bestimmt. Es ergaben sich für Dextran eine gewichtsmittlere Molmasse M_w von 56.800 g/mol, für Natriumpolyacrylat 246.000 g/mol und für Polyasparaginsäure ein Wert von 46.100 g/mol. Zur Verifizierung dieser Relativmessungen wurden die Polymere zusätzlich per statischer Lichtstreuung (SEC/MALLS/DRI) untersucht, die eine Absolutmethode darstellt.

Hierbei wurden große Abweichungen zu den vorher erhaltenen Ergebnissen bestimmt. Diese lagen zwischen 18 % für das ungeladene Dextran (67.000 g/mol) und ca. 100 % für die Polyelektrolyte Polyasparaginsäure (21.500 g/mol) und Natriumpolyacrylat (130.000 g/mol). Die Messungen des Ringversuches verdeutlichen, daß die Meßergebnisse von vielen Parametern abhängen können. Aus diesem Grund wurde der Einfluß der experimentellen Bedingungen am Beispiel einer homogenen Probenreihe untersucht. Hierzu wurde ein technisch verwendeter Satz von Methylhydroxyethylcellulosen (MHEC) eingesetzt, dessen Molmassen den industriell möglichen Synthesebereich von 20.000 bis 800.000 g/mol voll abdecken.

In umfangreichen Voruntersuchungen wurde u.a. mittels quantitativer ^{13}C -NMR-Spektroskopie (*IGATED*-Verfahren) der durchschnittliche Substitutionsgrad an Methylgruppen zu $\text{DS} = 1,3$ und der molare Substitutionsgrad an Hydroxyethylgruppen zu $\text{MS} = 0,46$ bestimmt. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Herstellerangaben ($\text{DS} = 1,7$ und $\text{MS} = 0,36$).

Das zur Auswertung von Streulichtmessungen notwendige Brechungsindexinkrement dn/dc der Methylhydroxyethylcellulosen wurde unabhängig von der Molmasse zu $0,135 \text{ cm}^3/\text{g}$ (ohne Dialyse) bzw. $0,127 \text{ cm}^3/\text{g}$ (mit Dialyse) bestimmt. Zusätzlich wurde für die Auswertung des *Nachsalz*-Verfahrens ein dn/dc von $0,131 \text{ cm}^3/\text{g}$ ermittelt.

Um den Einfluß der Trennmatrix auf die Bestimmung der Molmassen, Teilchengrößen und deren Verteilung zu bestimmen, wurden die MHEC-Proben unter identischen Bedingungen auf drei verschiedenen Chromatographie-Säulensätzen (PL-aquagel-OH, Suprema und TSK-Gel) untersucht. Dabei zeigte sich, daß die PL-Säulen für die Hälfte der Proben zu einer Überlagerung der Elutionssignale mit dem Salzpeak (Kennzeichen der totalen Permeation) führten. Sie wurden daher nicht für die weiteren Untersuchungen eingesetzt. Ähnliches galt für die Suprema-Säulen, auf denen eine geringere Fraktionierung als auf den TSK-Gel-Säulen erreicht wurde. Alle weiteren Messungen wurden daher mit den TSK-Säulen durchgeführt.

Besonders groß ist der Einfluß der Auswertemethode auf die Bestimmung der molekularen Parameter. So ergaben sich per relativer Auswertung der mit einem Konzentrationsdetektor gekoppelten Größenausschlußchromatographie (SEC/DRI), bei einer Pullulan-Kalibrierung Ergebnisse, die für die MHEC-Proben teilweise um den Faktor 10 höher lagen als die absoluten Messungen unter Einbeziehung der Lichtstreuung. Beispielsweise wurden für die MHEC 3000 Mittelwerte zwischen 621.000 g/mol und 720.000 g/mol (Absolutmethode) im Gegensatz zu 2.580.000 g/mol bis 13.878.000 g/mol (Relativmethode) gemessen. Auch die Anwendung einer variierten Relativauswertung (eingeschränkter Auswertebereich) lieferte

ähnlich hohe Ergebnisse. Dieses spiegelte sich auch in den daraus aufgestellten $[\eta]$ -M-Beziehungen wieder, die deutliche Schwankungen bezüglich des Aufweitungsparameters a zeigten. Für die Absolutmethode lag der Parameter je nach Säulensatz zwischen 0,88 und 0,94 (7 % Schwankung), bei den Relativmethoden zwischen $a = 0,54$ bis 0,80 (40 % Schwankung). In vier Meßreihen wurde der Einfluß des Proben-Löseverfahrens (*Standard*-, *Nachsalz*-, *Autoklav*- und *Heißwasser*-Verfahren) auf die Bestimmungsgrößen untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die *Nachsalz*- und *Heißwasser*-Verfahren zu etwas niedrigeren Molmassen im Vergleich zum *Standard*-Verfahren führten. Für eine enzymatisch degradierte Probe konnte im *Nachsalz*-Verfahren abweichend dazu eine hochmolekulare Flanke und damit eine höhere Molmasse ermittelt werden. Im Gegensatz dazu erwies sich die *Autoklav*-Methode als ungeeignet zur Probenvorbereitung, da sie einen starken Molmassenabbau bewirkt (Probe MHEC 3000 *Autoklav*: 401.000 g/mol; *Standard*: 749.000 g/mol).

Die Injektionskonzentrationen der Cellulosederivate wurden in Abhängigkeit von der Molmasse in Bereichen von $2,5 \cdot 10^{-4}$ bis $4,5 \cdot 10^{-3}$ g/ml variiert. Dabei ergab sich für die hochmolekulare MHEC 3000 ein Viskositätseffekt mit Molmassen zwischen 697.000 und 728.000 g/mol, während für niedermolekulare Proben geringfügigere Abweichungen der Molmassenmittelwerte bestimmt wurden.

Aufgrund des zur Herstellung der Molmassenreihe eingesetzten oxidativen Abbauprozesses wurden Carboxylgruppen in die Cellulosederivate eingebaut. Eine Abschätzung der Anzahl der ladungstragenden Gruppen über den pH-Wert einer 2%igen-Probenlösung ergab zwischen einer Ladung pro 160 Anhydroglucoseeinheiten (MHEC 3005 und 3006) und einer Ladung pro 200.000 Anhydroglucoseeinheiten (MHEC 3000).

Aufgrund dieses geringen Polyelektrolytcharakters wurde der Einfluß der Elektrolytkonzentration des Lösungsmittels in einem Bereich von 0,01 m NaNO_3 bis 0,3 m NaNO_3 an allen Proben untersucht. Für die geringste Elektrolytkonzentration (0,01 m) konnten dabei höhere Molmassen als bei 0,1 und 0,3 m NaNO_3 bestimmt werden. Diese Abweichungen sind auf ein besseres Löseverhalten der hochmolekularen Probenbestandteile zurückzuführen.

Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen werden durch die Variation der Löseverfahren, Proben- und Elektrolytkonzentration nur geringfügig beeinflusst. Abweichend davon findet sich eine starke Abhängigkeit vom gewählten Degradationsverfahren. So führte der aufgrund seines hohen energetischen Aufwandes nur im wissenschaftlichen Maßstab wichtige Ultraschallabbau (einheitliche Degradation) zu abweichenden Ergebnissen im Vergleich zum oxidativen Abbau, der eine uneinheitliche Degradation der Proben (Multimodalität) bewirkt:

Degradationsmethode	R_G -M-Beziehung	$[\eta]$ -M-Beziehung
Ultraschall	$R_G = 4,50 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,56}$	$[\eta] = 2,40 \cdot 10^{-1} \cdot M^{0,68}$
Oxidation	$R_G = 8,35 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,51}$	$[\eta] = 2,04 \cdot 10^0 \cdot M^{0,53}$

Eine vergleichende Untersuchung der Methylhydroxyethylcellulosen mit der asymmetrischen Fluß Feld-Fluß Fraktionierung gekoppelt mit einem Streulicht- und Konzentrationsdetektor (aF⁴/MALLS/DRI) zeigte im Vergleich zur Größenausschlußchromatographie (SEC/MALLS/DRI) höhere Molmassen (MHEC 3002 aF⁴: 430.000 g/mol; SEC: 318.000 g/mol). Dieses ist auf die geringere Beanspruchung der Proben auf der aF⁴ (keine stationäre Phase) zurückzuführen.

Die aus den vorangegangenen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse wurden exemplarisch an einer Reihe von fünf hydrophob-modifizierten Hydroxyethylcellulosen (hmHEC 1 bis 5), die als Assoziativverdicker eingesetzt werden, angewendet. Aufgrund des zunehmenden technischen Interesses an Assoziativverdickern ist ihre Charakterisierung von besonderer Bedeutung. Drei der untersuchten hmHEC-Proben zeigten bei rheologischen Messungen ein schergeschwindigkeitsabhängiges, dilatantes Verhalten (hmHEC 1 bis 3). Um eine Korrelation dieser Ergebnisse mit der Molmasse und Teilchengröße zu ermöglichen, wurden die Cellulosederivate mit der gekoppelten SEC/MALLS/DRI-Anlage untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die hmHEC 1 bis 3 monomodale Verläufe des Streulicht- und Konzentrationssignals zeigen. Ihre Molmassen liegen im Bereich von 1.000.000 g/mol und die Trägheitsradien zwischen 90 und 100 nm. Die zweite Gruppe (hmHEC 4 und 5), die kein dilatantes Verhalten aufweist, zeigt multimodale Elutionsdiagramme für beide Detektorsignale. Es handelte sich bei ihnen um Gemische von niedermolekularer hmHEC mit geringen hochmolekularen Anteilen (< 5 %). Die gewichtsmittleren Molmassen der hmHEC 4 und 5 lagen bei ca. 240.000 g/mol, die Trägheitsradien unterhalb von 50 nm.

Summary

This work is concerned with the characterization of water-soluble cellulose derivatives, an important group of renewable raw materials. They are becoming increasingly important, a fact that is not solely due to their natural degradability but also to their almost inexhaustible availability in comparison with fossil raw materials.

Depending on the technical application, chemical reaction can be used to incorporate hydrophilic and hydrophobic groups into the cellulose molecule. The extent of this derivatization, as expressed by the average and molar degrees of substitution (DS, MS), can also determine the range of applications. In addition, the properties of macromolecules are determined to a considerable extent by the molar mass and particles size, as well as the distribution of these two parameters. The preparation of so-called structure-property relationships has become an established method for describing the relationship between molecular parameters and the effect of a polymer. The R_G -M and $[\eta]$ -M relationships may be mentioned here as the most important of these and they create a link between the radius of gyration, R_G , the Staudinger Index, $[\eta]$, and the molar mass, M, of the macromolecule. Among the methods used to determine these parameters in this work are size-exclusion chromatography (SEC), asymmetric flow field-flow fractionation (aF⁴) and multi-angle laser-light scattering (MALLS).

One aim during the investigation of cellulose derivatives is to make the complete sample accessible to the method of determination in a molecularly disperse form. One particular difficulty is seen here with macromolecules such as cellulose that have a tendency towards aggregation and association. In view of the problems described, the German Research Association (DFG) has established a programme focusing on “Cellulose and cellulose derivatives – molecular and supramolecular structural design”.

As part of a round-robin experiment from the Deutsches Institut für Normung (DIN) [German Institute for Standardization], the molar mass and molar mass distribution were determined for three water-soluble standard polymers by means of size-exclusion chromatography (SEC/DRI) and using pullulan standards. This resulted in a weight-average molar mass, M_w , of 56,800 g/mol for dextran, 246,000 g/mol for sodium polyacrylate and a value of 46,100 g/mol for polyaspartic acid. To verify these relative measurements, the polymers were also investigated by static light-scattering (SEC/MALLS/DRI), which represents an absolute method. Substantial deviations from the previously obtained results were obtained here. These

lay between 18 % for the uncharged dextran (67,000 g/mol) and approx. 100 % for the polyelectrolyte polyaspartic acid (21,500 g/mol) and sodium polyacrylate (130,000 g/mol).

The measurements from the round-robin experiment clearly show that the measuring results may depend on a number of parameters. For this reason the influence of the experimental conditions was investigated using a homogeneous series of samples as an example. For this purpose a set of methylhydroxycelluloses (MHEC) from technical applications was employed, with molar masses fully covering the industrially possible synthesis range from 20,000 to 800,000 g/mol.

Extensive preliminary investigations employing methods such as quantitative ^{13}C NMR spectroscopy (*IGATED* method) yielded an average degree of substitution on the methyl groups of $\text{DS} = 1.3$ and a molar degree of substitution on the hydroxyethyl groups as $\text{MS} = 0.46$. The results show good agreement with the manufacturer's figures ($\text{DS} = 1.7$ und $\text{MS} = 0.36$).

The refractive index increment, dn/dc , of the methylhydroxycellulose needed to evaluate scattered light measurements was determined independently of the molar mass as $0.135 \text{ cm}^3/\text{g}$ (without dialysis) and $0.127 \text{ cm}^3/\text{g}$ (with dialysis). In addition a dn/dc of $0.131 \text{ cm}^3/\text{g}$ was determined for the evaluation of the *post-salting* method.

In order to ascertain the influence of the separation matrix on the determination of the molar masses, particle sizes and their distributions, the MHEC samples were investigated on three different sets of chromatography column (PL-aquagel-OH, Suprema and TSK gel). Here it was seen that the PL columns led to an overlap of the elution signals with the salt peak (indication of total permeation). Therefore they were not employed for further experiments. A similar phenomenon occurred with the Suprema columns, with which a lower degree of fractionation was achieved than with the TSK gel columns. All further measurements were therefore performed with the TSK columns.

The method of evaluation has a particularly large influence on the determination of molecular parameters. Consequently, a relative evaluation using a concentration detector coupled with size-exclusion chromatography (SEC/DRI) gave results for the MHEC samples during a pullulan calibration that were a factor of 10 higher than the absolute measurements incorporating light scattering. For example, means for the MHEC 3000 were determined between 621,000 g/mol and 720,000 g/mol (absolute method) compared with values ranging from 2,580,000 g/mol to 13,878,000 g/mol (relative method). Use of a varied relative evaluation (limited evaluation range) also yielded similarly high results. This was also reflected in the $[\eta]$ -M relationships established from this, which exhibited marked

fluctuations in the expansion parameter a . For the absolute methods the parameter lay between 0.88 and 0.94 (7 % fluctuation) depending on the column set, and in the relative methods between $a = 0.54$ to 0.80 (40 % fluctuation).

In four series of measurements the influence of the sample solution method (*standard*, *post-salting*, *autoclave* and *hot-water*) on the determined parameters was investigated. Here it was observed that the *post-salting* and *hot-water* methods led to somewhat lower molar masses than with the *standard* method. Discrepant behaviour was observed for an enzymatically degraded sample in the *post-salting* method, where a high-molar-mass flank and hence a higher molar mass were determined. In contrast to this, the autoclave methods proved to be unsuitable for sample preparation as it causes a high degree of molar mass degradation (sample MHEC 3000 *autoclave*: 401,000 g/mol; *standard*: 749,000 g/mol).

The injection concentration of the cellulose derivatives was varied as a function of the molar mass in ranges from 2.5×10^{-4} to 4.5×10^{-3} g/ml. Here a viscosity effect resulted for the high-molar-mass MHEC 3000 with molar masses between 697,000 and 728,000 g/mol whereas smaller deviations from the mean molar masses were determined for low-molar-mass samples.

Because of the oxidative degradation method used to prepare the molar mass range, carboxyl groups were incorporated into the cellulose derivatives. An estimation of the number of charge-carrying groups via the pH value of a 2 % sample solution gave results ranging between one charge per 160 anhydroglucose units (MHEC 3005 and 3006) and one charge per 200,000 anhydroglucose units (MHEC 3000).

Due to this low polyelectrolytic character the influence of the solvent electrolyte concentration of was investigated in a range from 0.01 m NaNO_3 to 0.3 m NaNO_3 for all samples. Here higher molar masses were determined for the lowest electrolyte concentration (0.01 m) than for 0.1 and 0.3 m NaNO_3 . These deviations can be attributed to a better dissolving behaviour of the high-molar-mass sample constituents.

The structure-property relationships are only slightly influenced by the variation in solution methods and sample and electrolyte concentration. In contrast to this, there is a strong dependence on the degradation method selected. Consequently, the important method of ultrasonic degradation (uniform degradation), which due to the high energy requirement can only be carried out on a scientific scale, led to deviating results compared with oxidative degradation, which causes uneven degradation of the samples (multimodality):

Degradation method	R_G -M relationship	$[\eta]$ -M relationship
ultrasonic	$R_G = 4.50 \times 10^{-2} \cdot M^{0.56}$	$[\eta] = 2.40 \times 10^{-1} \cdot M^{0.68}$
oxidation	$R_G = 8.35 \times 10^{-2} \cdot M^{0.51}$	$[\eta] = 2.04 \times 10^0 \cdot M^{0.53}$

A comparative investigation of the methylhydroxycelluloses with asymmetric flow field-flow fractionation (aF⁴/MALLS/DRI) exhibited higher molar masses compared with size-exclusion chromatography (SEC/MALLS/DRI) (MHEC 3002 aF⁴: 430,000 g/mol; SEC: 318,000 g/mol). This can be attributed to the lower strain on the samples during aF⁴ (no stationary phase).

As an example, the knowledge gained from the preceding investigations was applied to a series of five hydrophobically modified hydroxyethyl celluloses (hmHEC 1 to 5) used as associative thickeners. Because of the increasing technical interest in associative thickeners, characterization of these substances is of particular importance. In rheological measurements three of the hmHEC samples investigated exhibited shear-rate-dependent, dilatant behaviour (hmHEC 1 to 3). To enable correlation of these results with the molar mass and particle size, the cellulose derivatives were investigated with the conjugated SEC/MALLS/DRI system. Here it was established that samples hmHEC 1 to 3 display monomodal patterns for the light scattering and concentration signals. Their molar masses lie in the range from 1,000,000 g/mol and the radii of gyration between 90 and 100 nm. The second group (hmHEC 4 und 5), which does not display dilatant behaviour, shows multimodal elution graphs for both detector signals. These are mixtures of low-molar-mass hmHEC samples with high-molar-mass components (< 5 %). The weight-average molar mass of the hmHEC 4 and 5 were approximately 240,000 g/mol, the radii of gyration were below 50 nm.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Polysaccharide.....	4
3. Lösungsstrukturen von Polymeren.....	7
4. Bestimmung der Molmasse und Teilchengröße, sowie deren Verteilungen.....	11
4.1 Fraktionierungsmethoden.....	12
4.1.1 Größenausschlußchromatographie (SEC).....	13
4.1.2 Feld-Fluß Fraktionierung (FFF).....	17
4.1.3 Vergleich von Größenausschlußchromatographie und Feld-Fluß Fraktionierung.....	23
4.2 Relative Bestimmung der Molmasse und Molmassenverteilungen.....	27
4.3 Absolutbestimmung der Molmassen per statischer Lichtstreuung.....	32
4.4 Das Brechungsindexinkrement.....	39
4.5 Absolute Bestimmung der Molmasse und Teilchengröße, sowie deren Verteilung.....	41
5. Ergebnisse und Diskussion.....	44
5.1 Grenzen der relativen Größenausschlußchromatographie bei der Untersuchung wasserlöslicher Standardsubstanzen.....	44
5.2 Optimierung der Bestimmung von Molmasse, Teilchengröße und deren Verteilungen unter Variation der Meßbedingungen am Beispiel von Methylhydroxyethylcellulosen....	52
5.2.1 Voruntersuchungen / Charakterisierung der Proben.....	53
5.2.2 Einfluß der Auswahlmethode und Trennmatrix auf die Molmasse und deren Verteilung.....	73
5.2.2.1 Einfluß des Säulenmaterials.....	73
5.2.2.2 Einfluß des Auswerteverfahrens auf die Molmasse.....	86
5.2.2.3 Einfluß der Auswertung auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.....	93

5.2.3	Einfluß der Probenvorbereitung auf die Bestimmung der Molmasse und Molmassenverteilung.....	98
5.2.3.1	Einfluß der Löseverfahren.....	98
5.2.3.2	Variation der Probenkonzentration.....	108
5.2.3.3	Variation der Elektrolytkonzentration.....	112
5.2.3.4	Einfluß der variierten Parameter auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der MHEC-Proben.....	117
5.2.4	Erste Untersuchungen der Methylhydroxyethylcellulosen mittels FFF.....	123
5.2.5	Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse an MHEC-Proben.....	127
5.3	Untersuchungen von Assoziativverdickern auf Basis hydrophob-modifizierten Hydroxyethylcellulosen.....	128
5.3.1	Ziel der Untersuchungen an hmHEC.....	133
5.3.2	Ergebnisse der SEC/MALLS/DRI-Untersuchungen.....	138
6	Fazit und Ausblick.....	145
7	Anhang.....	147
7.1	Experimenteller Teil.....	147
7.1.1	Fehlerbetrachtung.....	147
7.1.2	Herstellung von Probenlösungen für die Streulichtuntersuchungen.....	148
7.1.3	NMR-Spektroskopie.....	149
7.1.4	Ultraschallabbau.....	149
7.1.5	Viskosimetrie.....	150
7.1.6	IR-Spektroskopie.....	150
7.1.7	Größenausschlußchromatographie.....	150
7.1.8	Lichtstreuung.....	152
7.1.9	Feld-Fluß Fraktionierung.....	152
7.1.10	Gleichgewichtsdialyse.....	153

Inhaltsverzeichnis

7.2 Sicherheitshinweise.....	154
7.3 Abkürzungen und Symbole.....	155
8 Literaturverzeichnis.....	157

1. Einleitung

Pflanzen stehen der Menschheit nicht nur als Nahrungsgrundlage, sondern auch als Rohstoffquelle seit mehreren Jahrtausenden zur Verfügung. Im Laufe der letzten Jahrhunderte gewannen allerdings fossile Rohstoffe wie Erdöl, Erdgas und Kohle eine größer werdende Bedeutung, da sie oft billiger und vielseitiger einsetzbar sind. Dieser Trend änderte sich erst in den vergangenen Jahren, in denen die Abhängigkeit der westlichen Industrienationen von importierten Energiequellen deutlich wurde (Ölkrise 1973). Nicht nur diese Abhängigkeit, sondern auch das Wissen um die Endlichkeit der fossilen Ressourcen verhalf den nachwachsenden Rohstoffen zu größerer Aufmerksamkeit. Der Begriff *nachwachsende Rohstoffe* wird erst seit weniger als 20 Jahren in Deutschland verwendet¹ und beschreibt „Stoffe, die aus lebender Materie stammen und vom Menschen zielgerichtet für Zwecke außerhalb des Nahrungs- und Futtermittelbereiches verwendet werden“².

Der hohe Kunststoffverbrauch und die hierdurch anfallenden Abfallmengen führten zur Verabschiedung des Kreislaufwirtschaftsgesetzes (1996), welches den Einsatz biologisch abbaubarer Werkstoffe in Deutschland beschleunigte. Hinzu kamen die Verpackungsverordnung (Mai 1998) und das als *Grüner Punkt* bezeichnete Recyclingsystem von Kunststoffen auf Basis fossiler Rohstoffe. Die Entsorgungskosten von ca. 3 DM/kg Kunststoff (DSD-Gebühren)³ machen die Vorteile kompostierbarer Werkstoffe deutlich.

Zur Zeit wird der Rohstoffverbrauch der chemischen Industrie in Deutschland allerdings nur zu circa 10 Prozent aus nachwachsenden Rohstoffen gedeckt⁴. Diese Rohstoffe stammen sowohl aus dem In- und Ausland⁵. Zum Einsatz im Chemiebereich kamen dabei 1992 folgende Mengen an erneuerbaren Rohstoffen⁶:

- 900.000 t Fette und Öle (Tenside, Kosmetika, chemisch-technische Produkte)
- 500.000 t Stärke (Klebstoff, Verpackung, Antibiotika)
- 250.000 t Cellulose (Cellulosefaser/-kunststoffe, Klebstoff, Zellstoff)
- 100.000 t Sonstige (Spezialitäten, Riechstoffe, Pharmazeutika)
- 50.000 t Zucker (biotechnologische Prozesse, Polyurethane)

¹ S. Mann (1998)

² Inaro

³ DSD: Duales System Deutschland

⁴ VCI (1998)

⁵ VCI (1999)

⁶ VCI (1997)

Die Deckung dieses Bedarfs stellt auch eine Herausforderung an die Landwirtschaft dar. So wurden 2000 in Deutschland erst auf 685.000 ha Anbaufläche nachwachsende Rohstoffe produziert. Dies entspricht nur circa 4 % der landwirtschaftlich genutzten Fläche¹, kann aber als Alternative zur Nahrungsmittelüberproduktion ausgeweitet werden. Die von staatlicher Seite angeordnete Flächenstilllegung (1999: 10% der genutzten Fläche) mit Ausgleichszahlungen erlaubt den dortigen Anbau von Industriepflanzen².

Durch den verantwortungsvollen Einsatz von Pflanzenzüchtungen, Biotechnologie und Gentechnik läßt sich der mögliche Anteil erneuerbarer Rohstoffe in industriellen Produkten optimieren⁸. Die Förderung dieser Forschung und Entwicklung ist seit 1993 das Ziel der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)³. Alle diese Entwicklungen sind im Sinne des „Sustainable Development“⁴ und der Agenda 21⁵ zu sehen. Ein weiteres Beispiel ist das Ziel in der EU, bis zum Jahre 2010 das Energieaufkommen aus erneuerbaren Energiequellen zu erhöhen (von 6 % bzw. 337 TeraWh 1995 auf 12 % bzw. 675 TeraWh 2010).⁶

Ein wichtiger Aspekt, der bei der Anwendung von nachwachsenden Rohstoffen zu berücksichtigen ist, ist die Vielfalt möglicher Strukturen. So kann beispielsweise Stärke aus Kartoffeln, Mais, Maniok u.a. Quellen erhalten werden. Ebenso gilt dies für das bedeutendste Biopolymer, die Cellulose (u.a. in Baumwolle, Holz und Hanf), von der jährlich in der Natur ca. $7,5 \cdot 10^{10}$ t (zum Vergleich: Weltjahresverbrauch aller nachwachsenden Rohstoffe $6 \cdot 10^9$ t⁷) gebildet werden.⁸

Je nach Herkunft der Biopolymere führt dies zu unterschiedlichen Eigenschaftsprofilen der Verbindungen. Die möglichen Anwendungsbereiche decken daher in der Regel ein sehr breites Spektrum ab. Für die Cellulose seien der Einsatz in Dispersionsfarben, Tapetenkleister, Nahrungsmitteln (fettreduzierte Speisen), Kosmetik (Zahnpasta) und Pharmazeutika (Tablettencoating) genannt. Da die native Cellulose aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen in wäßrigen Medien unlöslich ist, werden zahlreiche Derivate speziell für die gewünschten Anforderungen entwickelt. Zu den variablen Parametern gehören

¹ Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (2000)

² Internetseite der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (2001)

³ Die FNR e.V. ist Projektträger des Bundesministeriums für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL)

⁴ Ausdruck für das sogenannte Nachhaltigkeitskonzept. Insgesamt gibt es mehr als 50 Definitionen des Begriffs: „Nachhaltige Entwicklung ist die Entwicklung, die die Bedürfnisse der Gegenwart befriedigt, ohne zu riskieren, daß künftige Generationen ihre eigenen Bedürfnisse nicht mehr befriedigen können“ (Brundtland-Bericht „Our Common Future; Weltkommission für Umwelt und Entwicklung)

⁵ Bezeichnet das Kernstück der Umwelt- und Entwicklungskonferenz von Rio de Janeiro 1992.

⁶ EU-Weißbuch f. Erneuerbare Energie; 1 TeraWh = 1.000 GigaWh.

⁷ Eggersdorf, M. (1994)

⁸ Kirk-Othmer (1993)

Art, Ort und Anzahl des Substituenten, sowie der Polymerisationsgrad des Monomerbausteine (Anhydroglucoseeinheiten). Hierdurch werden u.a. die hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften der Derivate beeinflusst.

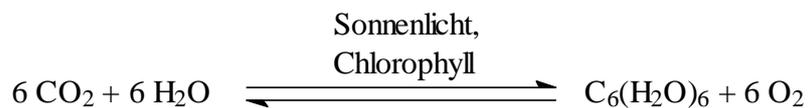
Um den technischen Einsatz der Biopolymere zu ermöglichen, ist eine exakte Einstellung des Eigenschaftsprofils notwendig. Für dessen Analytik bedient man sich aufwendiger Techniken (Größenausschlußchromatographie, Feld-Fluß Fraktionierung, Vielwinkellichtstreuung, NMR u.a.), die in der Lage sind, eine Korrelation zwischen chemischen Strukturparametern (u.a. Molmasse, Teilchengröße, Staudinger-Index, Substitutionsmuster) und den Eigenschaften der Polymere (verdickende Wirkung, Fließverhalten, Flockungseffektivität etc.) herzustellen.

Ein wesentliches Kriterium stellt dabei das Löseverhalten bzw. die Lösungsstruktur dar. Für die Analytik wird davon ausgegangen, daß die untersuchten Polymerproben in molekular dispers gelöster Form vorliegen und keine gegenseitigen Wechselwirkungen stattfinden. In der Praxis ist dies allerdings meist nicht gegeben, da bei weniger gut löslichen Makromolekülen deutliche Aggregat- und Assoziatanteile vorliegen können, die eine Bestimmung der molekularen Parameter erschweren oder ganz verhindern. Zum Schutz der analytischen Geräte werden die Probenlösungen so z.B. zuvor filtriert oder zentrifugiert, was bedeutet, daß nur der lösliche Probenanteil der Messung zugänglich gemacht wird. Aufgrund der Bedeutung der beschriebenen Problematik hat die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) das Schwerpunktprogramm „Cellulose- und Cellulosederivate – molekulares und supramolekulares Strukturdesign“ ins Leben gerufen.

Die Bestimmung der molekularen Parameter (z.B. Molmasse, Teilchengröße und deren Verteilungen) eines Makromoleküls hängt, unabhängig von der analytischen Methode, von sehr vielen Einflußgrößen ab. Daher war es das Ziel dieser Arbeit, den Einfluß der einzelnen Variablen auf die Meßergebnisse zu ermitteln und optimierte Bestimmungen durchzuführen. Hierfür wurde als erstes ein Satz Proben unter identischen Bedingungen mit Hilfe einer Relativ- (Größenausschlußchromatographie / Konzentrationsdetektor) und Absolutmethode (Größenausschlußchromatographie / Vielwinkelstreulichtdetektor / Konzentrationsdetektor) vermessen. Dabei zeigten sich deutliche Abweichungen der Ergebnisse. Um die Bestimmung zu optimieren, wurde im zweiten Teil ein technisch eingesetzter Satz von Celluloseethern, die sich nur in einem definierten Parameter (Molmasse) stark unterschieden, unter Variation der Meß- und Auswertemethoden untersucht. Die so ermittelten Kriterien wurden im dritten Teil der Arbeit exemplarisch bei der Untersuchung von fünf als Assoziativverdicker eingesetzten hydrophob-modifizierten Hydroxyethylcellulosen angewendet.

2. Polysaccharide

Polysaccharide ist der Sammelbegriff für makromolekulare Kohlenhydrate, deren Moleküle in vielen Fällen aus einem einfachen Baustein der allgemeinen Formel $C_n(H_2O)_n$ aufgebaut sind¹. Eine häufige Grundeinheit ist das Glucose-Molekül, welches in der Natur hauptsächlich durch Photosynthese gebildet wird:



Dabei wird Sonnenlicht vom Chlorophyll grüner Pflanzen absorbiert und die so gewonnene photochemische Energie zur Überführung von Kohlendioxid und Wasser in Sauerstoff und Glucose verwendet.²

Je nach Zusammensetzung eines Polysaccharids unterscheidet man Homopolysaccharide wie Dextran, Cellulose oder Stärke, die nur aus einem Saccharidbaustein bestehen und die vor allem in Pflanzengummen und Bindegewebe vorkommenden Heteropolysaccharide, wie Pektine, Mannane und Xylane, die sich aus mehreren unterschiedlichen Bausteinen zusammensetzen.

Außer nach der Zusammensetzung werden die Polysaccharide aufgrund ihrer Funktion in Reserve- (Stärke, Glykogen) und Gerüstpolysaccharide (Cellulose, Chitin) unterteilt. Die Reservepolysaccharide dienen als Energielieferanten. So ist z.B. die Stärke die Glucosespeicherform der meisten höheren Pflanzen und wird in Form kleiner wasserunlöslicher Körner (Granula) in den Chloroplasten abgelagert³. Gerüstpolysaccharide, wie die Cellulose, sorgen für die Stabilität von Pflanzen. Durch die Zusammenlagerung der Cellulosemoleküle zu Elementar- und Mikrofibrillen entsteht ein stabiles Polysaccharidgerüst^{4, 5}.

Die wichtigsten Polysaccharide stellen die Cellulose und Stärke dar. Das β -1,4-glykosidisch verknüpfte Cellulosemolekül ist sowohl, was die Menge als auch die Verarbeitung betrifft,

¹ Römpp Chemie-Lexikon

² K.P.C. Vollhardt (1990)

³ FH Gießen

⁴ Kirk-Othmer (1993)

⁵ Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W. (1998)

das bedeutendste Biomolekül. Durchschnittlich bildet ein Baum täglich circa 14 g Cellulose, was aneinandergereiht der 175-fachen Strecke zwischen Erde und Sonne ($2,6 \cdot 10^{10}$ km) entspricht¹. Das als Zellstoff bezeichnete technische Produkt enthält noch viele andere Bestandteile, die durch verschiedene Aufschlußverfahren² wie Steam Explosion, Steam Refining und Ammoniak Explosion (in der Erprobung³) abgetrennt wird.

Das zweite wichtige Polysaccharid, die Stärke besteht zu 20 – 30 % aus Amylose (α -1,4-verknüpfte Glucose) und zu 70 – 80 % aus Amylopektin (α -1,4 mit α -1,6-verzweigter Glucose). Je nach Quelle kommt es in sehr unterschiedlichem Gehalt in Kartoffeln, Mais, Reis und anderen Pflanzen vor. Mengenmäßig betrachtet ist die Stärke das wichtigste Nahrungsmittel des Menschen. Der Kohlenhydrat-Bedarf eines Erwachsenen (Schätzungsweise 500 g/Tag) wird zum Großteil durch Stärke abgedeckt⁴.

Von besonderer Bedeutung für die Struktur der Polysaccharide ist die Art der glykosidischen Bindung zwischen den Monomerbausteinen. Dabei spielt nicht nur die Position der Verknüpfung (1,3-, 1,4- oder 1,6-Bindung), sondern auch das diastereomere C₁-Atom eine Rolle. Dieses kann eine Verknüpfung in α - oder β -Form eingehen und damit die Vielfalt der Strukturen vergrößern. Eine Auswahl wichtiger Polysaccharide ist in Tabelle 2-1 zusammengestellt.

Tabelle 2-1: Zusammenstellung wichtiger Polysaccharide.

Polysaccharid	Verknüpfung	Struktur	Molmasse	Vorkommen
Amylopektin	α -1,4; α -1,6	verzweigt	$3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^9$	Stärkebestandteil
Amylose	α - 1,4	linear	$5 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6$	Stärkebestandteil
Cellulose	β -1,4	linear	$3 \cdot 10^4 - 1,5 \cdot 10^6$	Pflanzenzellwand
Chitin	β -1,4	linear	~ 400.000	Insekten
Dextran	α -1,6	verzweigt	$1,5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^7$	Bakterien
Glykogen	α -1,4; α -1,6	verzweigt	bis $1,6 \cdot 10^6$	Leber
Guar	β -1,4; α -1,6	verzweigt	$2,2 \cdot 10^5 - 2,2 \cdot 10^6$	Samenschleim
Pektin	α -1,4	linear	$1 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$	Pflanzen
Pullulan	α -1,4; α -1,6	linear	$1 \cdot 10^4 - 1,6 \cdot 10^6$	Pilz
Xanthan	β -1,4	linear	2 - $15 \cdot 10^6$	Bakterien

¹ Römpf

² Kirk-Othmer (1993)

³ T. Karstens (2000)

⁴ Römpf

Aufgrund der Vielzahl an Polysacchariden ergibt sich ein großer Bereich von technischen Anwendungen. Derivatisierungsreaktionen der nativen Polymere ermöglichen eine Anpassung, Optimierung und Erweiterung der möglichen Einsatzgebiete. Bei der wasserunlöslichen Cellulose resultiert aus der Derivatisierung beispielsweise ein Aufbrechen der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Die so erhaltenen Celluloseether und -ester sind je nach Grad und Ort der Substitution, sowie Art der eingeführten Gruppe(n) bereits kaltwasserlöslich und finden vielfältige technische Anwendungen (Tabelle 2-2).

Tabelle 2-2: Anwendungsbeispiele für Cellulosederivate^{1,2,3,4}.

Cellulosederivat	Technische Anwendung
Ethylcellulose	Tablettenbindemittel
Carboxymethylcellulose	Lebensmittelverdickung
Polyanionische Cellulosen	Bohrspülungen
Nitrocellulose	Lacke, Druckfarben, Sprengstoff
Hydroxyethylcellulose	Folien
Hydroxypropylcellulose	Stabilisator in Kosmetika
Methylhydroxyethylcellulose	Tapetenkleister
hm*-Hydroxyethylcellulose	Assoziativverdicker
Sulfoethylcellulose	Bestandteil von Symplexmembranen

*hm = hydrophob-modifiziert

Neben den aufgeführten Beispielen werden z.Z. sogenannte Aerogele auf Cellulosebasis hergestellt, deren Einsatzgebiete von der Luft- und Raumfahrt (thermischer Isolator: Hitzeschild) bis zur Verwendung als Lärmschutzmaterial (akustischer Isolator) reichen⁵.

¹ R. Dönges (1997)

² Wolff Walsrode

³ Dow Chemical

⁴ Römpf

⁵ C. Tan (2001)

3. Lösungsstrukturen von Polymeren

Die Lösungsstruktur eines Polymeren wird sowohl von der Substanz selbst, als auch von äußeren Bedingungen beeinflusst¹. Zu den polymerabhängigen Größen gehört die Anzahl der Monomere (Molmasse) und Art der Monomerverknüpfung (z.B. die glykosidische Bindung bei Polysacchariden), die Anzahl und Größe möglicher Substituenten, Verzweigungen, Ladungen, sowie intra- und intermolekulare Wechselwirkungen. Die wichtigste äußere Einflußgröße ist das Lösungsmittel. Zusätzlich spielt die Temperatur des Systems und Konzentration des Polymers eine Rolle. Mögliche Lösungszustände von Polymeren sind in Abbildung 3-1 aufgeführt. Als Aggregat wird dabei die irreversible Zusammenlagerung von Molekülen (Vernetzung), im Gegensatz zur reversiblen Form, der Assoziatbildung verstanden.

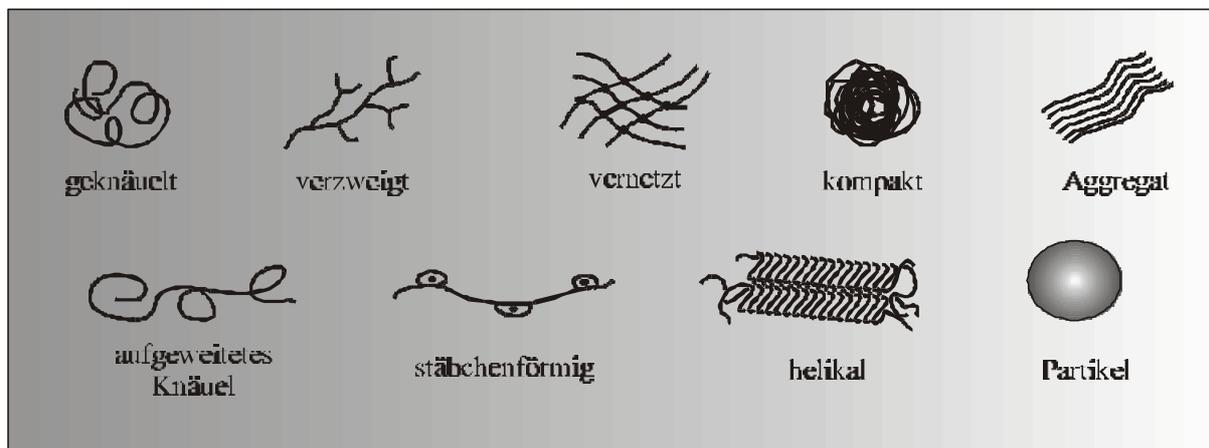


Abbildung 3-1: Darstellung verschiedener Lösungsstrukturen von Polymeren.

Soweit es sich bei den Proben nicht um Partikel handelt, ist es aufgrund der regellosen Knäuelstruktur schwierig, die Größe des Polymers exakt zu bestimmen. Die zur Beschreibung verwendeten Meßgrößen geben sonst lediglich den zeitlichen Mittelwert verschiedener Konformationen² gleicher potentieller Energie wieder. Die Gestalt eines Polymerknäuels wird u.a. über den Fadenendenabstand und den Trägheitsradius definiert.^{3,4}

Der Fadenendabstand oder End-zu-End-Abstand $\sqrt{h^2}$ gibt an, wie weit im zeitlichen Mittel der Anfang und das Ende einer makromolekularen Kette voneinander entfernt sind. Dieser ist

¹ B. Vollmert (1979)

² P.J. Flory (1975)

³ H.-G. Elias (1981)

⁴ Wyatt Technology (1994)

nur sinnvoll für Teilchen mit definiertem Anfang und Ende. Eine meßtechnisch besser zu ermittelnde Größe stellt der Trägheitsradius R_G (engl. *Radius of Gyration*) dar.

Er läßt sich für beliebige Teilchenformen angeben und ist in Gleichung 3-1 wie folgt definiert:

$$R_G = \left(\frac{\sum m_i r_{i2}}{\sum m_i} \right)^{1/2} \quad (\text{Gleichung 3-1})$$

Dabei gibt r_i den Abstand der Massenpunkte m_i vom Schwerpunkt des Polymers an. Im Theta-Zustand (d.h. keine Wechselwirkungskräfte zwischen Polymer und Lösungsmittel) gilt zwischen dem Trägheitsradius R_G und dem Fadenendenabstand $\sqrt{h^2}$ die Beziehung:

$$R_G^2 = \frac{1}{6} h^2 \quad (\text{Gleichung 3-2})$$

Der Trägheitsradius hängt über die sogenannte R_G -M-Beziehung, wie in Gleichung 3-3 beschrieben, von der Molmasse ab:

$$R_G = k_R \cdot M^\nu \quad (\text{Gleichung 3-3})$$

Sind die beiden Werte R_G und M bekannt, so kann über den Exponenten ν eine Aussage über die Lösungsstruktur des betreffenden Polymers gemacht werden. Die Größe des Exponenten hängt dabei von der Gestalt des Moleküls ab und liegt zwischen den zwei Extremen $\nu = 1$ (Stäbchen) und $\nu = 1/3$ (Vollkugel) (Abbildung 3-2). Eine vollständige R_G -M-Beziehung kann durch eine einzige SEC bzw. FFFF/MALLS/DRI-Messung erhalten werden (siehe Kap.4.3 und 4.4).

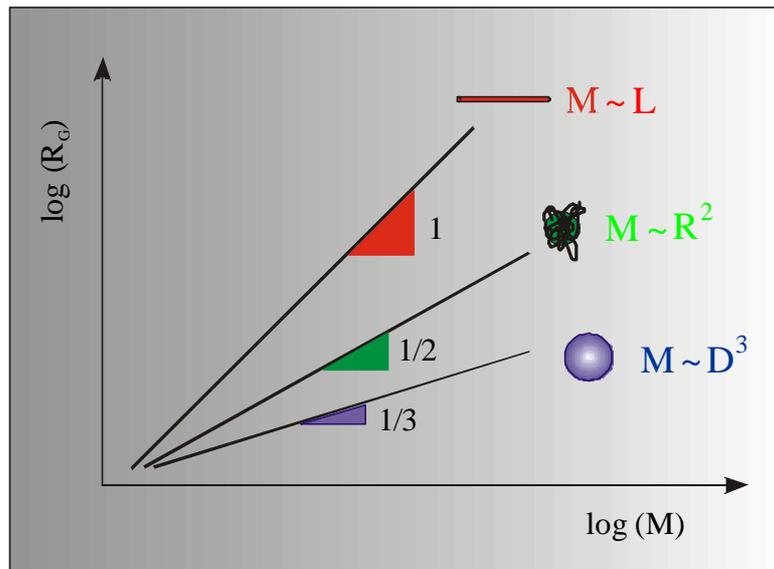


Abbildung 3-2: Darstellung der Molekülgestalt in Abhängigkeit vom Exponenten n der R_G - M -Beziehung.

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen charakteristischen Polymergrößen und der Lösungsstruktur stellt die Mark-Houwink-Beziehung (Gleichung 3-4) dar:

$$[\mathbf{h}] = k_h \cdot M^a . \quad (\text{Gleichung 3-4})$$

Hierbei wird der Staudinger-Index $[\eta]$ (ermittelt durch viskosimetrische Messungen; Kap. 5.2.1) und die Molmasse M miteinander verknüpft. Der Exponent a beschreibt die Aufweitung des Polymers und kann Werte zwischen 0 (kompakte Kugel) bis 2 (Stäbchen) annehmen. Bei bekannter R_G - M -Beziehung kann er über die Formel $a = 3 \cdot \nu - 1$ erhalten werden. Die Konstante k_η muß experimentell ermittelt werden.

Mit Hilfe der Theorie von Fox-Flory¹ lassen sich die R_G - M - und Mark-Houwink-Beziehung ineinander umrechnen (Gleichung 3-5):

$$k_R = \sqrt[3]{\frac{k_h}{\Phi}} \quad (\text{Gleichung 3-5})$$

¹P.J. Flory; T. G. Fox (1951)

mit $\Phi = \Phi_0 \cdot (1 - 2,63 \cdot e + 2,86 \cdot e^2)$ und $\epsilon = 2 \cdot v - 1$. Je nach Polymer wird für die Flory-Konstante Φ_0 ein Wert von $3,69 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ (für neutrale Polymere)¹ bzw. $2 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ (f. Polyelektrolyte)² eingesetzt.

Eine Übersicht der verschiedenen Aufweitungsparameter der R_G -M – und Mark-Houwink-Beziehung und der sich daraus ergebenden Molekülgeometrien ist in Tabelle 3-1 zusammengefaßt.

Tabelle 3-1: Aufweitungsparameter ausgewählter Lösungsstrukturen³.

Geometrie	v	a
kompakte Kugel	0.33	0
Polymerknäuel im Θ -Zustand	0.5	0.5
teilweise gestreckt	$0.5 < v < 0.66$	$0.5 < a < 1$
vollständig gestreckt	0.67	1
halbflexibles Stäbchen	$0.67 < v < 2$	$1 < a < 2$
Stäbchen	1	2

¹ H. Yamakawa (1971)

² P. Debye (1971)

³ W. Burchard (1984)

4. Bestimmung der Molmasse, Teilchengröße und deren Verteilungen

Makromoleküle bzw. Polymere unterscheiden sich von niedermolekularen Substanzen in erster Linie durch ihre Größe. Für die meisten Polymere ist eine exakte Angabe der Molmasse schwierig, da diese zumeist in Form eines Gemisches unterschiedlicher Molmassen und Trägheitsradien vorliegen. Dies beruht auf der Statistik der jeweiligen Bildungsreaktionen und ggf. den Abbaureaktionen während möglicher Derivatisierungsschritte. Nur bestimmte natürliche Polymere, wie z.B. die Proteine als Bausteine der DNS, liegen engverteilt mit exakten Molmassen vor. Abweichungen hiervon können aufgrund genetischer Defekte zu schweren Krankheiten führen. Da neben den Molmassen auch deren Verteilungen die Eigenschaften der Polymere beeinflussen, ist ihre Kenntnis von besonderer Bedeutung.

In Abbildung 4-1 sind Beispiele möglicher Verteilungen aufgeführt. Der Buchstabe **A** kennzeichnet dabei eine breitverteilte, asymmetrische Molmassenverteilung, wie sie für viele natürliche Polymere gefunden wird. Beispiel **B** steht für die oben beschriebene enge Verteilung.

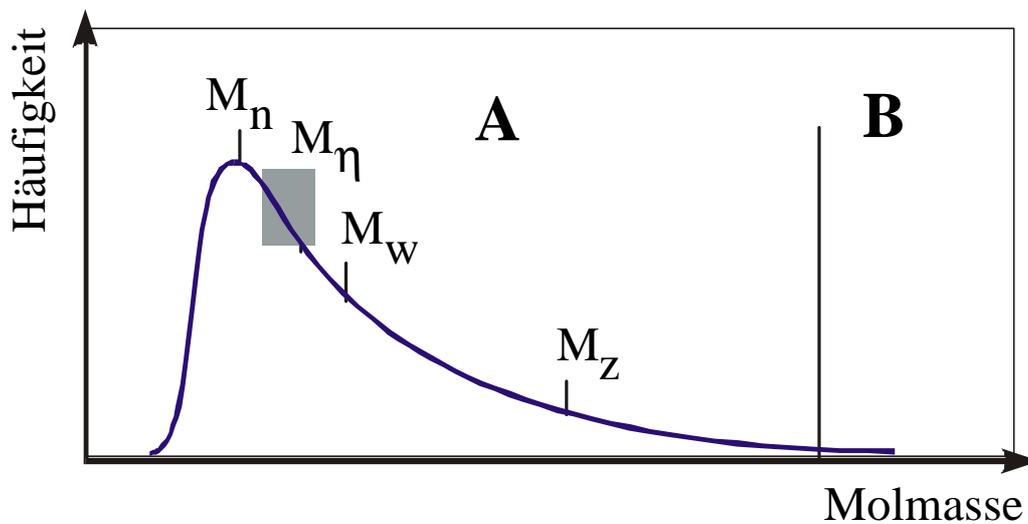


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der Molmassen für breite (A) und enge, monomodale (B) Verteilungsfunktionen.

Je nach Bestimmungsmethode ergeben sich verschiedene Molmassenmittelwerte (M_n = Zahlenmittel; M_η = Viskositätsmittel; M_w = Gewichtsmittel und M_z = Zentrifugenmittel). Die Verteilung **B** ist typisch für synthetische, niedermolekulare Substanzen und Proteine. Alle beschriebenen Molmassenmittelwerte fallen zusammen und ergeben im Idealfall einen einzigen Wert, ansonsten liegt ein genetischer Defekt vor, der schwere gesundheitliche Folgen hat.

Die Methoden zur Ermittlung der Molmassenmittelwerte können in zwei Gruppen eingeteilt werden: die Relativ- und Absolutmethoden. Eine Relativmethode beruht dabei auf der Messung einer physikalischen Eigenschaft, die nur indirekt von der Molmasse abhängt. Daher ist eine vorherige Kalibrierung mit Substanzen gleicher Lösungsstruktur erforderlich (Kap. 4.2). Zu diesen Methoden zählen die Viskosimetrie (Kap. 4.6), sowie die Größenausschlußchromatographie (Kap. 4.1.1).

Eine Absolutmethode ermöglicht im Gegensatz dazu die direkte Bestimmung der Molmasse ohne vorherige Kenntnis der chemischen oder physikalischen Struktur. Als wichtige Methoden seien hier die Lichtstreuung (Kap. 4.3), Ultrazentrifugation¹ und Membranosmometrie² genannt.

Um neben der Molmasse auch deren Verteilung bestimmen zu können, muß die Probe aufgetrennt werden. In dieser Arbeit wurden hierfür zwei verschiedene Fraktionierungsmethoden eingesetzt. Es handelte sich dabei um die Größenausschlußchromatographie (SEC) und die Fluß Feld-Fluß Fraktionierung (FFFF bzw. F⁴), die in den folgenden Abschnitten ausführlicher beschrieben werden.

4.1 Fraktionierungsmethoden

Eine Auftrennung der Polymerprobe in möglichst kleine Fraktionen ermöglicht es, neben der Molmasse auch deren Verteilung bestimmen zu können, sowie bei bestimmten Detektionsformen (Vielwinkel-Lichtstreuung, Kap. 4.3) zusätzlich den Trägheitsradius und dessen Verteilung³. Für die Fraktionierung des Stoffgemisches können dabei verschiedene seiner Eigenschaften ausgenutzt werden. So kann die Trennung z.B. über Sedimentation, Adsorption, Elektrophorese und andere erfolgen. Viele dieser Methoden lassen sich unter dem Begriff Chromatographie zusammenfassen. Dieser bezeichnet allgemein die Auftrennung eines Stoffgemisches durch physikalische Vorgänge. Hierzu gehört beispielsweise die Fraktionierung aufgrund der hydrodynamischen Größe der Probenbestandteile. Dieses Verfahren ist die Grundlage einer der am häufigsten eingesetzten Methode, der Größenausschlußchromatographie. Eine modernere Trennmethode ist die sogenannte Fluß Feld-Fluß Fraktionierung, die Substanzen aufgrund ihrer unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten trennt. Nachfolgend werden die Trennmechanismen und Einschränkungen der jeweiligen Fraktionierungsmethoden beschrieben. Im Anschluß daran werden am Ende des Kapitels 4.1 ihre Einsatzbereiche miteinander verglichen.

¹ W. Mächtle (1992)

² Römpp Chemie Lexikon

³ J. Klein; W.-M. Kulicke; J. Hollmann (1998)

4.1.1 Größenausschlußchromatographie (SEC)

Die Größenausschlußchromatographie¹ (engl. size exclusion chromatography, SEC) ist eine chromatographische Methode, die im Idealfall die Fraktionierung der Probe ausschließlich nach den hydrodynamischen Radien der einzelnen Moleküle ermöglicht. Die Grundlagen dieser Methode stammen aus den Arbeiten von Porath und Flodin². Sie erzeugten quervernetzte Dextran-Gele, mit denen die Trennung wäßriger Proteinlösungen möglich war. Moore³ erweiterte die Methode auf organische Lösungsmittel, indem er vernetzte Polystyrole zur Fraktionierung synthetischer Polymere einsetzte. Der ursprüngliche Begriff Gelpermeationschromatographie (GPC) geht auf die Verwendung von Gelen als Trennmateriale zurück. Heutzutage werden, je nach Lösungsmittel, für die Größenausschlußchromatographie verschiedene Begriffe wie Gelfiltration und Ausschlußchromatographie verwendet. Eine schematische Darstellung des Trennmechanismus der SEC findet sich in Abbildung 4.1.1-1.

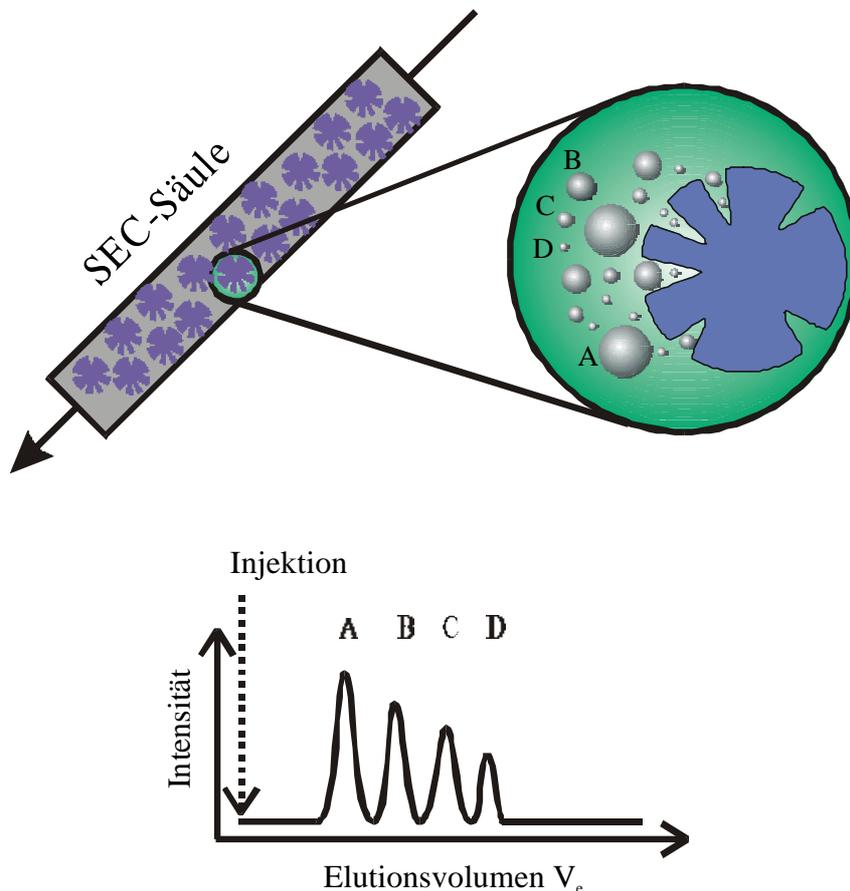


Abbildung 4.1.1-1: Darstellung des porösen Säulenfüllmaterials (oben) und Trennmechanismus der SEC (unten).

¹ T. Provder (1993)

² J. Porath, P. Flodin (1959)

³ J.C. Moore (1971)

Abbildung 4.1.1-1 zeigt vier Polymere (A bis D) unterschiedlicher Größe. Je nach hydrodynamischem Radius können kleinere Polymere (z.B. Teilchen D) tiefer in die Poren eindringen und damit zeitlich erst nach den größeren Probenbestandteilen (Teilchen A) eluieren. Dieses Verhalten ist im unteren Teil der Abbildung 4.1.1-1 anhand des Elutionsdiagramms sichtbar. Das effektiv wirksame Volumen eines Teilchens setzt sich dabei aus dem Volumen des Makromoleküls und der Solvathülle zusammen.

Die zur Trennung eingesetzten porösen Säulenfüllmaterialien wurden seit den Anfängen der SEC ständig verbessert. So verringerte sich beispielsweise deren Partikelgröße von anfangs 30 μm auf heute bis 3 – 5 μm ¹. Kleinere Partikel ermöglichen eine bessere Auflösung, d.h. eine bessere Trennung der Substanzgemische. Diesen Vorteilen steht aber ein Druckanstieg durch die größere Packungsdichte gegenüber, was zu einer höheren Belastung des Trennmaterials und anderer Systemkomponenten (Pumpen, Fittings) führt. Die Größen der Partikelporen liegen im Bereich von 0,003 – 0,4 μm . Je nach Lösungsmittel und Trennaufgabe (analytisch oder präparativ) kann das Säulenfüllmaterial variiert werden. Allgemein unterscheidet man folgende Gruppen:

1. Halbstarre Materialien:

- hochverzweigtes, quervernetztes Polystyrol für organische Lösungsmittel
- hydrophile Gele für wässrige Lösungsmittel (z.B. Polyglycerylmethacrylat, Polyacrylamid-Gel, etc.)

2. Silicabasierende Materialien:

- höhere mechanische Stabilität und größere Lösungsmittel-Anwendungsbereich
- Probleme mit Adsorption
- geringere Auswahl an Porositäten

3. Soft Polymer Gele:

- kein Einsatz in der Analytik (nicht druckstabil)
- präparative Säulen, z.B. Sephadex (Dextran etc.)

¹ S. Mori; H. G. Barth (1999)

Treten keine Wechselwirkungen zwischen Probe und Säulenmatrix auf, so kann das Retentionsvolumen V_R eines Teilchens mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten K_{SEC} ^{1,2,3,4,5,6,7} und den Säulenvolumina V_0 (Zwischenkornvolumen) und V_{Pore} (Porenvolumen) über die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$V_R = V_0 + K_{SEC} \cdot V_{Pore} \quad (\text{Gleichung 4-1})$$

Der Verteilungskoeffizient K_{SEC} , der das Verhältnis der mittleren Konzentration innerhalb und außerhalb der Poren beschreibt, hängt nur von Diffusionsprozessen und nicht von enthalpischen Effekten ab.

In der Praxis ist die Trennung mittels Größenausschlußchromatographie wesentlich komplexer. Abweichungen vom idealen Verhalten können z.B. durch die in Abbildung 4.1.1-2 dargestellten Wechselwirkungen der Probe mit dem Säulenfüllmaterial (Adsorption, Ionenausschluß und Degradation)^{8,9,10} oder Störungen, die auf die Proben selbst zurückzuführen sind (Aggregat- und Assoziatanteile), auftreten. Durch diese zusätzlichen Wechselwirkungen kann die Elutionsreihenfolge gestört werden. Im schlimmsten Fall verbleibt die Probe auf den Säulen, wodurch diese irreversibel beschädigt werden.

¹ E.F., Casassa (1971)

² J.C., Giddings; E. Kucera; C.P. Russel; M.N. Myers (1968)

³ T.C. Laurent; J. Killander (1964)

⁴ A.G. Ogston (1958)

⁵ M.E. van Kreveland; N. van den Hoed (1973)

⁶ E.F. Casassa (1972)

⁷ E.F. Casassa (1967)

⁸ Y. Kato, T. Matsuda, T. Hashimoto (1985)

⁹ W.W. Yau, J.J. Kirkland (1981)

¹⁰ W.-M. Kulicke, N. Böse (1984)

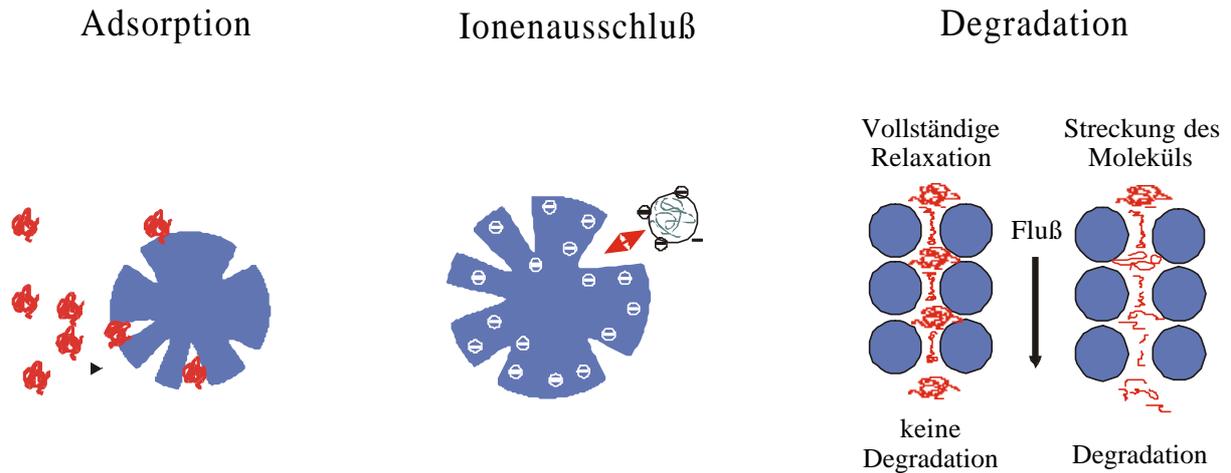


Abbildung 4.1.1-2: Schematische Darstellung der Einschränkungen der Größenausschlußchromatographie (Adsorption, Ionenausschluß und Degradation). Nicht dargestellt sind die Nachteile durch Aggregate, Assoziate und Größenausschluß.

Die Adsorption kann auftreten, wenn Probenbestandteile mit positiver Ladung durch das üblicherweise leicht negativ geladene Säulenfüllmaterial getrennt werden sollen und dessen Ladungen nicht durch einen niedermolekularen Elektrolyten abgesättigt worden sind. Das Phänomen des Ionenausschlusses beruht auf der Abstoßung gleichartiger Ladungen (negativ) von Probe und Säulenfüllmaterial. Dadurch wird das effektiv zur Verfügung stehende Porenvolumen scheinbar kleiner und verhindert die Fraktionierung von Molekülen, die unter idealen Bedingungen aufgrund ihrer Größe in die Poren diffundieren könnten. Zur Degradation einer Polymerprobe kann es kommen, wenn diese beim Durchströmen der Partikelfüllung der Streckung des Moleküle durch Relaxation nicht entgegenwirken kann. Treten Assoziate oder Aggregate in der Probe auf, so werden diese durch die Probenvorbereitung (Filtration oder Zentrifugation) abgetrennt, auf der Vorsäule zurückgehalten oder dort degradiert. Ihr Nachweis ist mit der Größenausschlußchromatographie im Vergleich zur Feld-Fluß Fraktionierung nicht möglich. Überschreiten die Moleküldimensionen die Porengröße des Säulenfüllmaterials, so eluiert die Probe ohne fraktioniert zu werden, man spricht in so einem Fall vom Größenausschluß.

4.1.2 Feld-Fluß Fraktionierung (FFF)

Die Feld-Fluß Fraktionierung (F³) ist der Oberbegriff für eine Familie von Trennmethode, die alle auf dem Prinzip der Trennung über ein senkrecht zu einem Kanalstrom angelegten Feld basieren¹⁻⁹. Die einzelnen Methoden unterscheiden sich dabei in der Art dieses Feldes. In Abbildung 4.1.2-1 sind einige der verschiedenen FFF-Methoden aufgeführt.

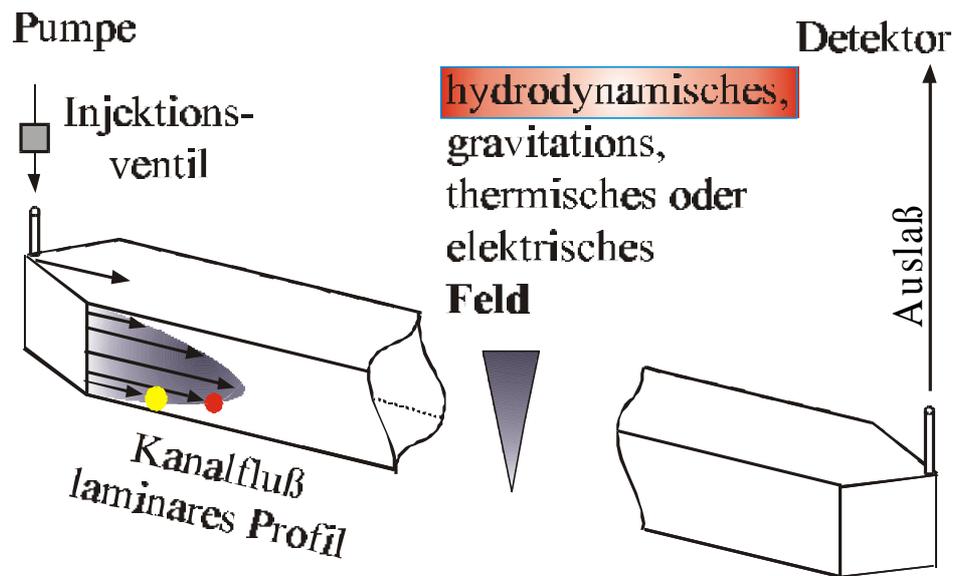


Abbildung 4.1.2-1: Schematische Darstellung und Zusammenfassung verschiedener FFF-Methoden.

Der Vorteil gegenüber anderen Fraktionierungstechniken liegt im großen Anwendungsbereich. So können Molmassen von 10^3 bis 10^{18} g/mol und Partikel von einigen Nanometern (~ 1 nm) bis zu einigen Mikrometern (~ 100 μ m) getrennt werden.¹⁰ Innerhalb der analytischen Methoden weist die FFF damit eines der größten Anwendungsspektren auf, wobei der Bereich der sehr großen Molmassen hervorzuheben ist.¹¹ Weiterhin ist interessant, daß die FFF im Gegensatz zur SEC ohne eine stationäre Phase auskommt. Hierdurch lassen

¹ J.C. Giddings (1966)

² J.J. Gunderson; J.C. Giddings (1989)

³ K.D. Caldwell (1988)

⁴ J.C. Giddings; K.A. Graff; K.D. Caldwell; M.N. Myers (1983)

⁵ J. Janca; K. Kleparnik; V. Jahnova; J. Chmelik (1984)

⁶ S.K. Ratanathanawongs; J.C. Giddings (1993)

⁷ M.E. Schimpf (1996)

⁸ J. Janca (1988)

⁹ J.C. Giddings (1991)

¹⁰ Postnova Analytics (2000)

¹¹ J. Janca (1988)

sich die Einschränkungen, wie sie für die Größenausschlußchromatographie in Abhängigkeit vom Säulenfüllmaterial bestehen, vermeiden, da Wechselwirkungen wie Adsorption und Degradation im Idealfall nicht auftreten. Die Kopplung der FFF-Familie mit einer Methode zur Bestimmung absoluter Molmassen erweiterte die Möglichkeiten dieser Technik^{1,2,3,4}. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Feld-Fluß Fraktionierungsmethoden und ihrer Einflußgrößen ist in Tabelle 4.1.2-1 dargestellt.

Tabelle 4.1.2-1: Zusammenfassung der verschiedenen FFF-Methoden und ihrer wichtigsten Einflußgrößen.

FFF-Methode	Angelegtes Feld	Einflußgrößen	Trennung nach
Fluß-FFF	Querfluss	D	hydrodyn.Radius Diff.koeff.
Sedimentations-FFF	Gravitation	D, $\Delta\rho$	effektiver Masse
Thermische-FFF	Temperaturgradient	D, D_T	Molmasse, chem. Zusammensetzung
Elektrische-FFF	Elektrisch	D, μ	Probenladung

D: Diffusionskoeffizient, $\Delta\rho$: Dichteunterschied, D_T : themischer Diffusionskoeffizient, μ : elektrische Mobilität.

Trennprinzip der Fluß FFF (F^4)

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Fluß Feld-Fluß Fraktionierung^{5,6,7} stellt die vielseitigste FFF-Methode dar. Die Hauptkomponente bildet der sogenannte Trennkanal (Abbildung 4.1.2-2). Er setzt sich aus folgenden Bestandteilen zusammen:

- Kanaldeckel, der je nach Lösungsmittel aus Metall oder einem Kunststoff besteht,
- Spacer, einem Abstandshalter über den die Höhe des Strömungskanals zwischen 100 und 500 μm variiert werden kann,

¹ P.J. Wyatt (1991)

² D. Roessner; W.-M. Kulicke (1994)

³ H. Thielking; D. Roessner; W.-M. Kulicke (1995)

⁴ H. Thielking; W.-M. Kulicke (1996)

⁵ H.-L. Lee; J.F.G. Reis; J. Dohner; E.N. Lightfoot (1974)

⁶ J.C. Giddings; F.J. Yang; M.N. Myers (1976)/1

⁷ J.C. Giddings; F.J. Yang; M.N. Myers (1976)/2

- Trennmembran von circa 30 cm Länge und 3 cm Breite und der
- Akkumulationswand, die die untere Begrenzung des Trennkanals darstellt.

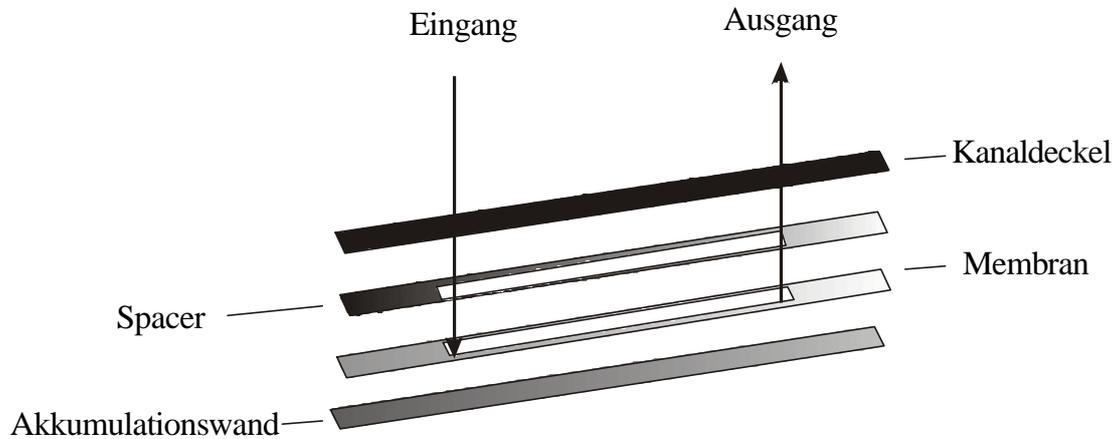


Abbildung 4.1.2-2: Schematischer Aufbau des FFF-Kanals.

Die Fluß Feld-Fluß Fraktionierung untergliedert sich noch in die zwei Varianten symmetrische und asymmetrische F⁴. Diese unterscheiden sich in der Form des Trennkanals und der Erzeugung des Querflusses. Für weiterführende Ausführungen hierzu sei auf die Literatur verwiesen^{1,2,3}.

Das Trennprinzip ist in Abbildung 4.1.2-3 dargestellt. Die injizierte Probe wird dabei zunächst durch den Injektionsstrom auf die Akkumulationswand gedrückt. Durch den folgenden sogenannten Fokussierungsmodus kommt es zu einer Konzentrierung der Probe in einem engen Bereich der Trennmembran. Nach dem Anlegen des Querflusses können die Teilchen in Abhängigkeit ihres Diffusionskoeffizienten gegen das Kraftfeld in Richtung Kanalmitte diffundieren. Für eine gleichmäßige Fraktionierung ist die Ausbildung eines parabolischen Geschwindigkeitsprofils des Trägerstroms notwendig. Dies bedeutet, daß der Trägerstrom, aufgebaut aus vielen Schichten unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit, seine höchste Geschwindigkeit in der Kanalmitte hat, während an den Wandschichten nahezu keine Strömung auftritt. Da die kleineren Teilchen die höchsten Diffusionskoeffizienten besitzen, können sie somit in Bereiche höherer Strömungsgeschwindigkeiten diffundieren als die großen Moleküle. Folglich eluieren diese kleinen Teilchen als erstes, gefolgt von den

¹ H.L. Lee; J.F.G. Reis; J. Dohner; E.N. Lightfoot (1974)

² K. G. Wahlund; J.C. Giddings (1987)

³ H. Cölfen; M. Antonietti (1999)

größeren Molekülen. Die Elutionsreihenfolge zeigt also den umgekehrten Verlauf der Größenausschlußchromatographie.

Für zu große Teilchen (Durchmesser $> 1 \mu\text{m}$) kann es zu Abweichungen vom oben beschriebenen idealen F^4 -Trennmechanismus (*normaler* Modus) kommen¹. Diese als *sterischer*^{2,3} und *steric-hyperlayer*^{4,5} Modus bezeichneten Erscheinungen führen für die sehr großen Teilchen zu einer Umkehr der Elutionsreihenfolge. Beim *sterischen* Modus werden alle Teilchen auf die Akkumulationswand gedrückt und ragen in Abhängigkeit ihrer Größe in Trägerstromschichten verschiedener Geschwindigkeit. Die großen Teilchen werden demnach schneller ausgetragen als die kleinen. Wegen der ebenfalls vorliegenden hydrodynamischen Auftriebskräfte liegen die Teilchen nicht direkt auf der Akkumulationswand, sondern etwas oberhalb. Diese hydrodynamischen Kräfte sind bei großen Teilchen stärker ausgeprägt als für kleine Proben. Der *sterische* Modus führt zusammen mit den Auftriebskräften zum sogenannten *steric-hyperlayer* Modus, der die Umkehrung der Elutionsreihenfolge noch verstärkt. Eine experimentelle Unterscheidung des *sterischen* und *steric-hyperlayer* Modus ist nicht möglich.

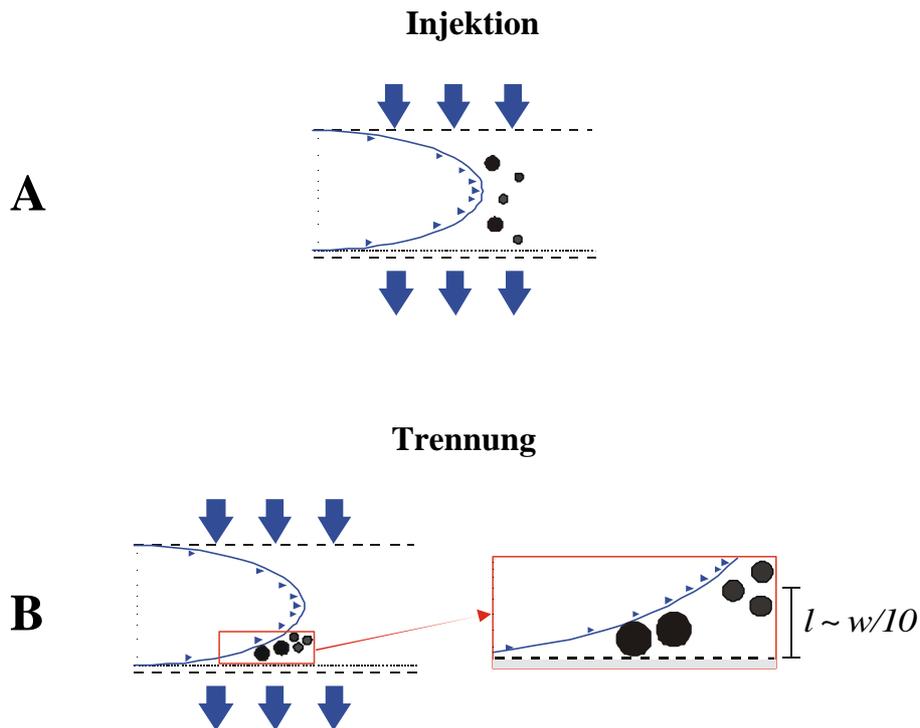


Abbildung 4.1.2-3: Trennprinzip der Fluß Feld-Fluß Fraktionierung nach dem normalen Modus. Injektion (A) und Trennung (B) sind schematisch dargestellt.

¹ M.N. Myers; J.C. Giddings (1982)

² J.C. Giddings (1978)

³ J.C. Giddings; M.N. Myers (1978)

⁴ J.C. Giddings (1983)

⁵ J.C. Giddings (1992)

Theoretische Grundlagen der Fluß Feld-Fluß Fraktionierung

Ausgehend von dem bereits beschriebenen praktischen Verlauf der Fluß Feld-Fluß Fraktionierung werden nachfolgend die wichtigsten mathematischen Zusammenhänge beschrieben¹.

Die Verweildauer der einzelnen Substanzen im Trennkanal wird durch das Retentionsverhältnis R (Gleichung 4-2) beschrieben:

$$R = \frac{\bar{v}}{\langle v(x) \rangle} = \frac{t_0}{t_R} = \frac{V_0}{V_R} \quad (\text{Gleichung 4-2})$$

mit \bar{v} (mittlere Probengeschwindigkeit), $\langle v(x) \rangle$ (mittlere Lösungsmittelgeschwindigkeit), t_0 (Totzeit), t_R (Retentionszeit), V_0 (Totvolumen) und V_R (Retentionsvolumen).

Die Geschwindigkeit $v(x)$ einer laminaren Schicht innerhalb des parabolischen Geschwindigkeitsprofils des Kanals ist abhängig vom Abstand x zur Akkumulationswand, der Viskosität η des Lösungsmittels und dem Druckabfall Δp entlang der Kanallänge L :

$$v(x) = \frac{\Delta p}{2 \cdot \eta \cdot L} \cdot x \cdot (w - x) \quad (\text{Gleichung 4-3})$$

mit der Kanalhöhe w . Durch eine Integration der Geschwindigkeit $v(x)$ über die Kanalhöhe w ergibt sich die mittlere Geschwindigkeit $\langle v(x) \rangle$.

Die Driftgeschwindigkeit u_x berücksichtigt den Querfluß \dot{V}_x bei der Bestimmung der Teilchengeschwindigkeit:

$$u_x = \frac{\dot{V}_x}{A} \quad (\text{Gleichung 4-4})$$

mit A = Kanalfläche.

¹ J.C. Giddings (1968)

Aufgrund der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der Komponenten ergibt sich für jedes Teilchen ein charakteristischer Abstand von der Akkumulationswand, die sogenannte Schichtlage $l = D/u_x$. Die reduzierte Größe $\lambda = l/w$ wird als Retentionsparameter bezeichnet.

Im Gleichgewicht ist die aus dem angelegten Querfluß resultierende Kraft gleich der entgegen wirkenden Diffusion: $u_x \cdot c = -D \cdot (dc/dx)$. Eine Integration führt zu folgendem Ausdruck für die Konzentration:

$$c(x) = c_0 \cdot \exp\left(-\frac{x}{l \cdot w}\right) \quad (\text{Gleichung 4-5})$$

mit c_0 (Probenkonzentration an der Akkumulationswand) und dem Abstand x des Teilchens von der Wand.

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{v} einer Komponente ist abhängig von der Konzentrationsverteilung $c(x)$, der Geschwindigkeitsverteilung $v(x)$ und der Kanalhöhe w :

$$\bar{v} = \frac{\int_0^w c(x) \cdot v(x) dx}{\int_0^w c(x) dx} = \frac{\int_0^w c_0 \exp\left(-\frac{x}{lw}\right) \cdot v(x) dx}{\int_0^w c(x) dx} \quad (\text{Gleichung 4-6})$$

Dadurch ergibt sich für das Retentionsverhältnis R :

$$R = \frac{\bar{v}}{\langle v(x) \rangle} = \frac{\int_0^w c(x) \cdot v(x) dx}{\int_0^w c(x) dx \cdot \int_0^w v(x) dx} = 6l \left[\coth\left(\frac{1}{2l}\right) - 2l \right] \quad (\text{Gleichung 4-7})$$

Für den Grenzfall von λ gegen 0 ergibt sich $R = 6\lambda$, was eine relativ gute Näherung darstellt.^{1,2} Für das Retentionsvolumen und die Retentionszeit folgen daraus:

$$V_R = \frac{V_0}{6l} = \frac{V_0 \cdot w}{6D \cdot A} \cdot \dot{V}_x = \frac{w^2}{6D} \cdot \dot{V}_x \quad (\text{Gleichung 4-8})$$

¹ K.-G. Wahlund, J.C. Giddings (1987)

² A. Lützen, K.-G. Wahlund (1991)

und

$$t_R = \frac{w^2 \cdot t_0}{6D} \cdot \frac{\dot{V}_x}{V_0} = \frac{w^2}{6D} \cdot \frac{\dot{V}_x}{\dot{V}_z} \quad (\text{Gleichung 4-9})$$

Durch Umstellung der Gleichung 4-9 kann der Diffusionskoeffizient erhalten werden:

$$D = \frac{w^2}{6 \cdot V_R} \cdot \dot{V}_x = \frac{w^2}{6 \cdot t_R} \cdot \frac{\dot{V}_x}{\dot{V}_z} \quad (\text{Gleichung 4-10})$$

Eine Verknüpfung des Diffusionskoeffizienten mit dem hydrodynamischen Radius r_H ist durch die Stokes-Einstein-Gleichung möglich:

$$r_H = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \eta \cdot D} \quad (\text{Gleichung 4-11})$$

mit k = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur, η = Viskosität des Lösungsmittels.

4.1.3 Vergleich von Größenausschlußchromatographie und Feld-Fluß Fraktionierung

Die Größenausschlußchromatographie ist eine der am stärksten verbreiteten Fraktionierungsmethoden zur Ermittlung der Molmassen von Polymeren. Ihr großer Vorteil liegt in der einfachen Handhabung und dem großen Anwendungsbereich, da wäßrige und organische Eluenten eingesetzt werden können. Aufgrund des geringen apparative Aufwands ist die SEC eine zumeist kostengünstige Methode. Als nachteilig hat sich erwiesen, daß trotz der weiten Verbreitung der Methode eine geschlossene Theorie auf physikochemischer Basis bezüglich des Fraktionierungsmechanismus bis heute fehlt.

Im Vergleich der Feld-Fluß Fraktionierungsmethoden besitzen die verschiedenen FFF-Varianten deutliche Unterschiede in den Anwendungsbereichen. In Abbildung 4.1.3-1 ist dieses für die Molmasse und Teilchengröße der zu untersuchenden Substanzen dargestellt. Während der optimale Trennbereich SEC lediglich in einer Größenordnung von 1.000 bis 10.000.000 g/mol liegt, ist dieser für bestimmte FFF-Methoden deutlich größer. Ein weiterer Vorteil der Feld-Fluß Fraktionierung besteht darin, daß sich die experimentellen Meßbedingungen in deutlich größeren Grenzen zu variieren lassen. Hierzu gehören die

Änderung des Verhältnisses aus Kanal- und Querfluß. So kann auch z.B. je nach Probenbeschaffenheit die Messung mit einem konstanten Querfluß oder einem Querflußgradienten gefahren werden. Des weiteren läßt sich die Kanalhöhe durch schnelles Auswechseln der Spacer in weiten Grenzen verändern. Besteht der Kanal aus inertem Material ist ebenfalls ein zügiger Wechsel des Elutionsmittels möglich. Dagegen sind bei der SEC die Säulen, d.h das Säulenfüllmaterial, auf einen bestimmten Eluenten ausgelegt, wodurch ein Wechsel des Lösungsmittels nur in engen Grenzen möglich ist. Anstatt einen ca. 10.000 DM kostenden Säulensatz zu erwerben, ist lediglich der Wechsel einer ca. 30 – 50 DM teuren Membran nötig. Der mögliche Membranwechsel ist ein weiterer Vorteil der FFF. Läßt die Trennwirkung der Membran nach einer gewissen Zeit nach, braucht nur diese getauscht werden.

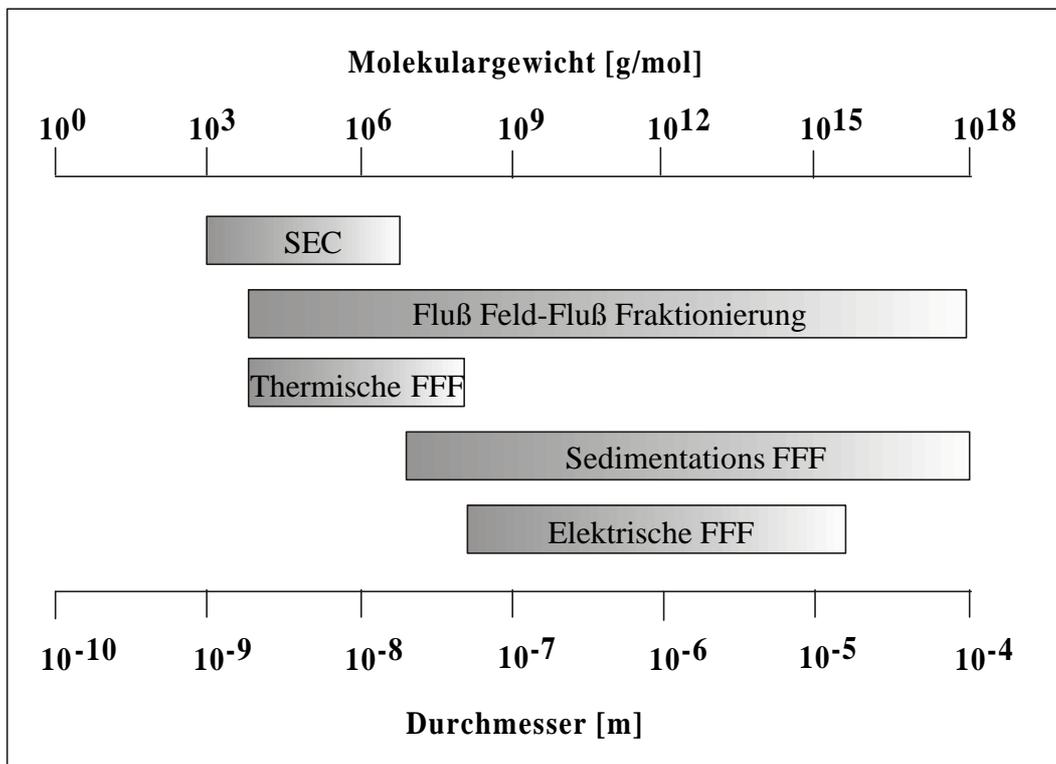


Abbildung 4.1.3-1: Darstellung der Anwendungsbereiche von Größenausschlußchromatographie (SEC) und verschiedenen Feld-Fluß Fraktionierungsmethoden hinsichtlich des Molekulargewichtes und der Teilchendurchmesser.

Tritt bei den SEC-Säulen über die Nutzungsdauer mit unterschiedlichen Proben, Elutionsmitteln, pH-Werten, Temperatur und mechanischer Belastung (durch die

Lösungsmittelpumpe) eine Degradation des Säulenfüllmaterials und damit eine schlechtere Fraktionierung ein, so ist ein Austausch erheblich teurer.

Neben den apparativen Beeinflussungen, zeigen sich auch die chromatographischen Unterschiede. Für die Auflösung, die durch die Selektivität S und die Äquivalenzhöhe H (engl. *Height Equivalent to a Theoretical Plate HETP*) beeinflusst wird, zeigt sich bei der FFF ein Wert von 0,5 – 0,65 (in Abhängigkeit vom Polymer/ Lösungsmittel-System), im Gegensatz zu 0,1 – 0,2 für die SEC¹.

Die Selektivität S ist definiert über Gleichung 4-12² und gibt an, wie gut eine Säule zwischen den Peak-Maxima von Polymeren mit verschiedenen Molmassen unterscheiden kann, d.h. wie gut die Auftrennung ist:

$$S = (\log M_0 - \log M_t) / V_i = \log (M_0 / M_t) / V_i \quad (\text{Gleichung 4-12})$$

mit M_0 = Molmasse der Ausschlußgrenze, M_t = Molmasse der totalen Permeation und V_i = Porenvolumen. Die Äquivalenzhöhe H (Gleichung 4-13)³ beschreibt die Höhe eines theoretischen Trennbodens der Säule der Länge L :

$$H = L / N \quad (\text{Gleichung 4-13})$$

N steht dabei für die Anzahl der theoretischen Böden einer Trennsäule.

Die höhere Selektivität der FFF führt zu genaueren Molmassen-Werten verglichen mit der Größenausschlußchromatographie⁴. Während bei der SEC die Proben ausschließlich aufgrund ihrer hydrodynamischen Größe getrennt werden, kann die thermische FFF beispielsweise auch nach chemischer Zusammensetzung des Polymeren fraktionieren. Dieses liegt an der Abhängigkeit des thermischen Diffusionsprozesses von der Zusammensetzung des Polymer/ Lösungsmittel-Systems⁵.

Weiterhin können nicht molekular-dispers gelöste Proben wie Aggregate und Assoziate mit der FFF nachgewiesen und vermessen werden. Die SEC ist dazu aufgrund der starken Scherbeanspruchung der Polymere durch das Säulenfüllmaterial nicht in der Lage, da es

¹ H. Cölfen; M. Antonietti (1999)

² W.W. Yau; J.J. Kirkland; D.D. Bly (1979)

³ S. Mori; H.G. Barth (1999)

⁴ J.J. Gunderson; J.C. Giddings (1986)

⁵ M.E. Schimpf; J.C. Giddings (1989)

4. Bestimmung der Molmasse, Teilchengröße und deren Verteilungen

hierbei zumeist zu einer Zerstörung der Überstrukturen^{1,2,3} oder vorheriger Abtrennung (Filtration, Vorsäulen) kommt.

Die methodischen Unterschiede der SEC und Fluß FFF sind in der Tabelle 4.1.3-1 zusammengefaßt.

Tabelle 4.1.3-1: Zusammenstellung der methodischen Unterschiede von SEC und Fluß FFF.

	SEC	Fluß FFF
Trennung basiert auf	Hydrodynamischem Radius	Diffusionskoeffizient
Einflußmöglichkeiten	Säulenfüllmaterial	Querfluß, Kanalhöhe, Trennmembran
Meßdauer [min]	~ 120	10 bis 120
Injektionsvolumen	50 bis 500	20 bis 250
Molmassenbereich [g/mol]	1.000 bis 10.000.000	10.000 bis > 10 ¹⁰
Scherbeanspruchung	hoch	gering
Apparativer Aufwand	gering	hoch
Aufwand zur Ermittlung optimaler Meßbedingungen	eher gering	hoch
Beeinträchtigungen	Degradation, Adsorption, Größenausschluß, Aggregate / Assoziante, Ionenausschluß	Membrandurchlässigkeit, Adsorption,
Flexibilität der Anlage	gering	hoch

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die F^t deutlich mehr Möglichkeiten bietet als die Größenausschlußchromatographie. Aufgrund des hohen Anschaffungspreises und des Aufwands zur Ermittlung optimierter Meßbedingungen stellt die F^t aber keinen Ersatz der SEC dar, sondern sollte vielmehr als Ergänzung verstanden werden, die bei *schwierigen* Proben (siehe Einschränkungen der SEC) zum Einsatz kommt.

¹ W.-M. Kulicke; N. Böse (1984)

² D. Freifelder (1982)

³ R.B. Bird; R.C. Armstrong; O. Hassager (1977)

4.2 Relative Bestimmung der Molmassen und Molmassenverteilungen

Nachdem die Polymerprobe durch die Größenausschlußchromatographie oder Fluß Feld-Fluß Fraktionierung getrennt worden ist, erfolgt die Ermittlung der Molmasse und Molmassenverteilung. Hierzu gibt es Relativ- und Absolutmethoden. In diesem Abschnitt wird das Relativverfahren unter Verwendung einer Kalibriergeraden beschrieben.

Die Abbildung 4.2-1 zeigt das Vorgehen für die relative Bestimmung von Molmasse und Molmassenverteilung. Das obere Bild (1) gibt das mit einem Refraktometer bestimmte Konzentrationssignal der Probe wieder. Wurde die Fraktionierung mittels SEC durchgeführt, so eluieren bei kleinen Elutionsvolumen (V_e) zuerst die Teilchen mit den größten hydrodynamischen Radien und die kleinen Probenbestandteile zum Schluß. Wurde die Fraktionierung mit der Fluß FFF durchgeführt, ist die Elutionsreihenfolge umgekehrt.

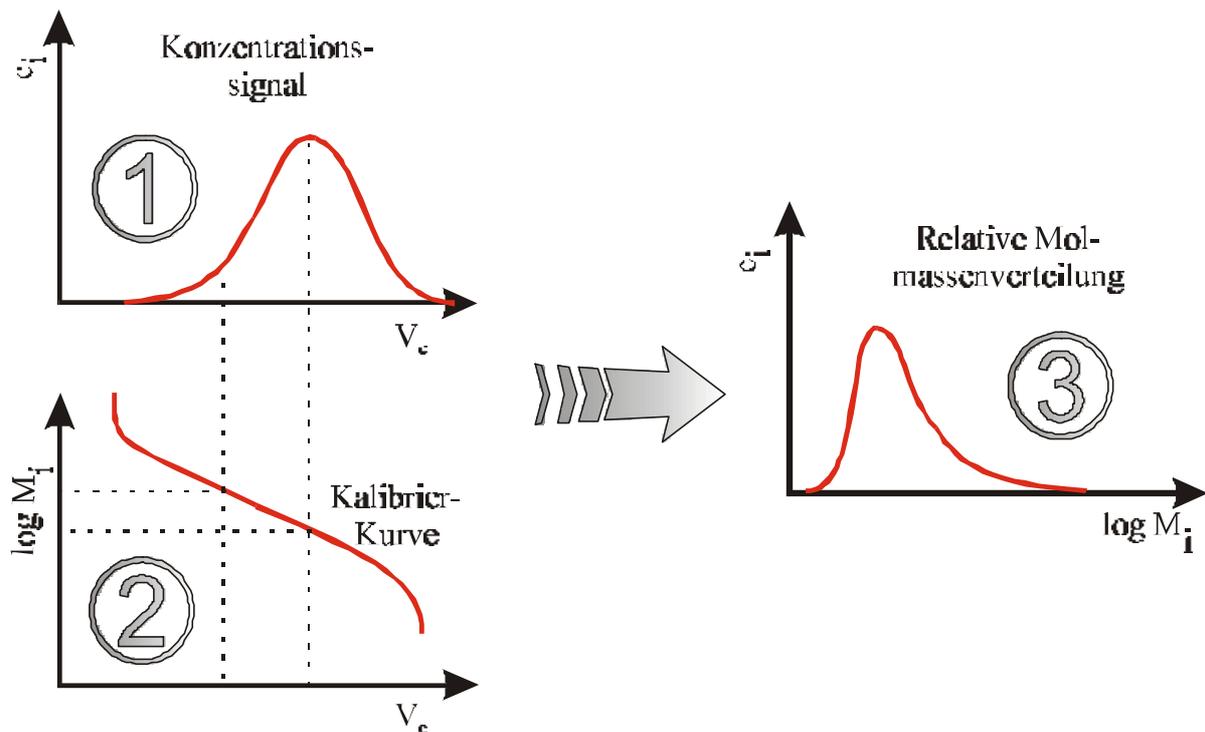


Abbildung 4.2-1: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Ermittlung der Molmasse und Molmassenverteilung nach der Relativmethode (Beschreibung im Text).

Zur Ermittlung der gesuchten Polymergrößen wird das erhaltene Konzentrationssignal mit einer zuvor aufgenommenen Kalibriergeraden (2) korreliert (siehe nachfolgender Abschnitt). Hieraus ergibt sich die relative Molmassenverteilung (3) des Polymers.

Voraussetzungen für Kalibrierung der Größenausschlußchromatographie

Für eine Kalibrierung¹ der Säulensysteme bieten sich in wäßrigen Medien u.a. Dextrane, Polyethylenoxide und Pullulane als Kalibrierstandards an. Dabei wird die Annahme gemacht, daß die engverteilten Polymer-Standards unter den gewählten Bedingungen die gleiche hydrodynamische Größe und Lösungsstruktur wie das zu untersuchende Polymer besitzen. Außerdem muß die Molmasse der Standards, bestimmt durch eine Absolutmethode, bekannt sein. Ist dies nicht gegeben, so werden lediglich äquivalente Molmassen erhalten, die erheblich von den tatsächlichen abweichen können.

In dieser Arbeit werden zur Kalibrierung der später verwendeten Säulensätze wurden acht Pullulan-Standards (PSS, Mainz) eingesetzt. Pullulan (siehe Kap. 2) ist ein Fermentationspolymer, daß im Bioreaktor von dem Pilz *Aureobasidium pullulans* gebildet wird. Es handelt sich um ein lineares Polysaccharid aus α -1,6-verknüpfter Glucose. Zur Erstellung der Kalibriergeraden wurde die sogenannte Peak-Positionsmethode² angewendet. Hierbei werden die Peakmaxima gegen das Elutionsvolumen aufgetragen. Diese Art der Auftragung hat gegenüber der gegen die Elutionszeit den Vorteil, daß sie unabhängig von Schwankungen des Flusses ist. Die graphische Darstellung ist halblogarithmisch, d.h. das Elutionsvolumen wird linear auf der Abszisse, die Molmasse logarithmisch auf der Ordinate aufgetragen. Werden die Punkte miteinander verbunden, so erhält man einen Kurvenzug, der über einen möglichst großen Bereich einen linearen Verlauf zeigt. Aus der Steigung dieser Geraden und der Größe des linearen Bereiches können Rückschlüsse über die Verwendbarkeit des Säulensatzes für die Auftrennung der gewünschten Polymerprobe gezogen werden. Wie wichtig die Verwendung eines Standards mit gleicher Lösungsstruktur wie das zu untersuchende Polymer ist, ist in Abbildung 4.2-2 dargestellt. In Abhängigkeit von der Lösungsstruktur ergeben sich sehr unterschiedliche Kalibrierkurven. Die Kurve 1 steht für ein Polymer kompakter, sphärischer Struktur. Die Kurve 2 gehört zu einem knäueiförmigen und 3 zu einem linearen Teilchen. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich die Molmassen bei gleichem Elutionsvolumen voneinander unterscheiden.

¹ DIN-55672-3

² Wyatt (1999-1)

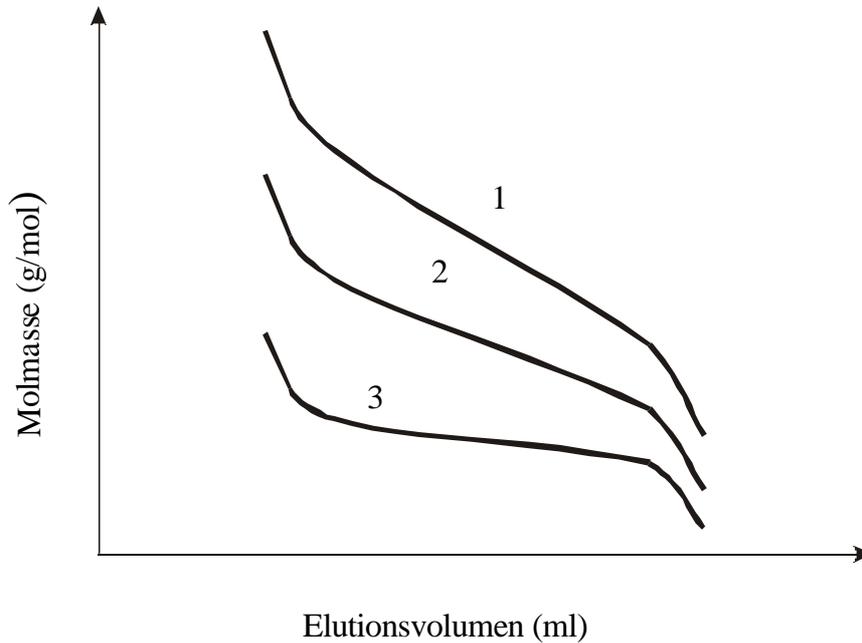


Abbildung 4.2-2: SEC-Kalibrierkurven verschiedener Molekülformen (schematische Darstellung). Kompaktes Teilchen (1), knäueelförmig (2) und Stäbchen (3).

Zu den bereits genannten Charakteristika gehört auch die Steigung der Kalibriergeraden. Eine große Steigung bedeutet dabei eine geringere Selektivität (siehe Kap. 4.1.3) und Auflösung als bei einer flacheren Steigung. In Abbildung 4.2-3 wird dies anhand von zwei Kalibriergeraden verdeutlicht. Beide Säulensysteme decken bei der Fraktionierung den gleichen Molmassenbereich ab. Die Säule 2 eluiert aber über einen größeren Bereich und besitzt eine geringere Steigung als Säule 1. Aufgrund ihrer größeren Selektivität sollte sie bevorzugt eingesetzt werden.

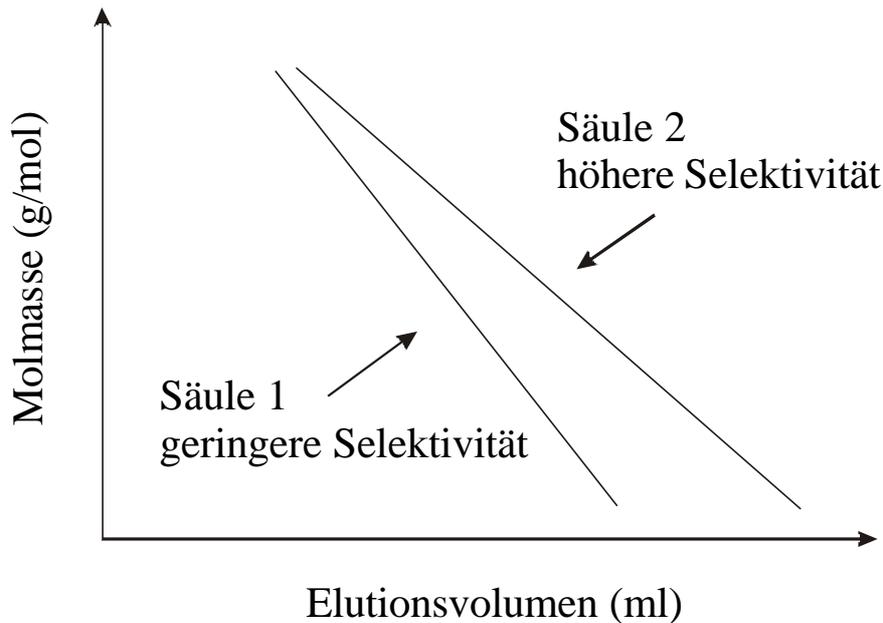


Abbildung 4.2-3: Schematische Darstellung der Kalibriergeraden zweier SEC-Säulen unterschiedlicher Selektivität. Die Kalibriergerade der Säule 1 zeigt eine geringere Selektivität als die der Säule 2 an.

Von besonderer Bedeutung ist die Verwendung engverteilter Kalibrierstandards. Wie bereits beschrieben, wird zur Aufstellung der Kalibriergeraden das Peakmaximum verwendet. Bei Proben mit breiter Molmassenverteilung ergeben sich dabei verschiedene Werte für die zahlenmittlere-, gewichtsmittlere- und z-mittlere Molmasse. Die mittels Größenausschlußchromatographie erhaltene Molmasse im Peakmaximum (M_p) einer Probe ist aber keiner der drei genannten Mittelwerte. Nur bei engverteilten Standards ($M_w / M_n < 1.05$) fallen die Mittelwerte näherungsweise zusammen und M_p kann ohne größeren Fehler gleich M_n , M_w und M_z betrachtet werden¹.

Da die Lösungsstruktur auch entscheidend vom Lösungsmittel und der Temperatur abhängt, müssen die Aufnahme der Kalibrierkurve und die Untersuchung der unbekannt Probe unter gleichen Bedingungen stattfinden.

¹ S. Mori; H.G. Barth (1999)

Universelle Kalibrierung

Im Gegensatz zur oben beschriebenen Peak-Positionsmethode versucht die universelle Kalibrierung den Zusammenhang der zwischen hydrodynamischem Volumen und Molmasse besteht zu umgehen. Dies ermöglicht es, die Kalibriergeraden auch auf Proben unterschiedlicher Lösungsstruktur anzuwenden. Das von Benoit entwickelte Konzept¹ führt das hydrodynamische Volumen auf makroskopisch meßbare Größen zurück. Den Ausgang bildet das hydrodynamische Volumen V :

$$V \propto konst \cdot [\eta] \cdot M \quad (\text{Gleichung 4-14})$$

das proportional zum Produkt aus Staudinger-Index $[\eta]$ und Molmasse M eines Teilchens ist. Die Konstante sei im Bereich geringer Konzentration und oberhalb einer Molmasse von 5 kDa² für alle Polymere gleich. Da Polymere mit identischem hydrodynamischen Volumen bei dem selben Retentionsvolumen V_R eluieren, folgt

$$M_1 \cdot [\eta]_1 = M_2 \cdot [\eta]_2 \quad (\text{Gleichung 4-15})$$

Bezüglich der Molmassenabhängigkeit des Staudinger-Index gilt bei hohen Molmassen ferner

$$[\eta] = K_\eta \cdot M^a \quad (\text{Gleichung 4-16})$$

Durch die Kombination von Gleichung 4-15 mit Gleichung 4-16 folgt daraus

$$K_{h,1} \cdot M_1^{a1+1} = K_{h,2} \cdot M_2^{a2+1} \quad (\text{Gleichung 4-17})$$

Sind die Mark-Houwink-Konstanten beider Systeme und der Zusammenhang $M_i = M_i(V_R)$ für das als Kalibrierungsstandard verwendete Polymer bekannt, so kann in jeder eluierten Fraktion die Molmasse M_2 des zu untersuchenden Polymers berechnet werden. Die graphische Darstellung ergibt eine einzige Kalibrierungskurve für verschiedene Polymere und verschiedene Lösungsstrukturen. Da zumeist die entsprechenden Mark-Houwink-Beziehungen fehlen, ist die universelle Kalibrierung nur bei häufig angewendeten Systemen einsetzbar.

¹ H. Benoit; Z. Grubisic; P. Rempp (1967)

² kDa = kiloDalton. 1 Da = 1,66018 · 10⁻²⁴ g.

4.3 Absolutbestimmung der Molmassen per statischer Lichtstreuung

Wie in Kapitel 4 beschrieben ist die Lichtstreuung eine der verbreitetsten Absolutmethoden zur Bestimmung von Molmassen. Diese wird nachfolgend ausführlich beschrieben.

Bei der Lichtstreuung handelt es sich um eine von mehreren Wechselwirkungen von Licht mit Materie (Abbildung 4.3-1). Im täglichen Leben ist sie u.a. als das Phänomen des blauen Himmels bekannt. Dabei wird kurzwelliges, blaues Licht stärker gestreut als der übrige Bereich des sichtbaren Lichtes und läßt den Himmel blau erscheinen. Am Morgen und Abend tritt durch die größere Entfernung zwischen zurückgelegter Wegstrecke des Lichtes in der Atmosphäre und dem Beobachter die Streuung des Lichtes höherer Wellenlänge, das Morgen- bzw. Abendrot in den Vordergrund. Diese Naturereignisse sind allerdings nur sichtbar, da die Atmosphäre kleine Teilchen, z.B. sogenannte Streuzentren, enthält. Ohne diese wäre der Himmel schwarz, wie es z.B. bei Planeten ohne Atmosphäre oder dem Mond der Fall ist.

Ein weiteres Beispiel für die Streuung ist das Durchdringen eines gebündelten Lichtstrahles durch ein Glas reines Wasser. Der Lichtstrahl allein würde keine Streuung erfahren, erst die Zugabe einiger Tropfen Milch rufen die Streuung hervor.

Als Streuzentren dienen in der Atmosphäre Staubteilchen und Gase. In Gebieten hoher Luftverschmutzung (Vulkanausbrüche, Fabriken) lassen sich daher besonders *schöne* Lichtspiele am Himmel beobachten.

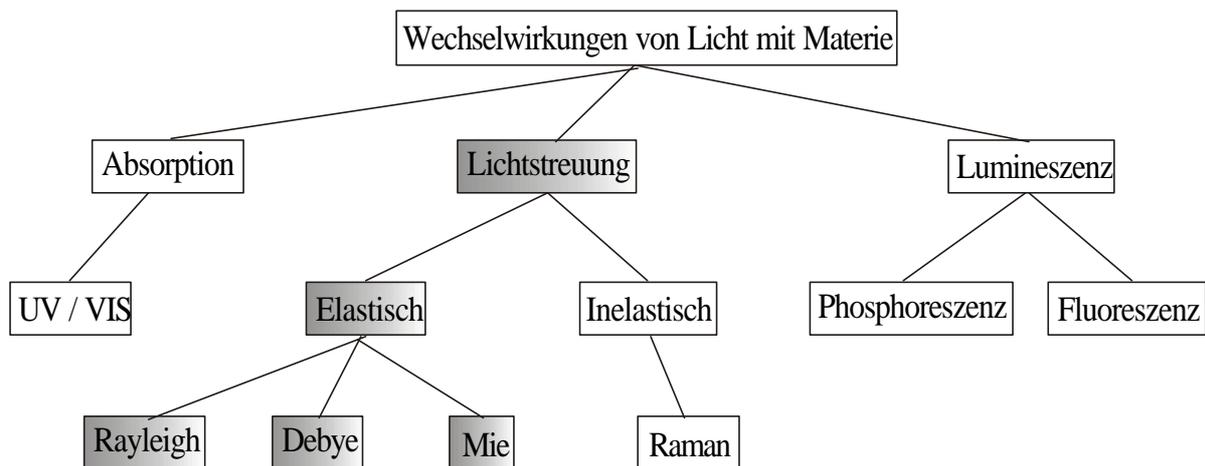


Abbildung 4.3-1: Darstellung verschiedener Wechselwirkungen von Licht mit Materie. Die verschiedenen Bereiche der elastischen Lichtstreuung sind hervorgehoben.

Die Lichtstreuung läßt sich auch als eine Absolutmethode zur Ermittlung der Molmasse in der Polymeranalytik eingesetzt. Neben ihrem großen Anwendungsbereich (Molmassenbestimmung von 10^3 bis 10^9 g/mol¹) können auch der 2. Virialkoeffizient (A_2), der die Wechselwirkung von Polymer und Lösungsmittel beschreibt, und bei bestimmten apparativen Voraussetzungen auch die Trägheitsradien (~10 bis 500 nm) der Polymere bestimmt werden.

Die experimentellen und mathematischen Grundlagen der Methode gehen auf Rayleigh², Smoluchowski³ und Einstein⁴ zurück. Weiterführende Untersuchungen über die Streuung an Polymerlösungen stammten von Debye⁵ und Zimm⁶. In der heutigen Zeit ist die Lichtstreuung eine etablierte Methode der Polymeranalytik, deren Grundlagen in vielen Lehrbüchern beschrieben werden⁷.

In der Lichtstreuung unterscheidet man verschiedene Methoden, wie elastisch und inelastisch (Raman-Streuung, d.h. die Frequenz ändert sich bei der Streuung), sowie statische und dynamische (zeitliche Änderung des Streulichtes wird erfaßt) Lichtstreuung. Allen gemeinsam ist die deutliche Intensitätsabschwächung (~ Faktor 100.000) im Vergleich zum Primärstrahl.

Die im folgenden beschriebene Theorie der statischen Lichtstreuung unterscheidet je nach Verhältnis von Wellenlänge λ des Primärstrahls zum Durchmesser des Teilchens d folgende drei Fälle:

1. Rayleigh-Streuung mit $d < \lambda / 20$
2. Debye-Streuung mit $\lambda / 20 < d < \lambda$
3. Mie-Streuung mit $d > \lambda$

Die ersten beiden werden aufgrund ihrer Bedeutung für diese Arbeit nachfolgend genauer erläutert.

¹ Wyatt Technology (1999-2)

² Rayleigh (1899)

³ Smoluchowski (1908 und 1912)

⁴ Einstein (1910)

⁵ Debye (1944, 1947 und 1959)

⁶ Zimm (1945 und 1948)

⁷ Atkins (1990), Kratochvil (1987), Lechner (1993), Burchard (1983)

Rayleigh-Streuung

Wenn ein vertikal polarisierter, monochromatischer Lichtstrahl (Primärstrahl) auf ein kleines Teilchen ($d < \lambda / 20$) trifft, so induziert das elektrische Feld der elektromagnetischen Welle eine Schwingung der Elektronen des Moleküls, die die gleiche Frequenz wie der Primärstrahl hat. Der entstandene Dipol aus Elektronen und Kern ist damit Ausgangspunkt einer Sekundärstrahlung. Diese besitzt die gleiche Wellenlänge, Frequenz und Energie wie der Ausgangsstrahl. Einziger Unterschied ist die unterschiedliche Intensität. In Abbildung 4.3-2 ist das Streuexperiment schematisch dargestellt.

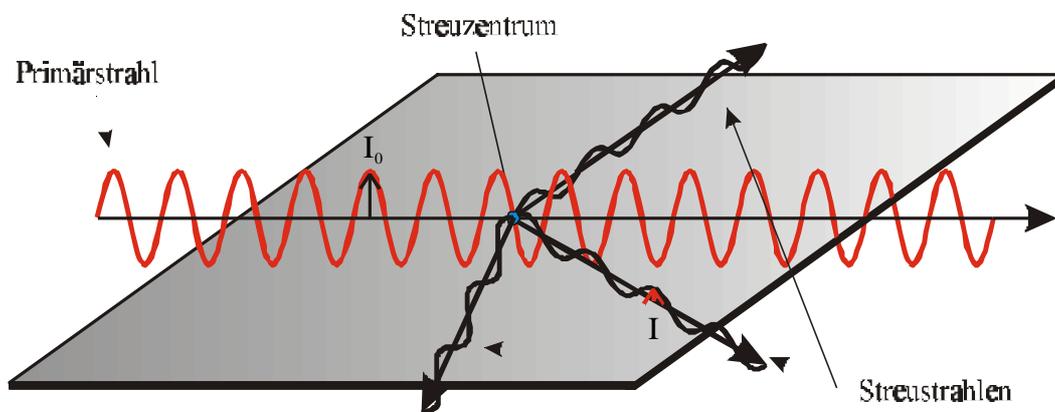


Abbildung 4.3-2: Schematische Darstellung des Streuexperimentes.

Das Dipolmoment P , das durch das elektrische Feld E des Primärstrahls hervorgerufen wird, kann wie folgt beschrieben werden:

$$P = \alpha \cdot |E| \quad (\text{Gleichung 4-18})$$

mit der Proportionalitätskonstanten α , die als Polarisierbarkeit bezeichnet wird. Alle Volumenelemente, die sich in der Polarisierbarkeit von ihrer Umgebung unterscheiden, tragen zur Streuung des Lichtes bei. Für die Streuintensität I_J eines isolierten Moleküls ergibt sich somit unter der Voraussetzung kleiner Abmessungen im Vergleich zur Wellenlänge folgende Abhängigkeit:

$$I_J = I_0 \cdot \left(\frac{2P}{I_0} \right)^4 \cdot \frac{\alpha^2}{r} \quad (\text{Gleichung 4-19})$$

I_0 steht dabei für die Intensität des Primärstrahls, λ_0 die Wellenlänge des Primärstrahls und r die Entfernung des Betrachters vom Streuzentrum. Die Gleichung 4-19 gilt aber nur für die elastische Streuung eines einzelnen Dipols in Lösung. Für eine Vielzahl an Molekülen sollte die Streuung durch Interferenzphänomene vollständig verschwinden. Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung und der damit verbundenen Dichteschwankungen wird allerdings eine von der Lösung ausgehende Streustrahlung detektiert. In einer Lösung tritt zusätzlich zur „Teilchenstreuung“ auch eine Streuung des Lösungsmittels auf. Daher wird diese von der Streuintensität der Lösung abgezogen. Es resultiert die sogenannte Exzeß-Streuintensität $I_{\vartheta, Ex}$:

$$I_{\vartheta, Ex} = I_{\vartheta, Lsg} - I_{\vartheta, LM} \quad (\text{Gleichung 4-20})$$

Die Polarisierbarkeit α , die über die Dielektrizitätskonstante ϵ mit dem Brechungsindex der Polymerlösung verknüpft ist, läßt sich auch, unter Berücksichtigung von $\epsilon = n^2$ (im sichtbaren Bereich) als

$$\mathbf{a} = \frac{n_0}{2\mathbf{p}} \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right) \cdot \frac{c \cdot V_S}{N} \quad (\text{Gleichung 4-21})$$

darstellen (dn/dc : Brechungsindexinkrement, V_S : Streuvolumen, N : Avogadro-Zahl, n_0 : Brechungsindex des Lösungsmittels). Dadurch folgt für die Streuintensität einer verdünnten Lösung:

$$I_J = I_0 \cdot \frac{V_S \cdot n_0^2 \cdot 4\mathbf{p}^2}{r^2 \cdot N_L \cdot I_0^4} \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \cdot c \cdot M \quad (\text{Gleichung 4-22})$$

Um in der Praxis unabhängig von Gerätekonstanten zu sein, wird die reduzierte Streuintensität oder Exzeß-Rayleigh-Verhältnis R_{ϑ} eingeführt:

$$R_J = \frac{I_{J, Ex}}{I_0} \cdot \frac{r^2}{V} \quad (\text{Gleichung 4-23})$$

Zur Vereinfachung des Ausdrucks werden die Konstanten in der sogenannten optischen Konstanten K zusammengefaßt:

$$K = \frac{4\mathbf{p}^2 \cdot n_0^2}{N_A \cdot \mathbf{I}_0^4} \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right)_{T,p}^2 \quad (\text{Gleichung 4-24})$$

Daraus ergibt sich bei unendlicher Verdünnung folgende Grundgleichung für einen isotropen Streuer:

$$\frac{K \cdot c}{R_J} = \frac{1}{M} \quad (\text{Gleichung 4-25})$$

Im Bereich größerer Konzentration können intermolekulare Wechselwirkungen auftreten, so daß die Streuintensität nicht mehr direkt proportional zur Konzentration der gelösten Moleküle ist, sondern über eine Potenzreihe beschrieben werden muß:

$$\frac{K \cdot c}{R_J} = \frac{1}{M_w} + 2 \cdot A_2 \cdot c + \dots \quad (\text{Gleichung 4-26})$$

Die Molmasse läßt sich hierbei durch Auftragung von $K \cdot c / R_\theta$ gegen c durch eine Extrapolation auf $c = 0$ aus dem Ordinatenabschnitt ermitteln. Die Steigung der Geraden entspricht $2 \cdot A_2$. Der zweite Virialkoeffizient A_2 ist ein Maß für die thermodynamische Güte eines Lösungsmittels, d.h. er beschreibt die Wechselwirkungen des Polymers mit dem Lösungsmittel.

Debye-Streuung

Polymere, deren Durchmesser größer als ein Zwanzigstel der Wellenlänge ist, enthalten mehr als ein Streuzentrum woraus intramolekulare Interferenzen (Abbildung 4.3-3) resultieren.

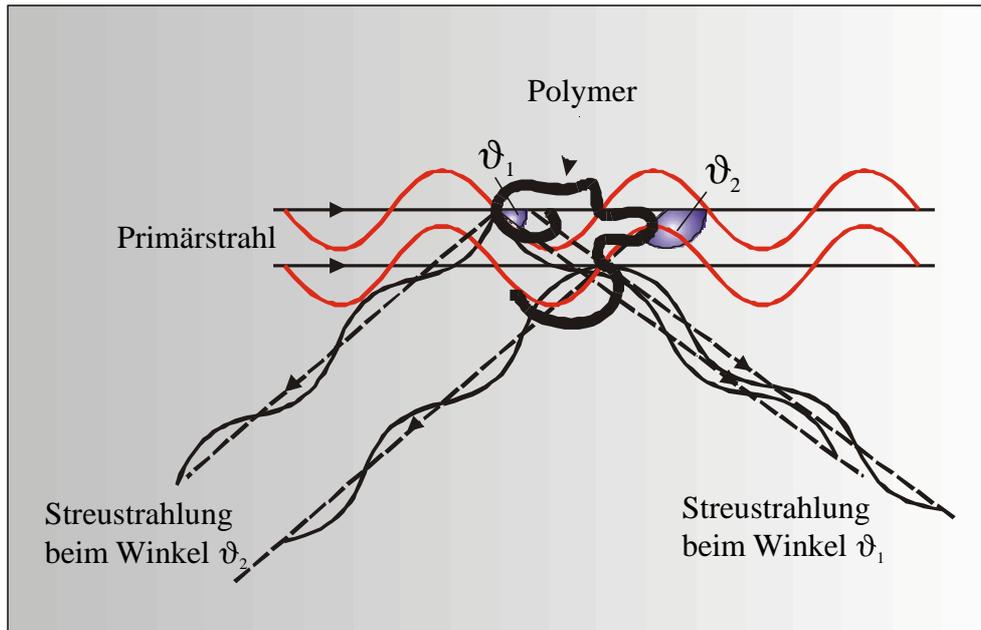


Abbildung 4.3-3: Darstellung der intramolekularen Interferenzen für Teilchen mit $d > l/20$ (Debye-Streuung).

In Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel ϑ variiert daher die Streuintensität und zeigt nicht mehr die Winkelunabhängigkeit des isotropen Streuers (Abbildung 4.3-4). Diese Abschwächung der Streustrahlung wird durch die Streufunktion $P(\vartheta)$ ausgedrückt. Es gilt $P(\vartheta) = 1$ für $\vartheta = 0^\circ$.

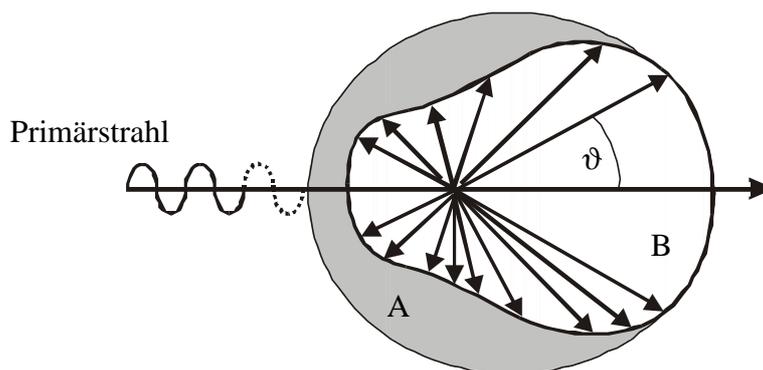


Abbildung 4.3-4: Darstellung der Streubilder eines isotropen (A) bzw. anisotropen (B) Streuers.

Die Streufunktion gibt das Verhältnis der Streuintensität R_ϑ zur Streuintensität R_{0° an. Es gilt nach Gleichung 4-27:

$$P(\mathbf{J}) = \frac{R_{\mathbf{J}}}{R_{0^\circ}} \quad (\text{Gleichung 4-27})$$

Für die Auswertegleichung folgt damit:

$$\frac{K \cdot c}{R_{\mathbf{J}}} = \frac{1}{P_{\mathbf{J}}} \cdot \frac{1}{M} + 2 \cdot A_2 \cdot c + \dots \quad (\text{Gleichung 4-28})$$

Um aus den Streuintensitäten die Molmasse zu ermitteln, wird das sogenannte doppelte Extrapolationsverfahren nach Zimm¹ angewandt (Abbildung 4.3-5). Dabei wird die Gleichung 4-28 auf die Konzentration $c = 0$ und den Winkel $\vartheta = 0$ extrapoliert und $K \cdot c / R_{\vartheta}$ gegen $\sin^2(\vartheta/2) + k \cdot c$ aufgetragen. Das k steht lediglich für einen Spreizungsfaktor, um den Maßstab optimal auszunutzen. Die eigentliche Auswertung erfolgt durch Auftragung der extrapolierten Geraden für $\vartheta = 0$, woraus die Molmasse (aus dem Ordinatenabschnitt) und der 2. Virialkoeffizient (aus der Steigung) bestimmt werden. Und andererseits durch die Extrapolation auf die Konzentration null, die als Steigung den Trägheitsradius R_G liefert.

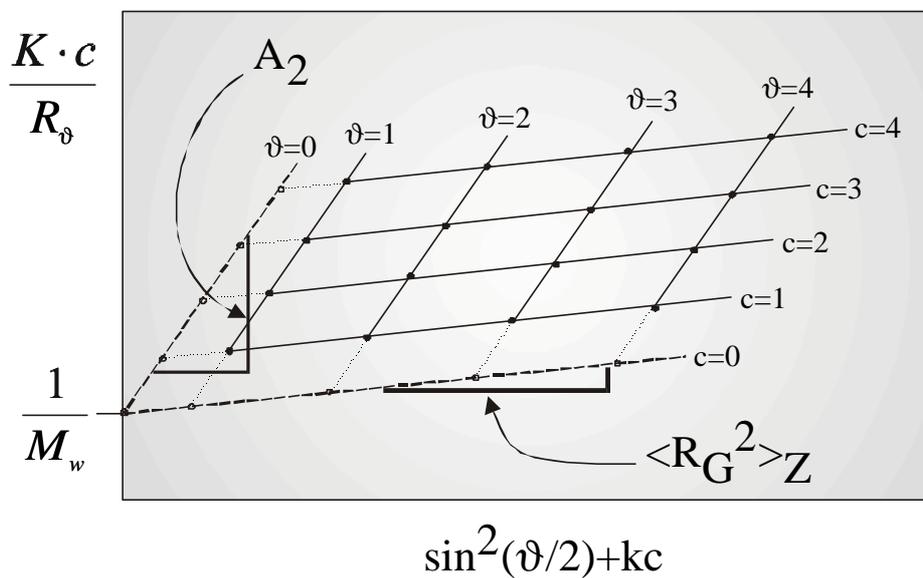


Abbildung 4.3-5: Darstellung eines Zimm-Diagramms zur Bestimmung von Molmasse, Trägheitsradius und 2. Virialkoeffizienten.

¹ B.H. Zimm (1948)

4.4 Brechungsindexinkrement

Das Brechungsindexinkrement dn/dc beschreibt die Abhängigkeit des Brechungsindex einer Polymerlösung von der Konzentration des Polymers und ist von besonderer Bedeutung für die Molmassen-Bestimmung, da es in die Auswertgleichung 4-26 eingeht. Je größer der Wert des dn/dc , um so stärker ist die Streuintensität eines Polymeren und desto präzisere Messungen der Probenparameter sind möglich. Typische dn/dc -Werte liegen zwischen $0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ und $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$.¹

Das dn/dc gilt für ein bestimmtes Polymer-Lösungsmittel-System bei einer festgelegten Wellenlänge λ_0 des eingestrahnten Lichtes und Temperatur der Lösung. Die Beschränkung auf die jeweilige Wellenlänge hängt damit zusammen, daß der Brechungsindex des Polymers und der des Lösungsmittels nicht die gleiche Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigen¹. Das dn/dc steigt mit sinkender Wellenlänge. So liegen typische dn/dc -Werte für 436 nm um 1 bis 3 Prozent über denen bei 546 nm¹.

Verglichen mit der Wellenlänge ist der Einfluß der Temperatur deutlich geringer. Allgemein steigt das dn/dc mit steigender Temperatur, wobei die Veränderungen sehr gering ausfallen. So bewirkt eine Temperaturerhöhung um 1°C lediglich eine dn/dc -Änderung um $0.0001 - 0.0005 \text{ cm}^3/\text{g}$.

In der Literatur wird des weiteren eine Abhängigkeit des Brechungsindexinkrementes von der Molmasse beschrieben². Diese bezieht sich aber nur auf den Bereich kleiner Molmassen von wenigen 1000 g/mol ¹. In diesem Bereich steigt das dn/dc mit steigender Molmasse prozentual teilweise stark an. Für Molmassen oberhalb von circa 20.000 g/mol zeigt sich dagegen keine Abhängigkeit mehr. Hier kann das Brechungsindexinkrement als konstant angesehen werden³. Zur dn/dc -Bestimmung wird das sogenannte Treppenzug-Verfahren angewendet, bei dem eine Konzentrationsreihe der zu untersuchenden Polymerlösung vermessen wird. Die Steigung der Ausgleichsgeraden durch die entstandenen Stufen ergibt das dn/dc .

Während die Bestimmung neutraler Polymere relativ problemlos verläuft, treten bei ladungstragenden Proben Schwierigkeiten auf. Zahlreiche Veröffentlichungen^{1,4,5} beschäftigen sich mit der Erscheinung, daß hierbei dialysierte und nicht-dialysierte Lösungen stark abweichende Brechungsindexinkremente liefern. Dies liegt an dem komplexen Aufbau wäßriger Polyelektrolytlösungen. So zeigen beispielsweise Zimm-Diagramme von Polyelektrolyten in reinem Wasser eine starke Verzerrung. Der Grund hierfür liegt im

¹ P.Kratochvil (1987)

² R. Kniewske; W.-M. Kulicke (1983)

³ S. Mori; H.G. Barth (1999)

⁴ R. Brüßau; N. Goetz; W.Mächtle; J. Stölting (1991)

⁵ T. Kato; T. Toduya; T. Nozaki; A. Takahashi (1984)

sogenannten Polyelektrolyteffekt^{1,2}. Die intramolekulare Abstoßung gleichgeladener Gruppen innerhalb eines Polymers führt in Abhängigkeit der Polymerkonzentration zu einer starken Aufweitung des Polymerknäuels. Durch Zugabe von niedermolekularen Elektrolyten läßt sich dieser Effekt unterdrücken, da die Polymerladungen durch den Elektrolyten abgeschirmt werden. Dies führt zu einer Knäuelgröße, die dem des entsprechenden ungeladenen Polymers entsprechen würde. Des weiteren bewirkt die Zugabe eine Verringerung der intermolekularen Wechselwirkungen.

Aus dem binären System von Polymer und Lösungsmittel wird durch die Zugabe des Elektrolyten ein Mehrkomponenten-System, das zu einem anderen dn/dc führt. Der Grund liegt darin, daß die Solvathülle des Polymers eine andere Zusammensetzung hat als das übrige Lösungsmittel. Aus dieser sogenannten Vorzugssolvatation resultiert eine Änderung der optischen Eigenschaften und somit ein anderes dn/dc . Durch eine Gleichgewichtsdialyse der Polymerlösung gegen eine quasi unendliche Menge des reinen Lösungsmittels kommt es allmählich zu einer Angleichung der optischen Eigenschaften. Im osmotischen Gleichgewicht sind die Lösungen des Polymers und des reinen Lösungsmittels praktisch identisch und können zur Bestimmung des dn/dc mit einem Refraktometer eingesetzt werden³. Die so ermittelten Werte bekommen zur Identifikation den Index μ . Die treibende Kraft der Gleichgewichtseinstellung ist der sogenannte Donnan-Effekt, der dafür sorgt, daß die chemischen bzw. elektrochemischen Potentiale zweier durch eine semipermeable Membran getrennten Lösungen gleich sein sollen.

Die nach einer Gleichgewichtsdialyse ermittelten Brechungsindexinkremente liegen meist niedriger als ohne Dialyse, allerdings gibt es in Abhängigkeit von der Größe der Gegenionen auch Abweichungen von diesem Verhalten⁴.

Eine gute Zusammenstellung verschiedener dn/dc -Werte liefert das Polymer Handbook⁵. Allerdings finden sich in der Literatur hauptsächlich Daten für organische Lösungen, so daß für wäßrige und speziell für Cellulosederivate fast immer eigene Messungen durchgeführt werden müssen. Daran zeigt sich auch, wie schwierig die Untersuchung wäßriger Systeme im Vergleich zu organischen Medien ist. Da für Celluloseether kaum Daten vorliegen, wurden die Brechungsindexinkremente für alle in dieser Arbeit untersuchten Proben selbst bestimmt.

¹ P.Kratochvil (1973)

² K.A. Stacey (1956)

³ M.B. Huglin (1972)

⁴ R. Brüßau; N. Goetz; W.Mächtle; J. Stölting (1991)

⁵ Polymer Handbook (1999)

4.5 Absolute Bestimmung der Molmasse und Teilchengröße, sowie deren Verteilung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Fraktionierung von Polymeren durch die Anwendung der Größenausschlußchromatographie, sowie der Fluß Feld-Fluß Fraktionierung beschrieben. Zur Ermittlung der Molmasse und Molmassenverteilung war im einfachsten Fall die Kombination mit einem Konzentrationsdetektor ausreichend. Voraussetzung für eine entsprechende relative Auswertung war eine Kalibrierung des Systems mit einer bekannten, vergleichbaren Substanz. Die dabei zu berücksichtigenden Annahmen und auftretenden Schwierigkeiten der Relativmethoden wurden beschrieben.

Die Kopplung der Fraktioniereinheiten mit einer Absolutmethode, wie der Lichtstreuung ermöglicht es, die entsprechenden Probenparameter ohne diese Einschränkungen zu ermitteln. Die Abbildung 4.5-1 zeigt den schematischen Aufbau einer gekoppelten Anlage aus Fraktioniereinheit, Streulicht- und Konzentrationsdetektor. Als Streulichtphotometer wurde ein

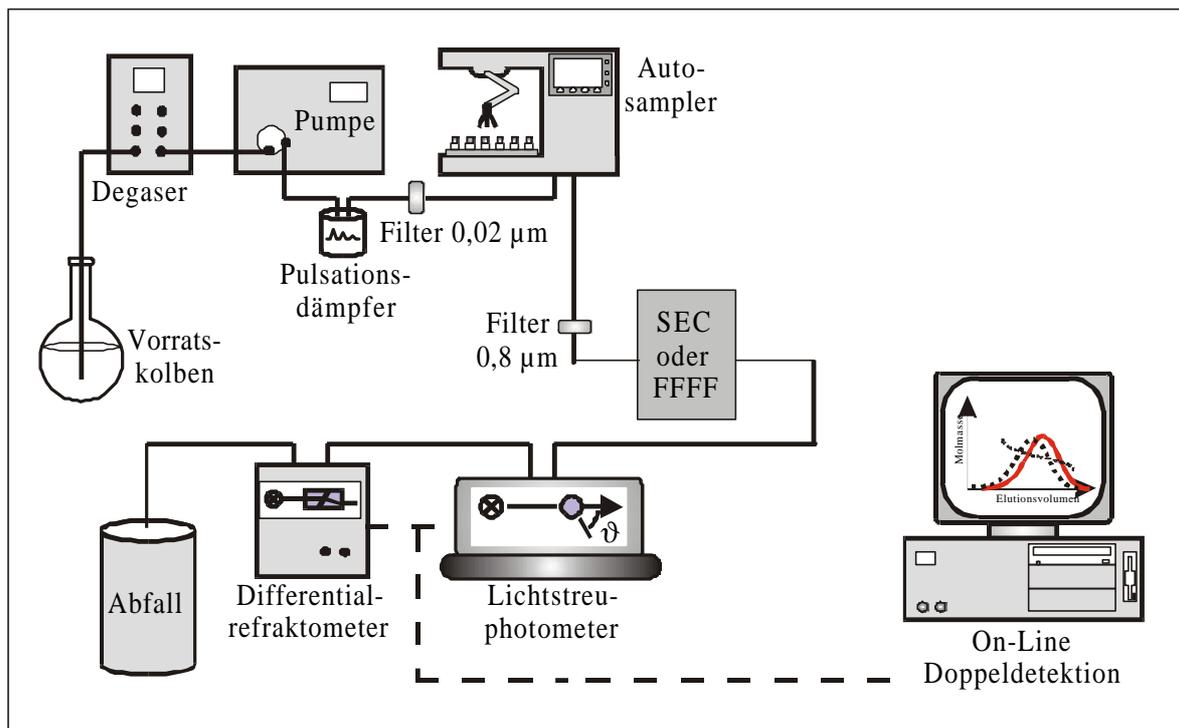


Abbildung 4.5-1: Schematische Darstellung einer gekoppelten Anlage zur Absolutbestimmung von Molmasse und Teilchengröße.

Vielwinkel-Lichtstreu-photometer (engl. *Multi Angle Laser Light Scattering, MALLS*) eingesetzt. Dieses zeichnet simultan die Streulichtintensität unter 18 verschiedenen Winkeln (im Bereich von 10° bis 160° ¹) auf. Neben der Molmasse kann parallel auch der

¹ Wyatt Technology (1999-3)

Trägheitsradius der einzelnen Fraktionen ermittelt werden. Ein Vorteil gegenüber Geräten, die das Streulicht nur unter zwei Winkeln messen, liegt in der zur Verfügung stehenden Datenmenge. Zeigt das Streulichtsignal bei einzelnen Winkeln ein starkes Rauschen, so können diese bei der Auswertung meistens ohne großen Einfluß auf die Ergebnisse vernachlässigt werden. Die Abbildung 4. verdeutlicht den Unterschied anhand der jeweiligen Debye-Plots.

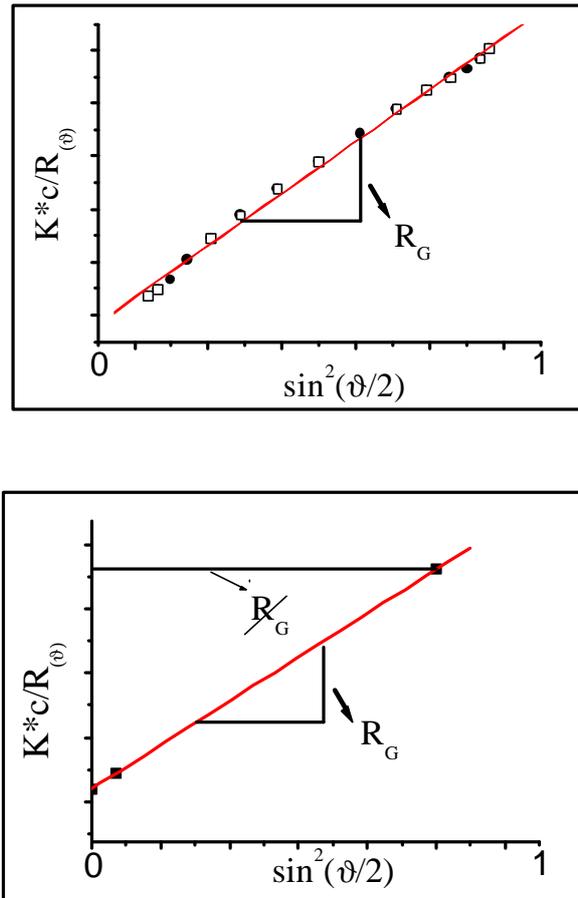


Abbildung 4.5-2: Darstellung der Debye-Plots unter Verwendung unterschiedlicher Anzahl von Detektoren. Oben: 11 und 15 Winkel (Extrapolationsgeraden quasi deckungsgleich); Unten: 1 und 2 Winkel.

Dieses läßt sich deutlich anhand von Messungen an Pullulan-Standards darstellen. Die Statistik ist bei Verwendung mehrerer Winkel besser, verrauschte (meist kleine) Winkel werden nicht so stark in das Ergebnis mit einbezogen. Bei nur einem Winkel ist die Bestimmung des Radius ausgeschlossen. Auch die Molmasse zeigt in diesem Fall eine starke

4. Bestimmung der Molmasse, Teilchengröße und deren Verteilungen

Abweichung (Tabelle 4.5-1). Der Vorteil eines Vielwinkel-Photometers liegt demnach auch in der besseren Statistik der Meßwerte begründet.

Tabelle 4.5-1: Einfluß der Anzahl detektierbarer Streuwinkel auf Molmasse und Trägheitsradius am Beispiel eines Pullulan-Standards.

Anzahl detektierbarer Winkel	Molmasse M_w (g/mol)	Trägheitsradius R_G (nm)
15	1.298.000	49,7
11	1.303.000	50,1
2	1.227.000	53,5
1	925.000	n.b.

Als konzentrationssensitive Detektoren können u.a. Differentialrefraktometer oder interferometrisch arbeitende Refraktometer eingesetzt werden. Sie unterscheiden sich zwar in ihrer Funktionsweise, liefern aber beide entsprechende Ergebnisse.

5.1 Grenzen der relativen Größenausschlußchromatographie bei der Untersuchung wasserlöslicher Standardsubstanzen

Die Größenausschlußchromatographie wird heutzutage in vielen Industriebetrieben und Wissenschaftseinrichtungen zur Fraktionierung von Substanzgemischen als Routinemethode eingesetzt. Es verbleiben aber trotzdem eine Reihe von Verbindungen, deren Bestimmung erhebliche Schwierigkeiten verursacht. Dieses liegt u.a. in den in Kapitel 4 beschriebenen Grenzen der Methode (Größenausschluß, Adsorption etc.) begründet. Für organische Lösungsmittel sind diese Probleme von geringerer Bedeutung, weshalb in diesem Bereich eher von einer unproblematischen Methode gesprochen werden kann. Aufgrund des größer werdenden Interesses an wasserlöslichen und ökologisch weniger bedenklichen Substanzen tritt deren Analytik verstärkt in den Blickpunkt. Für die Produzenten ist es im Rahmen des zunehmenden Umweltbewußtseins der Kunden und erweiterter gesetzlicher Vorgaben wichtig, eine genaue und reproduzierbare Charakterisierung ihrer Produkte durchzuführen. Die Durchführung und Überwachung des Produktionsablaufs geschieht dabei meistens nach bestimmten ISO- oder DIN-Normen. Ziel dieser Zertifizierungsmethoden ist es, eine Vergleichbarkeit der ermittelten Daten in verschiedenen Laboratorien zu erreichen. Auch eine Qualitätskontrolle innerhalb eines Labors kann nur sinnvoll durchgeführt werden, wenn die Untersuchungsmethoden reproduzierbar sind. Zur Einhaltung dieser Vergleichbarkeit gibt es in Deutschland beispielsweise die DIN- (*Deutsches Institut für Normung*) und in den Vereinigten Staaten von Amerika die ASTM- (*American Society for Testing and Material*) Normen.

Aufgrund der genannten Schwierigkeiten führt unter anderem die Polymerabteilung der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) Ringversuche mit dem Ziel durch, zertifizierte Referenzmaterialien für Molmassen und Molmassenverteilungen zu erhalten. Derartige Polymerstandards sind nicht nur für akkreditierte Laboratorien von Interesse, sondern können auch darüber hinaus zur Qualitätssicherung in der Polymeranalytik beitragen¹.

Im folgenden wird die Charakterisierung dreier wasserlöslicher Polymere beschrieben. Dabei handelt es sich um Natriumpolyacrylat, Dextran und Polyasparaginsäure. Die Aufgabe innerhalb des Ringversuchs bestand darin, die Molmasse und Molmassenverteilung durch Anwendung der relativen Größenausschlußchromatographie zu bestimmen. Erst die Vergleichsbestimmung mit Hilfe einer Absolutmethode zeigt die Schwierigkeiten der relativen Methode, die in Abhängigkeit der Substanzeigenschaften auftreten können.

¹ M. Hennecke (1998)

Eingesetzte Proben

Natriumpolyacrylat

Polyacrylsäure wird durch eine radikalische Polymerisation erhalten, die als Lösungs- oder Fällungspolymerisation durchgeführt werden kann. Die allgemeine Formel ist in Abbildung 5.1-1 dargestellt.

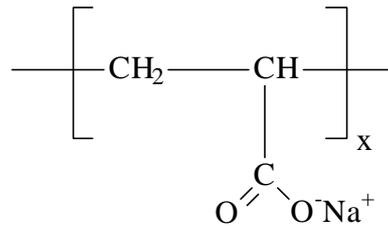


Abbildung 5.1-1: Ausschnitt aus der Natriumpolyacrylat-Kette.

Diese zu den Polyelektrolyten gehörende Verbindung findet in vielen Bereichen Anwendung, so z.B. als Verdickungs-, Flockungs-, Dispergierhilfs- und Bindemittel sowie als Klebstoff-Zusatz.¹ Vernetzte Polyacrylsäuren werden außerdem als Superabsorber in Inkontinenzartikeln verwendet.

Dextran

Dextran ist ein hochmolekulares ($1,5 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^7$ g/mol), wasserlösliches Polysaccharid ohne ladungstragende Gruppen. Es handelt sich um ein von Bakterien der Gattung *Leuconostoc* (*Leuconostoc mesenteroides* und *Leuconostoc dextranicum*) extrazellulär produziertes Polymer aus α -D-Glucose. Die Grundbausteine sind zumeist 1,6-verknüpft, es treten aber auch vereinzelte 1,3-Verzweigungen auf. In Abbildung 5.1-2 ist die Struktur der Dextrane wiedergegeben.

Dextrane werden beispielsweise in der Medizin als Blutplasmaersatzmittel (eine 6%ige Dextran-Lösung hat die gleiche Viskosität und den gleichen kolloidosmotischen Druck wie Blutserum²) oder in der Polymeranalytik nach Vernetzung als Füllmaterialien in der Größenausschlußchromatographie (sogenannte Sephadex-Gele) eingesetzt.

¹ Kirk-Othmer (1993)

² Römpf

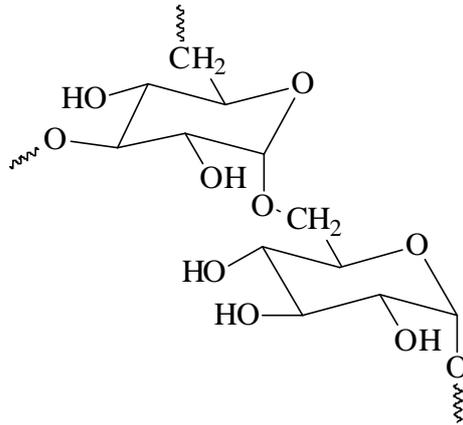


Abbildung 5.1-2: Dextranstruktur mit α -(1,6)-glykosidischer Hauptkette und α -(1,3)-glykosidischer Verzweigung.

Polyasparaginsäure

Der Grundbaustein der Polyasparaginsäure ist die nichtessentielle Aminosäure Asparaginsäure (2-Aminobersteinsäure, Kurzzeichen Asp). Sie findet sich beispielsweise im Maiseiweiß (1,8 %), im Casein der Kuhmilch (1,4 %) und im Wollkeratin (5-10 %). Synthetisch kann die Asparaginsäure aus Malein- oder Fumarsäure und Ammoniak unter Druck oder enzymatisch mit Aspartase erhalten werden. Die Struktur ist in Abbildung 5.1-3 dargestellt.

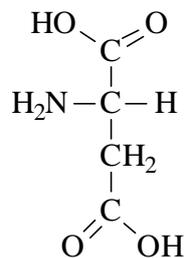


Abbildung 5.1-3: Strukturformel der Asparaginsäure.

Als wirtschaftlich interessante Anwendung der Polyasparaginsäure scheint sich der Einsatz in Waschmitteln zu erweisen¹. Die Polyasparaginsäure ist dabei in der Lage, den von den

¹ Bayer AG (2000)

Tensiden aus der Wäsche gelösten Schmutz in der Schwebelösung zu halten und ein Wiederablageren auf der Faser zu verhindern. In älteren Waschmitteln wurde dafür Polyacrylat eingesetzt, das im Gegensatz zur Polyasparaginsäure nicht in Kläranlagen abgebaut wird. Ein weiterer Vorteil ist die entkalkende Wirkung der Polyasparaginsäure. In Versuchen ließ sich die Wasserhärte von 16° deutsche Härte auf knapp 3° reduzieren.¹ Weitere mögliche Anwendungsfelder sind der Einsatz als Dispergiemittel in der Farbindustrie, sowie die Kosmetik, Hygiene, Fotografie und Galvanik.

Relative und absolute Auswertung

Im Rahmen des Ringversuches sollte eine relative Bestimmung der Molmassen und Molmassenverteilungen der drei Proben durchgeführt werden, d.h. die Meßapparatur bestand nur aus der Fraktioniereinheit (Größenausschlußchromatographie) und einem Konzentrationsdetektor. Zur Ermittlung der gewünschten Parameter war eine vorherige Kalibrierung des Säulensatzes mit Hilfe engverteilter Pullulan-Standards vorgeschrieben. Die Kalibrierung wird in Kapitel 4.2 näher beschrieben und daher hier nicht weiter erläutert. Alle weiteren Rahmenbedingungen entstammten dem GPC-Normenentwurf DIN 55672-3 zur Gelpermeationschromatographie mit Wasser als Elutionsmittel.

Zusätzlich zu der relativen Bestimmung wurde eine Absolutbestimmung der Molmasse, Teilchengröße und deren Verteilungen mit Hilfe eines Vielwinkel-Lichtstreuophotometers (MALLS) durchgeführt. Erst die Anwendung der Lichtstreuung, die ohne die zahlreichen Beschränkungen einer Kalibrierung auskommt, werden deutliche Unterschiede in den Ergebnissen in Abhängigkeit der Bestimmungsmethode deutlich. Aus Gründen der Übersichtlichkeit enthalten die Elutionsdiagramme der drei Proben die zur relativen und absoluten Auswertung nötigen Signale jeweils in einem gemeinsamen Diagramm.

¹ Hobbythek

Natriumpolyacrylat

Vor Beginn der Messungen wurde zur Auswertung der Streulichtmessungen das Brechungsindexinkrement dn/dc der Probe bestimmt. Da es sich bei dem Natriumsalz der Polyacrylsäure um einen Polyelektrolyten handelt, mußte vor der dn/dc -Bestimmung eine Gleichgewichtsdialyse (siehe Kap. 4.4) zum Ausgleich der chemischen Potentialdifferenz durchgeführt werden. Ohne Dialyse ergab sich ein Brechungsindexinkrement von 0,173, mit Dialyse von 0,161. Dieser Unterschied hätte zu deutlich kleineren Mittelwerten geführt.

In Abbildung 5.1-4 ist das Elutionsdiagramm der Natriumpolyacrylat-Probe zu sehen. Sowohl

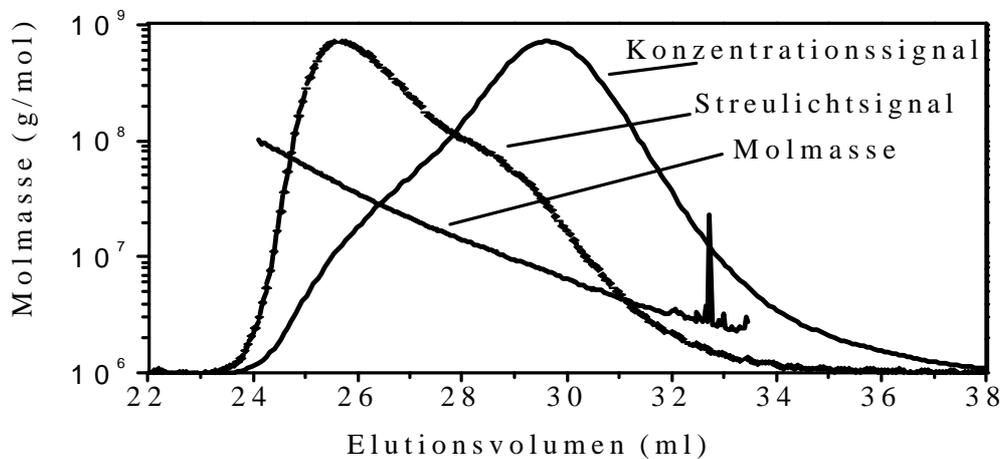


Abbildung 5.1-4. Elutionsdiagramm der Natriumpolyacrylat-Probe.

das Streulicht- als auch das Konzentrationsignal enthalten eine deutliche Schulter. Es handelt sich demnach nicht um eine engverteilte Probe, sondern um ein Gemisch verschiedener Molmassen. Aus der Relativbestimmung ergibt sich eine gewichtsmittlere Molmasse M_w von 246.000 g/mol (basierend auf der Pullulan-Kalibrierung) und einer Verteilungsbreite M_w/M_n von 2,73. Der Mittelwert des Ringversuchs lag mit 300.000 g/mol und einer Dispersität von 3,2 innerhalb der Fehlertoleranz.

Aus der Absolutbestimmung mittels Lichtstreuung ergab sich ein dagegen eine deutliche Abweichung. So wurde die Molmasse zu 130.000 g/mol und die Verteilungsbreite zu 2,03 bestimmt. Eine Übersicht der Ergebnisse der unterschiedlichen Auswertungen befindet sich in Tabelle 5.1-1.

Tabelle 5.1-1. Zusammenfassung der Messungen an der Natriumpolyacrylat-Probe.

	Relativmessung (Pullulan-Kalibrierung)	Absolutmessung (Lichtstreuung)
M_n (g/mol)	90.100	64.400
M_w (g/mol)	246.000	130.000
M_z (g/mol)	478.000	243.000
M_w / M_n	2,73	2,03

Es ergibt sich eine starke Abweichung von relativer und absoluter Auswertung. Der Fehler dürfte dabei eher in der Relativmethode zu finden sein, da die Kalibrierung der Chromatographiesäulen viele mögliche Fehlerquellen (Kap. 4.2), im Gegensatz zur Absolutmethode enthält.

Dextran

Die Dextran-Probe zeigt im Elutionsdiagramm (Abbildung 5.1-5) sowohl für das Streulicht- und auch das Konzentrationssignal einen monomodalen Verlauf.

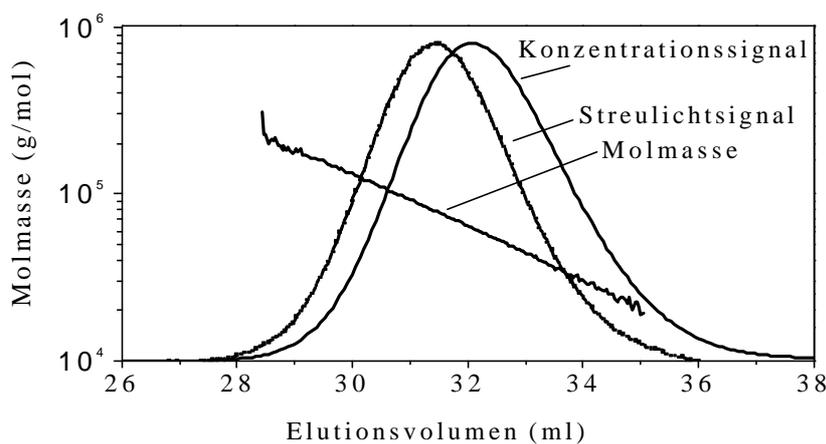


Abbildung 5.1-5. Elutionsdiagramm der Dextran-Probe.

Das sich die Ergebnisse der beiden Auswertungen (Tabelle 5.1-2) deutlich weniger als beim Natriumpolyacrylat unterscheiden, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß es sich bei Dextran

um eine neutrale Substanz handelt. So ergibt sich aus der Relativbestimmung eine Molmasse M_w von 57.000 g/mol und eine Dispersität von 1,48. Die entsprechenden Werte der Absolutbestimmung liegen mit 67.000 g/mol und einem M_w/M_n von 1,25 innerhalb der Fehlertoleranz.

Tabelle 5.1-2. Ergebnisse der Dextran-Messungen.

	Relativmessung (Pullulan-Kalibrierung)	Absolutmessung (Lichtstreuung)
M_n (g/mol)	38.400	53.700
M_w (g/mol)	56.800	67.000
M_z (g/mol)	73.300	82.900
M_w / M_n	1,48	1,25

Polyasparaginsäure

Das Elutionsdiagramm (Abbildung 5.1-6) zeigt monomodale Verläufe der beiden Signale. Für die Polyasparaginsäure ergeben sich aufgrund der ladungstragenden Säure- und Amino-Gruppen wieder die bereits für die Natriumpolyacrylat-Probe beschriebenen Abweichungen der Ergebnisse von Relativ- und Absolutmethode. Für die relative Auswertung wurde eine gewichtsmittlere Molmasse von 46.100 g/mol ermittelt.

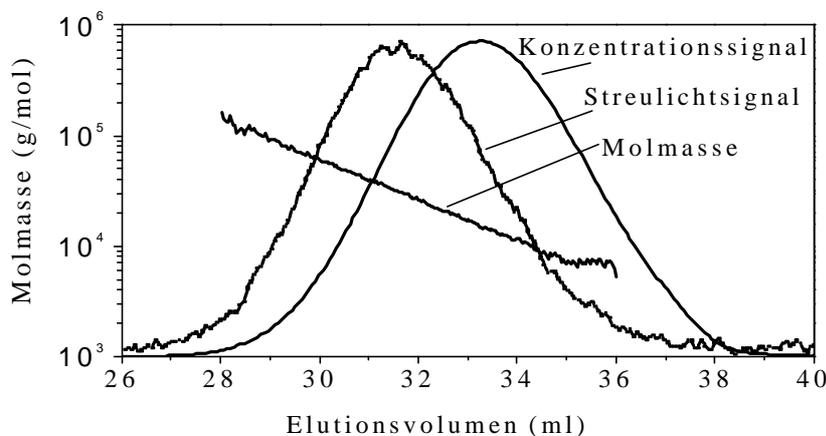


Abbildung 5.1-6: Elutionsdiagramm der Polyasparaginsäure-Probe.

Die absolute Bestimmung machte die bereits beschriebene Gleichgewichtsdialyse nötig. Danach ergab sich ein M_w von 21.500 g/mol. Die beträchtlichen Abweichungen sind noch einmal in der Tabelle 5.1-3 gegenübergestellt.

Tabelle 5.1-3. Zusammenstellung der Ergebnisse der Polyasparaginsäure-Messungen.

	Relativmessung (Pullulan-Kalibrierung)	Absolutmessung (Lichtstreuung)
M_n (g/mol)	24.400	13.400
M_w (g/mol)	46.100	21.500
M_z (g/mol)	81.500	35.500
M_w / M_n	1,90	1,62

Aus den Messungen im Rahmen des Ringversuches konnten folgende Schlüsse gezogen werden:

- die Vergleichbarkeit der Messungen an ungeladenen Proben (z.B. Dextran) ist sehr gut;
- tragen die Proben Ladungen (z.B. Polyasparaginsäure, Natriumpolyacrylat), kommt es zu teilweise sehr großen Abweichungen der Meßergebnisse;
- Entscheidend für die Güte der Bestimmungen ist die Verwendung von Kalibrierstandards, die die Lösungsstruktur der zu untersuchenden Proben widerspiegeln.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Bestimmung der Molmassen und Molmassenverteilungen mit einer Relativmethode signifikante Nachteile gegenüber einer Absolutmethode aufweist. Des weiteren wurden die oben beschriebenen Messungen bei einem zuvor festgelegten Satz von Randbedingungen durchgeführt, der nicht die Vielfalt der verschiedenen Proben (neutrale und ladungstragende Polymere) widerspiegelt. Als Konsequenz soll daher im folgenden Kapitel 5.2 ein technisch eingesetzter Probensatz von Cellulosederivaten unter Variation verschiedener Meßbedingungen untersucht werden. Bei den Cellulosederivaten handelt es sich um Methylhydroxyethylcellulosen, die sich bis auf eine Probe nur in ihrer Molmasse unterscheiden. Zu den Parametern, deren Einfluß auf die Molmasse, Teilchengröße und deren Verteilung untersucht wird, gehören u.a. das Säulenfüllmaterial, die Auswertemethode und das Löseverfahren der Proben.

5.2 Optimierung der Bestimmung von Molmasse, Teilchengröße und deren Verteilungen unter Variation der Meßbedingungen am Beispiel von Methylhydroxyethylcellulosen

Im Kapitel 5.1 hatte sich gezeigt, daß die größenchromatographische Fraktionierung neutraler und geladener Polymerproben in Abhängigkeit von der Auswertemethode zu deutlich abweichenden Ergebnissen bezüglich der Molmasse und Molmassenverteilung führte. Da die Eigenschaften von Polymeren u.a. erheblich von diesen Parametern abhängen, wird die besondere Bedeutung einer genauen Bestimmung der molekularen Größen ersichtlich. Aufgrund der besonderen Bedeutung wird in diesem Kapitel der Einfluß verschiedener experimenteller Parameter auf die Ergebnisse eines technisch eingesetzten Satzes von Methylhydroxyethylcellulosen (MHEC) untersucht. Die untersuchten Cellulosederivate stammen aus dem oxidativen Abbau (Wasserstoffperoxid) einer Ausgangsverbindung (MHEC 3000) und unterscheiden sich nur in ihrer Molmasse. Zum Vergleich wurde eine enzymatisch degradierte Probe (MHEC 3010) in die Untersuchungen einbezogen. Um ein besseres Verständnis über die verwendeten Celluloseether zu erhalten, werden in Abschnitt 5.2.1 die Synthese und einige Voruntersuchungen beschrieben. Dazu gehören die Ermittlung der chemischen Struktur mittels ^{13}C -NMR- und Infrarot-Spektroskopie, sowie viskosimetrische Messungen. Zur Vorbereitung der später folgenden Messungen mit der Größenausschlußchromatographie (SEC) werden außerdem die Kalibrierung der chromatographischen Systeme, die Bestimmung des Brechungsindexinkrementes und der Lagerstabilität der Proben beschrieben. Im Abschnitt 5.2.2 folgt die Untersuchung der Abhängigkeit der molekularen Parameter vom Füllmaterial, d.h. der Trennmatrix, verschiedener SEC-Säulensysteme. Danach wird der Einfluß der Auswertemethode auf die Molmasse, Teilchengröße und deren Verteilung, sowie auf Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermittelt. Das Kapitel 5.2.3 beinhaltet die Untersuchungen des Einflusses der Probenvorbereitung (Löseverfahren, Probenkonzentration, Elektrolytkonzentration) auf die genannten Parameter und die $[\eta]$ -M- bzw. R_G -M-Beziehungen. Zum Vergleich mit den aus der Größenausschlußchromatographie erhaltenen Ergebnissen werden exemplarisch in Kapitel 5.2.4 die Untersuchungen einer MHEC-Probe mittels asymmetrischer Fluß Feld-Fluß Fraktionierung (aF^4) vorgestellt. Der Abschnitt 5.2.5 faßt die Ergebnisse der Messungen an den Methylhydroxyethylcellulosen zusammen.

5.2.1 Voruntersuchungen / Charakterisierung der Proben

In Abbildung 5.2.1-1 ist das Reaktionsschema der Synthese von Methylhydroxyethylcellulose (MHEC) dargestellt. Die Umsetzung der alkalisch aktivierten Cellulose^{1,2,3} (Alkalicellulose) erfolgt mit Methylchlorid und Epoxiden (z.B. Ethylenoxid) zum gewünschten Mischether.

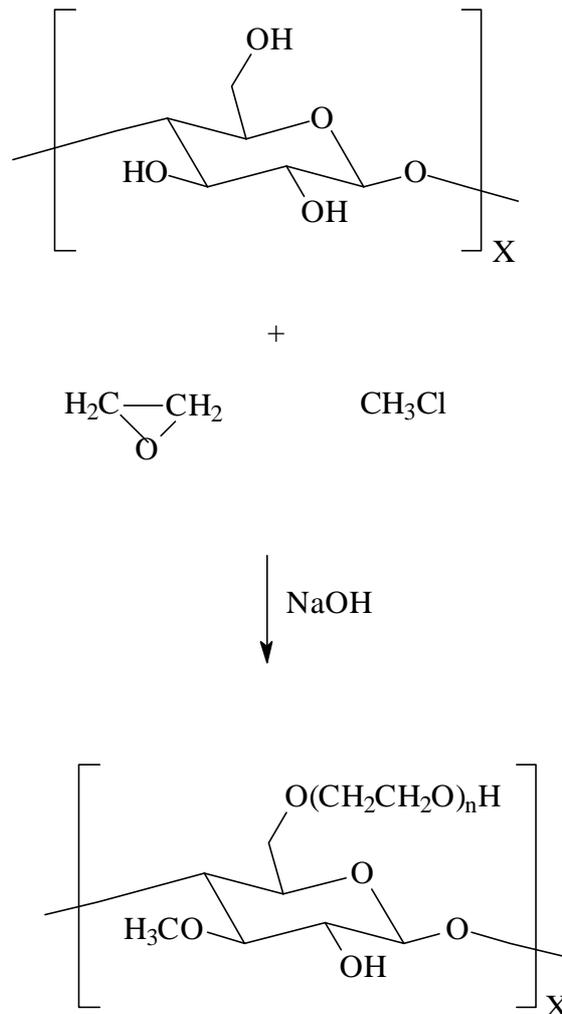


Abbildung 5.2.1-1: Syntheschema der Methylhydroxyethylcellulose.

Die Auswaschung der nicht durch Destillation abzutrennenden Nebenprodukte geschieht mit heißem Wasser. Man macht sich dabei die Tatsache zunutze, daß der durch die Methylgruppe verursachte hydrophobe Charakter bei erhöhter Temperatur eine Ausflockung verursacht. Die Lage dieses Flockungspunktes ist vom Verhältnis des hydrophilen (-OC₂H₄OH) zum

¹ K. Balsler; M. Iseringhausen (1975)

² H. Schleicher; F. Loth; B. Lukanoff (1989)

³ H.A. Krässig (1990)

hydrophoben (-OCH₃) Substitutionsgrades abhängig. Bei deutlich überwiegender Hydroxyethylierung ist die Extraktion mit heißem Wasser nicht mehr durchführbar. Die typischen Substitutionsgrade von technischer MHEC liegen durch die Synthese für die Methylgruppe zwischen 1,4 - 2,3 und für den Hydroxyethylrest im Bereich von 0,05 – 0,8¹. Je nach Substitutionsgrad und Viskosität (Molmasse) ergeben sich für die Methylcellulose und ihre Derivate verschiedene Einsatzmöglichkeiten. Eine Unterteilung ist dabei in die drei großen Bereiche Baumaterialien, Farben und Lebensmittel möglich. In Tabelle 5.2.1-1 sind diese Anwendungsgebiete der Methylcellulose-Derivate zusammengefaßt^{1,2,3}.

Tabelle 5.2.1-1: Anwendungsgebiete und Wirkung von Methylcellulose-Derivaten.

	Anwendung	Wirkung
Baumaterial	Wärmedämmverbundsysteme	Kleber, Putze, Spachtelmassen
	Gipskartonplatten	Ansetzbinder, Spachtelmassen
	Mauermörtel	Kleber
	Estrich	Selbstnivellierende Ausgleichsmassen
Lebensmittel	Fettreduzierte Muffins	Senkt Oberflächenklebrigkeit und vermittelt das leicht feuchte Mundgefühl von Fett
	Buttercreme-Glasuren	Cremigere Textur und bessere Streichfähigkeit
	Aufstriche	Verbessert die Viskositätskontrolle, die Emulsionsstabilität und Streichfähigkeit
	Diätgelee	Verringert die Synärese und verbessert die Streichfähigkeit
	Eiscremetüten	Zusätzliche Festigkeit vermindert Bruch; Feuchtigkeitsbindung verlängert Haltbarkeit
Farben	Dispersionsfarben	Filmbildner

¹ R. Dönges (1997)

² Dow Chemical

³ Wolff Walsrode

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie^{1,2,3,4,5} wurde zur Analyse der chemischen Mikrostruktur (Bestimmung des durchschnittlichen und molaren Substitutionsgrads) der Methylhydroxyethylcellulosen eingesetzt. Aufgrund der viskositätserhöhenden Wirkung der Proben ergeben sich hier Schwierigkeiten. Der Einsatz hochkonzentrierter Lösungen (ca. 10%ige Lösung) zur Erzielung guter Signal-Rausch-Verhältnisse ist nicht möglich, da die sehr hohe Lösungsviskosität zum Einschluß von Luftblasen führen kann. Diese Luftblasen, zusammen mit der hohen Viskosität, führen zu einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis der NMR-Spektren und zu einer Linienverbreiterung, die aus der durch die verringerte Molekülmobilität hervorgerufenen verkürzten Spin-Spin-Relaxationszeiten resultieren. Eine Erhöhung der Temperatur und Meßdauer allein würden diese Schwierigkeiten nicht umgehen. Aus diesem Grunde wurde die Lösungsviskosität der Proben durch einen Ultraschallabbau reduziert. Diese Methode hat sich als geeignetes Degradationsverfahren zur Erzeugung verringerter Molmassen unter gleichzeitigem Erhalt des polymeren Charakters erwiesen⁶. Die drastisch reduzierte Viskosität erhöht die mögliche Einsatzkonzentration und führt zu deutlich besser aufgelösten NMR-Spektren. Da der Derivatisierungsgrad und die Regiospezifität der Substitution der freien OH-Gruppen eines Polymers einen entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften der Substanzen besitzen, ist ihre Bestimmung von großer Bedeutung. Hierdurch ist es möglich, gezielte Eigenschaftsveränderungen hervorzurufen oder zu unterdrücken. Zur Ermittlung des durchschnittlichen und molaren Substitutionsgrades wurde daher ein ¹³C-IGATED-NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 5.2.1-2). Der durchschnittliche Substitutionsgrad DS gibt dabei die Anzahl der substituierten Hydroxylgruppen der Anhydroglucoseeinheit (AGU) an und kann Werte zwischen 0 (keine Substitution) und 3 (vollständige Substitution) annehmen. Als molarer Substitutionsgrad MS wird bei Substituenten mit reaktiven Gruppen (z.B. Hydroxylderivate) die Zahl der Substituenten pro Hydroxylgruppe der AGU verstanden. Der MS kann theoretisch sehr große Werte annehmen.

¹ R.R. Ernst; G. Bodenhausen; A. Wokaun (1994)

² A. Abragam (1961)

³ E. Fukuchima; S. B. W. Roeder (1994)

⁴ H. Fribohn (1992)

⁵ A. E. Derome (1995)

⁶ W.-M.Kulicke; M. Otto; A. Baar (1993)

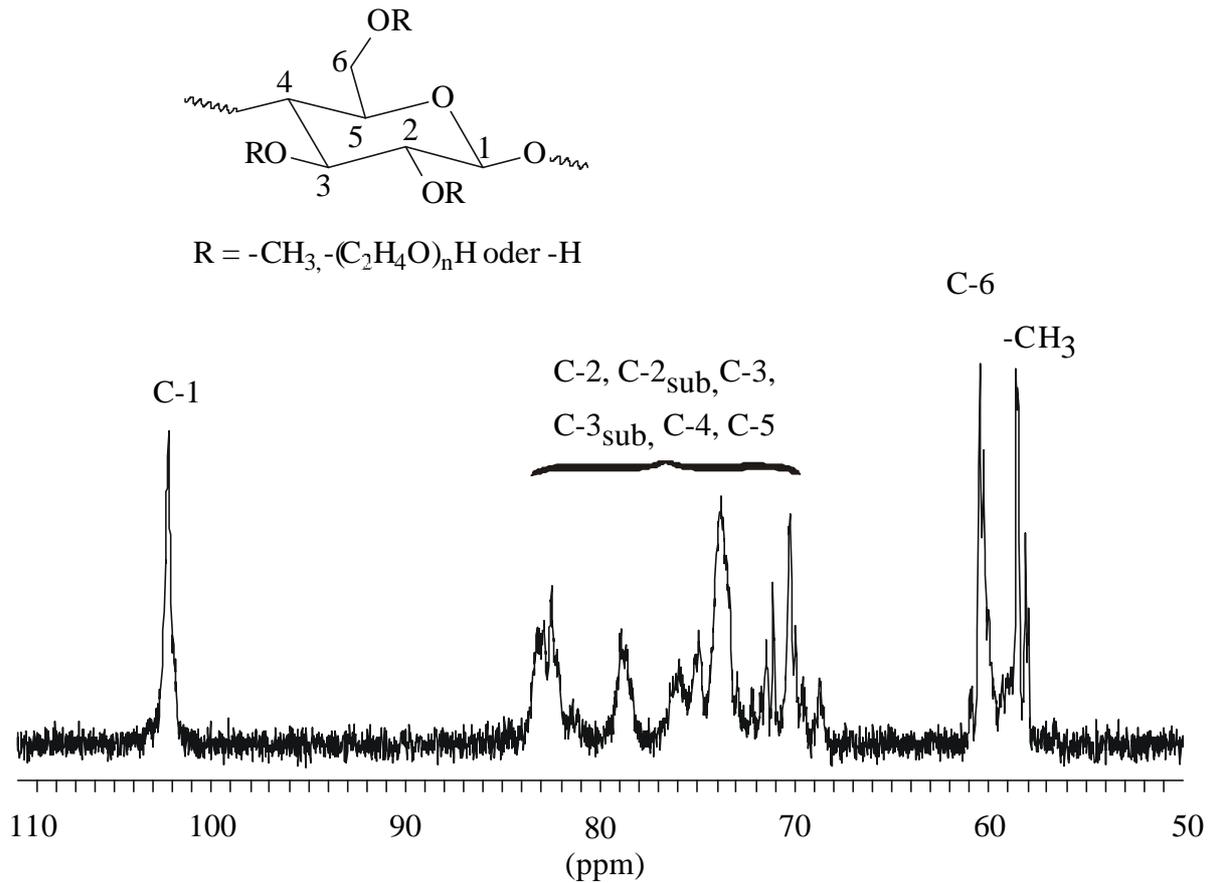


Abbildung 5.2.1-2: ^{13}C -IGATED-Spektrum der ultraschallabgebauten Probe MHEC 3006.

Die ^{13}C -Aufnahme in Abbildung 5.2.1-2 zeichnet sich zwar durch eine bessere Auflösung als vergleichbare Spektren aus der Literatur^{1,2} aus, allerdings gilt dies hauptsächlich für den Hoch- und Tieffeld-Bereich der Messung. Aufgrund der Tatsache, daß zwei verschiedene Derivate (Methyl- und Hydroxyethylgruppe) mit drei Hydroxylgruppen der Anhydroglucoseeinheit reagieren können, ergibt sich eine große Vielfalt möglicher Substitutionsmuster. Unter Berücksichtigung der Mehrfachsubstitution durch die Hydroxyethylgruppen können über 30 verschieden substituierte Methylhydroxyethylcellulosen entstehen. Des weiteren ist zu berücksichtigen, daß das Spektrum einen *Mittelwert* der gesamten MHEC-Struktur darstellt, denn aufgrund der Tatsache, daß es sich um ein Polymer handelt, liegen mit sehr großer Wahrscheinlichkeit Teilbereiche stark unterschiedlicher Substitution vor. Da die Unterschiede der chemischen Verschiebungen der zugehörigen NMR-Signale nur sehr gering sind, ergeben sich insbesondere im Bereich von 68 bis 84 ppm viele Signalüberlagerungen, die eine exakte Zuordnung in diesem Bereich nahezu unmöglich machen. Selbst aufwendige

¹ Y. Tezuka; K. Imai, M. Oshima, T. Chiba (1990)

² Y. Tezuka; K. Imai, M. Oshima, T. Chiba (1990-2)

Analyseprogramme zur Spektrensimulation können durch die mögliche Vielfalt der Substitutionsmuster einzelner AGUs nur bedingt weiterhelfen. Die Signalzuordnung ist, soweit möglich, in Tabelle 5.2.1-2 zusammengefaßt.

Tabelle 5.2.1-2: Signalzuordnung der Methylhydroxyethylcellulose MHEC 3006. Angabe der Verschiebung in ppm.

C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	-CH₃
102.4	68 - 84	68 - 84	68 - 84	68 - 84	60.2	58.5

Die quantitative Auswertung erfolgte durch Anpassung eines Satzes von Lorentz-Linien (Deconvolution¹). Es ergaben sich für die Methylgruppe ein durchschnittlicher Substitutionsgrad DS von 1,3 und für die Hydroxyethylgruppe ein molarer Substitutionsgrad MS von 0,46. Vom Hersteller waren für den DS ein Wert von 1,7 und für den MS von 0,36 (Tabelle 5.2.1-3) angegeben.

Tabelle 5.2.1-3. Vergleich der Ergebnisse des durchschnittlichen und molaren Substitutionsgrades mittels NMR-Spektroskopie und nach Herstellerangabe.

	NMR	Herstellerangabe
DS_{Methyl}	1,3	1,7
MS_{Hydroxyethyl}	0,46	0,36

Es zeigte sich in diesem Abschnitt, daß die Strukturbestimmung von Polymerproben mittels NMR-Spektroskopie mit großen Schwierigkeiten verbunden ist. Neben den experimentellen Einflüssen (Lösungviskosität) ist die Signalzuordnung aufgrund der vielfältigen Substitutionsmuster sehr schwierig. Die Bestimmung der durchschnittlichen und molaren Substitutionsgrade kann mit der quantitativen NMR-Spektroskopie sehr gut durchgeführt werden. Aufgrund der hohen Genauigkeit ist dieses Verfahren, trotz des Aufwandes, anderen Methoden vorzuziehen.

¹ Auswertemethode innerhalb des Programms WIN-NMR (Fa. Bruker)

Viskosimetrie

Die Viskosimetrie¹ ist eine klassische Methode zur Charakterisierung von Polymeren in Lösung. Aufgrund ihres geringen apparativen Aufwandes wird sie sehr häufig eingesetzt, um hydrodynamische Größen gelöster Polymere zu bestimmen. Für lineare Moleküle läßt sich beispielsweise empirisch eine Beziehung zwischen der Lösungsviskosität (angegeben durch den Staudinger-Index $[\eta]$ in cm^3/g) und der Molmasse herstellen.

Nach Einstein^{2,3} hängt in einer verdünnten Lösung die durch eine gelöste Probe bewirkte relative Viskositätserhöhung η_{rel} nur vom Volumenanteil der gelösten Probe Φ ab:

$$\mathbf{h}_{\text{rel}} = \frac{\mathbf{h}_{\text{Lösung}}}{\mathbf{h}_{\text{Lösungsmittel}}} = 2.5 \cdot \Phi + 1 \quad (\text{Gleichung 5.2-1})$$

$$\text{mit } \Phi = \frac{c}{\rho_{\text{äqu}}} .$$

$\rho_{\text{äqu}}$ beschreibt dabei die Dichte des Probenknäuels. Für die sogenannte spezifische Viskosität ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\mathbf{h}_{\text{spez}} = \mathbf{h}_{\text{rel}} - 1 . \quad (\text{Gleichung 5.2-2})$$

Durch Extrapolation der experimentell bestimmten η_{spez}/c -Werte gegen $c = 0$ und $\dot{\mathbf{g}} = 0$ erhält man für die ungestörten, wechselwirkungsfreien Teilchen eine Größe, die als Maß für die Volumenbeanspruchung des Einzelmoleküls angesehen wird. Man bezeichnet diese Größe als Staudinger-Index $[\eta]$:

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \dot{\mathbf{g}} \rightarrow 0}} \frac{\mathbf{h}_{\text{spez}}}{c} = [\mathbf{h}] \quad (\text{Gleichung 5.2-3})$$

Nach Huggins besteht im Bereich ideal verdünnter Lösungen der folgende lineare Zusammenhang zwischen η_{spez}/c und c :

¹ B. Vollmert, (1988)

² A. Einstein (1906)

³ A. Einstein (1911)

$$\frac{h_{spez}}{c} = [\mathbf{h}] + k_H \cdot [\mathbf{h}]^2 \cdot c \quad (\text{Gleichung 5.2-4})$$

Der mathematische Zusammenhang zwischen dem Staudinger-Index und der Molmasse eines Polymeren wird durch die Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung beschrieben:

$$[\mathbf{h}] = K_h \cdot M^a \quad (\text{Gleichung 5.2-5})$$

In Tabelle 5.2.1-4 sind die ermittelten Staudinger-Indizes der Methylhydroxyethylcellulosen wiedergegeben. Die Probe MHEC 3000 stellt dabei die Ausgangsverbindung dar, aus der durch einen oxidativen Abbau mit Wasserstoffperoxid die weiteren Proben erhalten wurden. Der zunehmende Abbau spiegelt sich in den sinkenden Staudinger-Indices wieder. Die Probe MHEC 3010 mit der geringsten Viskosität wurde durch einen enzymatischen Abbau (Enzymcocktail verschiedener Glucanasen) erhalten.

Tabelle 5.2.1-4: Staudinger-Indizes der untersuchten Methylhydroxyethylcellulosen. Ermittelt mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bei 25°C.

Probe	Staudinger-Index [cm³/g]
MHEC 3000	1335
MHEC 3002	811
MHEC 3008	455
MHEC 3003	426
MHEC 3007	273
MHEC 3004	121
MHEC 3005	92
MHEC 3006	85
MHEC 3010	145

Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)¹ ist, wie auch die kernmagnetische Resonanz (NMR), eine Methode zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung chemischer Verbindungen. Durch Absorption von infrarotem Licht werden Molekülschwingungen angeregt. Diese liegen in einem Wellenzahlbereich von 400 bis 4000 cm⁻¹ bei entsprechenden Anregungsenergien von ca. 4 bis 40 kJ/mol (~ 1 bis 10 kcal/mol). Es wird zwischen Grund-, Ober- und Kombinationsschwingungen unterschieden. Die für die IR-Spektroskopie wichtigen Grundschiebungen ergeben sich aus der Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Moleküls. Diese können in Valenz- oder Streckschwingungen, sowie verschiedene Arten von Deformationsschwingungen unterteilt werden.

Zur Veranschaulichung der Anregung von Molekülschwingungen kann eine Feder mit zwei ungleichen Massen verwendet werden. Die Federdehnung und Kontraktion erfolgt mit einer bestimmten Frequenz ν' . In Abhängigkeit von der Stärke der Bindung (hier die Feder) und den Massen der Atome A und B, kann die Schwingung mit Hilfe des Hookschen Gesetz beschrieben werden:

$$\nu^* = k \cdot \sqrt{f \cdot \frac{(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}} \quad (\text{Gleichung 5.2-6})$$

mit ν' = Wellenzahl der Schwingung in cm⁻¹, k = Konstante), f = Kraftkonstante, charakteristisch für die Stärke der Feder/Bindung) und m_{1,2} (Atommassen am Ende der Feder/Bindung).

Unter Vernachlässigung der Kopplung verschiedener Schwingungen resultieren Absorptionsbanden, die charakteristisch für bestimmte funktionelle Gruppen des Moleküls sind. Zur quantitativen Auswertung von IR-Spektren wird auf das Lambert-Beersche Gesetz zurückgegriffen, das einen Zusammenhang zwischen der Konzentration einer funktionellen Gruppe und der Menge des von ihr absorbierten Lichtes beschreibt:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gleichung 5.2-7})$$

mit I₀ = Primärstrahlintensität, I = Intensität des durchgelassenen Strahls, ε = Absorptionskoeffizient, c = Lösungskonzentration und d = in der Lösung zurückgelegter

¹ M. Hesse; H. Meyer; B. Zeeh (1984)

Weg. Eine darauf basierende Methode wurde in der Vergangenheit erfolgreich an Polyacrylamid-co-Natrium-acrylaten eingesetzt¹.

Da in der Literatur nur wenige Daten der IR-Spektroskopie an Cellulosen vorliegen², ist ein Vergleich der Methylhydroxyethylcellulose-Spektren mit anderen Gruppen schwierig. Es können daher lediglich Daten von nativer Cellulose³ herangezogen werden.

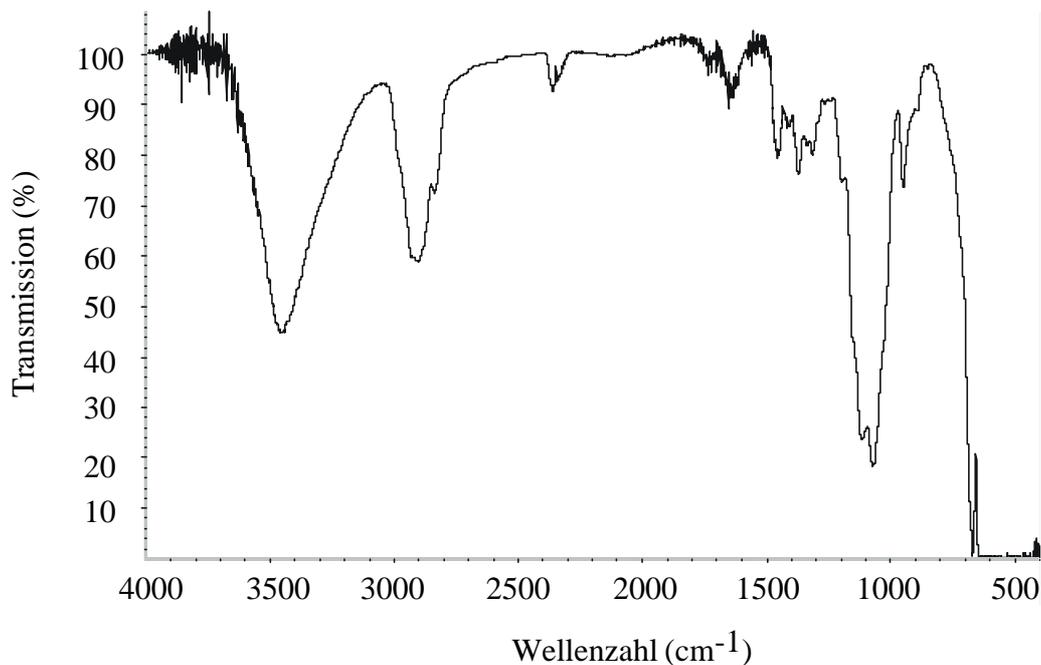


Abbildung 5.2.1-3: IR-Spektrum der Methylhydroxyethylcellulose MHEC 3006.

Die Abbildung 5.2.1-3 enthält das IR-Spektrum der MHEC 3006. Zur Signalzuordnung sei auf die Tabelle 5. verwiesen. Eine quantitative Ermittlung des Gehaltes an Hydroxyl- und Hydroxyethylgruppen konnte in Ermangelung an Vergleichsproben nicht durchgeführt werden.

Tabelle 5.2.1-5: Absorptionsbanden des IR-Spektrums von MHEC 3006.

n (O-H) [cm ⁻¹]	n (C-H) [cm ⁻¹]	d (C-H₂) [cm ⁻¹]	n (C-H) [cm ⁻¹]	n (C-H) [cm ⁻¹]
3448	2904	1458	1140	1069

(v = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung)

¹ W.-M. Kulicke; H.-H. Hörl (1985)

² D. Klemm; B. Philipp; T. Heinze; U. Heinze; W. Wagenknecht (1998)

³ A. Gröbe (1989)

Brechungsindexinkrement (dn/dc)

Zur Bestimmung des Brechungsindexinkrements wurden die Verdünnungsreihe der jeweiligen Probe, beginnend mit der geringsten Konzentration, in das Differentialrefraktometer injiziert. Hierfür wurde eine Spritzenpumpe (*Modell A-99*, Bioblock Scientific, Frankreich) mit Einmalfilter ($0.2\mu\text{m}$) verwendet. Zur Aufnahme der Messungen wurde die Software *dn/dc Version 5.00* (Wyatt Technology) eingesetzt. Die Bestimmung wurde nach dem sogenannten Plateau- oder Treppenzug-Verfahren durchgeführt (Abbildung 5.2.1-4).

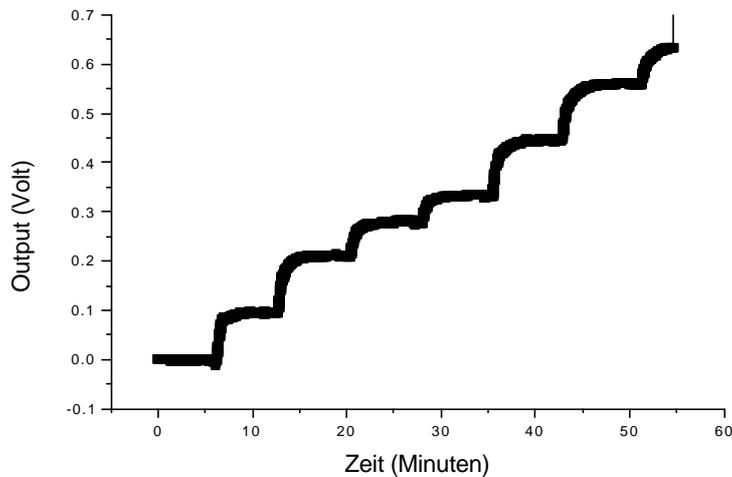


Abbildung 5.2.1-4: dn/dc -Bestimmung nach dem Treppenzug-Verfahren am Beispiel der Probe MHEC 3005.

Das bedeutet, es wird soviel Probenlösung in die Meßzelle injiziert, bis das Signal ein Plateau erreicht hat, danach folgt die nächst höhere Konzentration usw.. Zum Schluß wird zur Bestimmung der Basislinie erneut reines Lösungsmittel verwendet. Zur Auswertung wird die beschriebene Software eingesetzt. Von jeder Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Ergebnisse

Die Tabelle 5.2.1-6 enthält die Ergebnisse der dn/dc -Bestimmungen ohne eine vorherige Dialyse. Es sind jeweils die Ergebnisse der Doppelbestimmung mit dem zugehörigen Fehler angegeben. In der letzten Spalte befindet sich der aus beiden Messungen errechnete Mittelwert.

Tabelle 5.2.1-6: *dn/dc*-Ergebnisse ohne Dialyse.

Probe	1. Messung	2. Messung	Mittelwert
MHEC 3000	n.b.	n.b.	n.b.
MHEC 3002	0.1367 +/- 0.0003	0.1362 +/- 0.0006	0.1365 +/- 0.0005
MHEC 3008	0.1337 +/- 0.0014	0.1352 +/- 0.0011	0.1345 +/- 0.0013
MHEC 3003	0.1306 +/- 0.0023	0.1308 +/- 0.0028	0.1307 +/- 0.0026
MHEC 3007	0.1307 +/- 0.0036	0.1304 +/- 0.0037	0.1306 +/- 0.0037
MHEC 3004	0.1362 +/- 0.0002	0.1364 +/- 0.0004	0.1363 +/- 0.0003
MHEC 3005	0.1362 +/- 0.0002	0.1362 +/- 0.0004	0.1362 +/- 0.0003
MHEC 3006	0.1349 +/- 0.0001	0.1347 +/- 0.0002	0.1348 +/- 0.0002
MHEC 3010	0.1372 +/- 0.0010	0.1354 +/- 0.0003	0.1363 +/- 0.0007

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die jeweiligen Doppelbestimmungen sehr gut übereinstimmen. Es zeigte sich die aus der Literatur bekannte Molmassenunabhängigkeit des Brechungsindexinkrementes. Die Probe MHEC 3000 wurde nicht mit einbezogen, da sie sich nicht reproduzierbar vermessen ließ. Ein während der Messung eingesetzter Filter (0.2µm) verstopfte jedesmal. Dieses deutet daraufhin, daß es bei dieser Probe zu einer Assoziation/Aggregation der Polymere kommt. Bei der Mittelwertbestimmung aller Messungen wurde der höchste und niedrigste Wert nicht gewertet (MHEC 3003 und MHEC 3002). Hierbei ergab sich ein dn/dc von $0.1348 \text{ cm}^3/\text{g} \pm 0.0022 \text{ cm}^3/\text{g}$ (bzw. $0.1323 \text{ cm}^3/\text{g} \pm 0.007 \text{ cm}^3/\text{g}$ unter Einbeziehung der Extremwerte). Der Unterschied zwischen den beiden Werten beträgt weniger als zwei Prozent.

In der Tabelle 5.2.1-7 sind die Ergebnisse der Proben nach Gleichgewichtsdialyse aufgeführt.

Tabelle 5.2.1-7: *dn/dc*-Ergebnisse nach vorheriger Dialyse.

Probe	1.Messung	2. Messung	Mittelwert
MHEC 3000	n.b.	n.b.	n.b.
MHEC 3002	0.1158 +/- 0.0003	0.1145 +/- 0.0003	0.1152 +/- 0.0003
MHEC 3008	0.1326 +/- 0.0003	0.1316 +/- 0.0009	0.1322 +/- 0.0006
MHEC 3003	0.1308 +/- 0.0001	0.1307 +/- 0.0001	0.1308 +/- 0.0001
MHEC 3007	0.1237 +/- 0.0002	0.1229 +/- 0.0003	0.1233 +/- 0.0003
MHEC 3004	0.1319 +/- 0.0001	0.1318 +/- 0.0001	0.1319 +/- 0.0001
MHEC 3005	0.1339 +/- 0.0003	0.1337 +/- 0.0004	0.1338 +/- 0.0004
MHEC 3006	0.1281 +/- 0.0002	0.1283 +/- 0.0004	0.1282 +/- 0.0003
MHEC 3010	0.1231 +/- 0.0004	0.1229 +/- 0.0003	0.1230 +/- 0.0004

Hier zeigt sich eine ebenso hohe Reproduzierbarkeit der Messungen wie im Falle der undialysierten Proben (mit der gleichen Ausnahme für MHEC 3000 wie oben beschrieben). Die Werte liegen für das dn/dc zwischen 0.1152 und 0.1338 und ergeben einen Mittelwert von $0.1272 \text{ cm}^3/\text{g} + 0.0063 \text{ cm}^3/\text{g}$ (bzw. $0.1282 \text{ cm}^3/\text{g} + 0.0041 \text{ cm}^3/\text{g}$ unter Einbeziehung der Extremwerte).

Die Differenz zwischen dem dn/dc mit und ohne Dialyse ist nicht sehr groß. Sie beträgt absolut nur $0.066 \text{ cm}^3/\text{g}$ bzw. prozentual knapp fünf Prozent. Eine Vernachlässigung ist aber aufgrund ihrer Bedeutung bei der Ermittlung exakter Molmassen mit Hilfe der Lichtstreuung nicht zulässig, wie in Kapitel 4.4 beschrieben wurde. Für die im Ergebnisteil folgenden Messungen (ohne das *Nachsalz-Verfahren*) wurde das dn/dc mit Dialyse von 0,1348 eingesetzt, da im allgemeinen von einer dialysierenden Wirkung auf den SEC-Säulen ausgegangen wird.

Da es ein Ziel der Untersuchungen war, zu klären, inwieweit die Probenpräparation Einfluß auf die erhaltenen Ergebnisse nimmt, wurde auch ein dn/dc für nachgesalzte Proben bestimmt (siehe Kapitel 5.2.3). Dieses bedeutet, das die Elektrolyteinstellung erst nach dem vollständigen Lösen der Probe vorgenommen wurde. Hier sind keine großen Abweichungen zu den dialysierten Proben zu erwarten, da die Veränderung des Brechungsindex und damit des Brechungsindexinkrementes hauptsächlich vom Polymeren, nicht aber von der Art des

Lösevorganges abhängen sollte¹. Die in Tabelle 5.2.1-8 dargestellten Ergebnisse spiegeln diese Erwartungen wieder.

Tabelle 5.2.1-8: dn/dc-Ergebnisse nachgesalzter Proben.

Probe	1.Messung	2. Messung	Mittelwert
MHEC 3000	n.b.	n.b.	n.b.
MHEC 3002	0.1178 +/- 0.0014	0.1269 +/- 0.0014	0.1224 +/- 0.0014
MHEC 3008	0.1319 +/- 0.0001	0.1319 +/- 0.0004	0.1319 +/- 0.0003
MHEC 3003	0.1405 +/- 0.0004	0.1391 +/- 0.0009	0.1398 +/- 0.0007
MHEC 3007	0.1415 +/- 0.0002	0.1403 +/- 0.0003	0.1409 +/- 0.0003
MHEC 3004	0.1270 +/- 0.0010	0.1280 +/- 0.0012	0.1275 +/- 0.0011
MHEC 3005	0.1285 +/- 0.0001	0.1282 +/- 0.0004	0.1284 +/- 0.0003
MHEC 3006	0,1291 +/- 0.0003	0,1295 +/- 0.0003	0,1293 +/- 0.0003
MHEC 3010	0.1297 +/- 0.0005	0.1298 +/- 0.0009	0.1298 +/- 0.0007

Das ermittelte Brechungsindexinkrement liegt mit $0.1313 \text{ cm}^3/\text{g} + 0.0045 \text{ cm}^3/\text{g}$ (bzw. $0.1311 \text{ cm}^3/\text{g} + 0.0062 \text{ cm}^3/\text{g}$ unter Einbeziehung der Extremwerte) genau zwischen den beiden oben ermittelten Werten. Die geringe Abweichung zu den „mit Lichtstreuung“ angesetzten Proben ist auf Meßgenauigkeiten zurückzuführen.

Für die MHEC 3000 zeigten sich auch hier generelle Schwierigkeiten bei der Durchführung der Messungen. Aufgrund der beschriebenen Molmassenunabhängigkeit des Brechungsindexinkrements wurde der erhaltene Mittelwert auch auf die Messungen dieser Probe angewendet.

¹ P. Kratochvil (1987)

Lagerstabilität der Proben

Die Überprüfung der Lagerstabilität sollte sicherstellen, daß die Ergebnisse der Messungen unabhängig vom Alter der Proben sind. Mit Alter ist hier ein Zeitraum von bis zu sechs Monaten definiert. Es wurde einerseits die Lagerstabilität des Feststoffs und andererseits die der Probenlösungen ermittelt. Im ersten Fall geschah dies durch die Bestimmung der Staudinger-Indices unmittelbar nach der Synthese der Produkte bzw. nach sechs Monaten. Im zweiten Fall wurden die wäßrigen Lösungen der Cellulosederivate über einen Zeitraum von vier Wochen mittels Größenausschlußchromatographie / Lichtstreuophotometer /- Konzentrationsdetektor bezüglich ihrer Molmasse untersucht. Die zusätzliche Untersuchung der wäßrigen Lösungen war nötig, da sich die Polymere erst innerhalb von 3 – 4 Tagen optisch klar lösten. Laut allgemein üblicher Empfehlung¹ sollten angesetzte Injektionslösungen allerdings innerhalb von 48 Stunden vermessen werden. Zur Untersuchung der wäßrigen Lösungen wurde lediglich ein Zeitraum von maximal vier Wochen gewählt, weil längere Standzeiten zu Einflüssen auf die Konzentration durch Verdunstung hätten führen können.

Viskosimetrische Untersuchungen

In Tabelle 5.2.1-9 sind die ermittelten Staudinger-Indices des MHEC-Satzes zusammengefaßt

Tabelle 5.2.1-9: Staudinger-Indices der MHEC-Proben innerhalb von sechs Monaten.

Probe	Staudinger-Index (Synthese)* [cm ³ /g]	Staudinger-Index (6 Monate) [cm ³ /g]
MHEC 3000	1316	1330
MHEC 3002	784	815
MHEC 3008	473	459
MHEC 3003	425	433
MHEC 3007	294	270
MHEC 3004	123	124
MHEC 3005	109	94
MHEC 3006	74	82
MHEC 3010	140	148

Die Staudinger-Indices nach der Synthese wurden von der Fa. Wolff Walsrode AG bestimmt (0,1 m NaNO₃, 25°C).

¹ DIN-55672-3

Es zeigen sich keine signifikante Veränderungen der Grenzviskositäten über einen Zeitraum von sechs Monaten. Die Abweichungen der Meßwerte voneinander liegen innerhalb der üblichen Meßgenauigkeit.

Streulichtmessungen (SEC/MALLS/DRI)

Zur Stabilitätsuntersuchung der wäßrigen Lösungen wurde exemplarisch die, nach den Viskosimetriedaten, hochmolekulare MHEC 3002 untersucht. Innerhalb von vier Wochen wurden alle fünf Tage Messungen durchgeführt. In Abbildung 5.2.1-5 sind die Elutionsdiagramme von sechs Injektionslösungen unterschiedlicher Standzeit gezeigt.

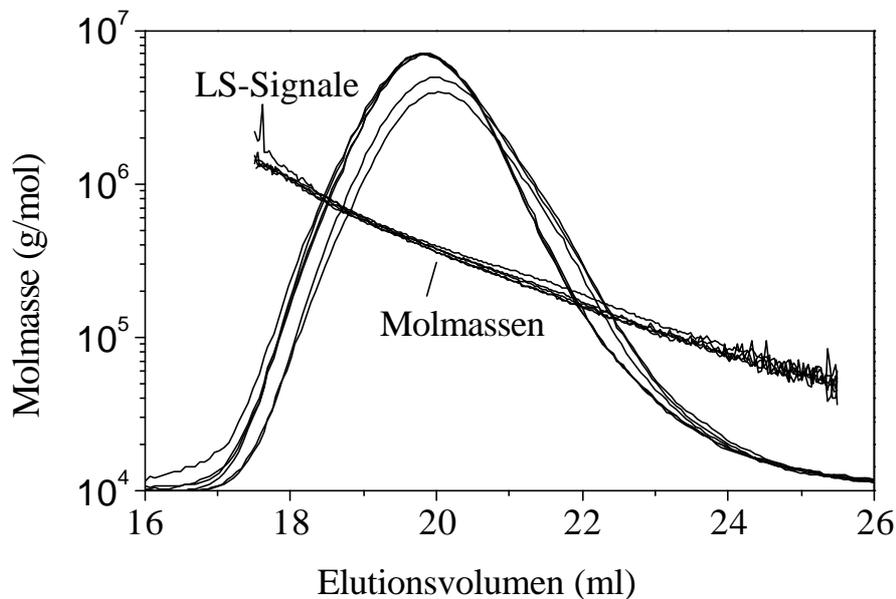


Abbildung 5.2.1-5: Elutionsdiagramme von MHEC-Lösungen unterschiedlicher Standzeit der Probe MHEC 3002.

Es ergaben sich annähernd deckungsgleiche Kurvenzüge für die sechs Injektionen. Zusammen mit den in Tabelle 5.2.1-10 aufgeführten Molmassen ließ sich nachweisen, daß die wäßrigen Lösungen über einen Zeitraum von nahezu einem Monat keiner meßbaren Degradation unterliegen.

Tabelle 5.2.1-10: Ergebnisse zur Untersuchung der Lagerstabilität am Beispiel der MHEC 3002.

Zeitpunkt der Messung nach Zentrifugation (Tage)	Molmasse M_w (g/mol)
0	321.000
5	326.000
10	317.000
15	314.000
20	319.000
26	322.000

Zusammenfassend lassen die Untersuchungen zur Lagerstabilität der Methylhydroxyethylcellulosen den Schluß zu, daß die Feststoffe und wäßrigen Lösungen innerhalb der gewählten Zeiträume von vier Wochen bzw. sechs Monaten keiner meßbaren Alterung unterliegen. Dennoch wurden für die weiteren Analysen jeweils *frische* Lösungen („frisch“ im Sinne der Zeit, die der vollständige Lösevorgang in Anspruch nimmt) verwendet, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können.

Kalibrierung der SEC

Neben der vorhergehend beschriebenen Charakterisierung des Probensatzes ist für die vorgesehene relative Molmassenbestimmung die Kalibrierung der SEC-Säulen notwendig. Diese stellt, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, die wesentliche Grundvoraussetzung zur Ermittlung der relativen Molmassen und Molmassenverteilungen dar. Da zur Ermittlung optimierter Meßbedingungen auch die Auswahl der geeigneten Säulen gehört, wurden Trennsäulen von drei verschiedenen Herstellern in die Untersuchungen mit einbezogen (siehe Kapitel 7.3.7). Zur Kalibrierung dieser Säulensätze wurden acht Pullulan-Standards (PSS, Mainz) eingesetzt. Pullulan (Abbildung 5.2.1-6) ist ein Fermentationspolymer, daß im Bioreaktor vom Pilz *Aureobasidium pullulans* gebildet wird.

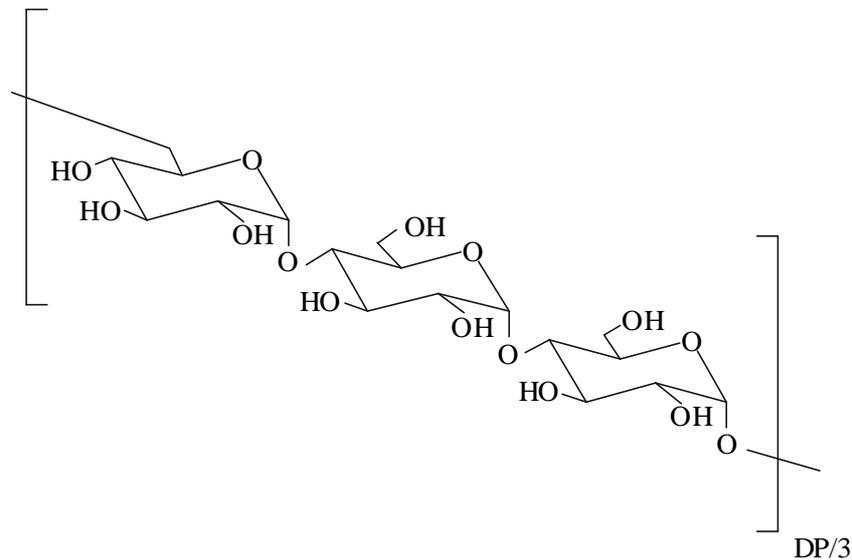


Abbildung 5.2.1-6: Pullulan-Ausschnitt: α (1,6)-verknüpfte Wiederholungseinheiten aus α (1,4)-verknüpfter D-Glucose.

Es handelt sich um ein lineares Polysaccharid aus α -1,6-verknüpften D-Maltotriose-Einheiten, die wiederum aus drei α -1,4-verknüpften Glucosemolekülen bestehen.

Zur Erstellung der Kalibriergeraden wurde die sogenannte Peak-Positionsmethode angewendet. Hierbei werden die Peakmaxima gegen das Elutionsvolumen aufgetragen. Das Elutionsvolumen bietet gegenüber der Elutionszeit den Vorteil, daß es unabhängig von Schwankungen des Flusses ist. Die graphische Darstellung ist halblogarithmisch, d.h. das Elutionsvolumen wird linear auf der Abszisse, die Molmasse logarithmisch auf der Ordinate

aufgetragen. In Abbildung 5.2.1-7 sind die Kalibriergeraden der relativen Auswertungen dargestellt.

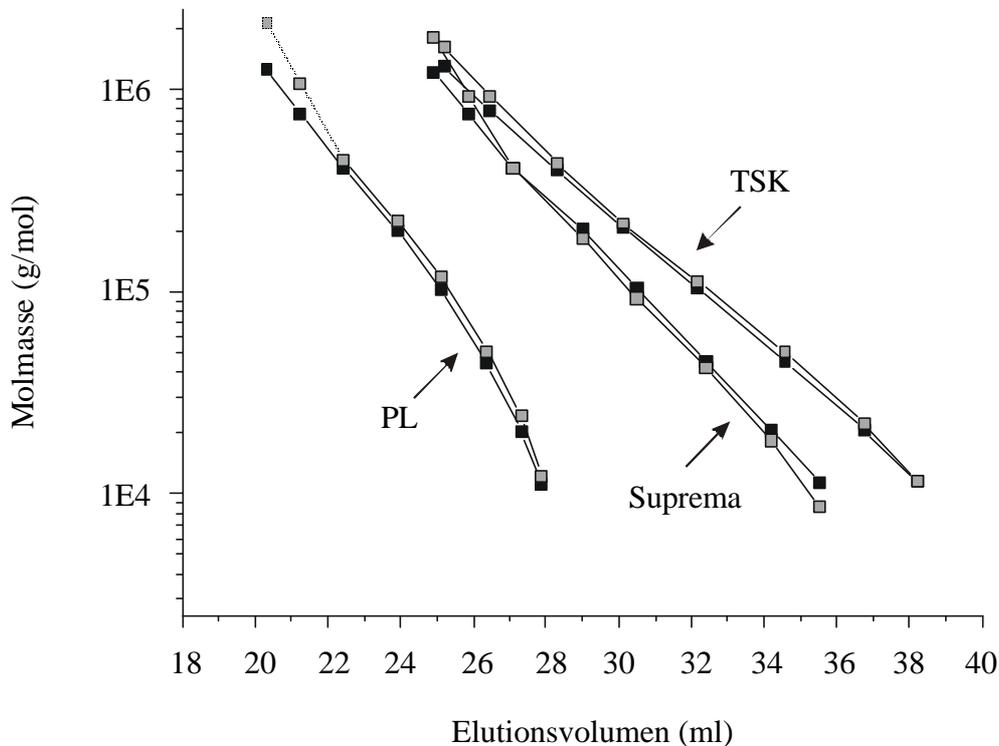


Abbildung 5.2.1-7: Relative Kalibrierung der SEC-Säulensätze anhand von Pullulan-Standards (schwarze Symbole). Zur Veranschaulichung wurden die Kalibriergeraden der absoluten Auswertung (graue Symbole) eingefügt.

Dabei wird aus der Darstellung sichtbar, daß die PL-Säulen über den kleinsten Bereich eluieren (ca. 8 ml) und die größte Steigung der Kalibriergeraden besitzen. Die Suprema- und TSK-Säulen eluieren über einen größeren Bereich (10,5 ml bzw. 13 ml) und weisen eine geringere Steigung auf. Der geringe Elutionsbereich der PL-Säulen resultiert aus der Tatsache, daß es sich bei dieser Kombination nur um drei, im Gegensatz zu vier Säulen der beiden anderen Systeme handelt. In Kombination mit der größeren Steigung der Geraden kann bei den PL-Säulen von einer geringeren Selektivität und Auflösung im Vergleich zu den Suprema- und TSK-Säulen ausgegangen werden. Eine Fraktionierung sollte daher bei vergleichbarer Trennbodenzahl pro Säule schlechtere Ergebnisse liefern. Die beiden letztgenannten Säulensysteme unterscheiden sich diesbezüglich nicht wesentlich voneinander. Die TSK-Säulen sollten aufgrund der geringeren Steigung und des größeren Elutionsbereichs die beste Fraktionierung ermöglichen. Ausgehend von den reinen Herstellerangaben, bezogen auf die Bodenzahlen (Kap. 7.3.7), wäre dies für die TSK-Säulen nicht zu erwarten.

Die zur Veranschaulichung enthaltenen Kalibriergeraden der absoluten Bestimmung zeigen deutliche Abweichungen zwischen den beiden Methoden. Mit dem Begriff „Kalibriergerade aus der absoluten Bestimmung“ ist keine Kalibrierung im eigentlichen Sinne gemeint, da die Lichtstreuung als Absolutmethode ohne eine Kalibrierung auskommt. Vielmehr sind hier die gemessenen Absolutwerte der Molmassen aufgetragen worden. Die Unterschiede der beiden Methoden werden durch die halblogarithmische Darstellung nicht so deutlich, wie es durch die Meßergebnisse belegt wird (Tabelle 5.2.1-11). Die Kalibriergeraden der relativen Auswertungen zeigen einen stärker s-förmig geschwungenen Verlauf als die Absolutwerte. Dies liegt daran, daß im hochmolekularen Bereich (Probe 1.660.000) die vom Hersteller angegebene Molmasse von 1.660.000 g/mol eingesetzt wird, ohne dies überprüfen zu können. Hingegen zeigt die Kopplung mit der Lichtstreuung ein anderes Bild. Für die höchstmolekulare Probe 1.660.000 wird eine Molmasse von 1.250.000 bis 1.300.000 g/mol ermittelt. Da die Lichtstreuung eine Absolutmethode ist, wäre es möglich, daß die hochmolekularen Pullulane während der Fraktionierung auf den Säulen degradiert werden. Entsprechend niedrige Molmassen wurden aber auch bei einer anderen Fraktionierungsmethode, der Fluß Feld-Fluß-Fraktionierung, bei der keine so große mechanische Beanspruchung wie auf den SEC-Säulen stattfinden sollte, gefunden¹.

Tabelle 5.2.1-11: Ergebnisse der Pullulan-Kalibrierung.

Pullulan Standard	PL-Säulen M_w relativ [g/mol]	PL-Säulen M_w absolut [g/mol]	Suprema M_w relativ [g/mol]	Suprema M_w absolut [g/mol]	TSK M_w relativ [g/mol]	TSK M_w absolut [g/mol]
11.800	12.200	11.200	8.600	11.400	11.500	11.400
22.800	24.400	20.400	18.300	20.500	22.300	20.800
47.300	50.500	44.150	42.200	45.200	50.100	44.800
112.000	119.100	102.500	92.400	104.400	112.200	104.500
212.000	221.900	201.900	184.200	203.400	217.600	208.400
404.000	445.200	405.850	410.600	410.300	430.100	401.000
788.000	1.069.800	756.900	926.500	754.000	925.900	788.700
1.660.000	2.127.000	1.259.300	1.802.400	1.253.500	1.623.600	1.308.000

¹ U. Adolphi (1996)

Daher scheinen andere Faktoren die Stabilität der hochmolekularen Pullulane zu beeinflussen. Aufgrund dieser Abweichungen sollte die relative Kalibriergerade, insbesondere im hochmolekularen Bereich, nur eingeschränkt eingesetzt werden.

Die getroffene Einschätzung bezieht sich dabei nur auf die Pullulan-Messungen und kann nicht ohne weiteres auf Probenmaterial mit anderer Lösungsstruktur angewendet werden, wie den in Kapitel 5.2 untersuchten Methylhydroxyethylcellulosen. Die Flexibilität der 1,6-verknüpften Pullulane ist größer als die der 1,4-verknüpften Cellulosederivate, die als „semiflexibel“ bezeichnet werden¹. Daher sollte unter gleichen Bedingungen, der hydrodynamische Radius von Pullulan für eine bestimmte Molmasse kleiner als der der Cellulosederivate sein. Das heißt, die relative Bestimmung der Molmassen wird für die Cellulosen höhere Werte als die Absolutmethode liefern. Sinnvoller wäre die Verwendung von Methylhydroxyethylcellulose-Standards, solche Standards sind aber nicht erhältlich. Dieser Nachteil der relativen Methoden kann zu großen Fehlern führen². Man gibt daher die ermittelten Molmassen auch nur als Äquivalentmolmassen, bezogen auf eine Pullulan-Kalibrierung, an.

¹ D.A. Brandt, B.A. Burton (1981)

² D.S. Poche; A.J. Ribes; D.L. Tipton (1998)

5.2.2 Einfluß der Auswertemethode und Trennmatrix auf die Molmasse und deren Verteilung

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, welchen Einfluß verschiedene Säulenfüllmaterialien auf die Bestimmung der Molmassenmittelwerte haben. Des weiteren soll der Einfluß einer relativen, absoluten oder eingeschränkt relativen Auswertung auf die beschriebenen Parameter ermittelt werden. Die Bezeichnung *eingeschränkt relativ* wird hierbei für eine Relativauswertung unter Verwendung der Auswertegrenzen der Absolutmethode verwendet. Darüber hinaus werden die Auswirkungen der unterschiedlichen Auswertemethoden auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bestimmt.

5.2.2.1 Einfluß des Säulenfüllmaterials

Zur Untersuchung des Einflusses der Säulenfüllmaterialien wurde der Methylhydroxyethylcellulose-Probensatz auf SEC-Säulen von drei verschiedenen Herstellern vermessen. Bei den verwendeten Säulen handelte es sich um die PL-aquagel-OH (PL), Suprema (PSS) und TSK (TosoHaas). Nähere Angaben hierzu befinden sich im Kapitel 7.3.7.

Um die Messungen direkt miteinander vergleichen zu können, werden im folgenden jeweils die Elutionsdiagramme einer Probe auf allen Chromatographie-Systemen einander gegenübergestellt. Die Auswertung wurde auf die Absolutbestimmung per Lichtstreuung beschränkt. Das dieses vertretbar ist, zeigt sich im Kapitel 5.2.2.2 (Einfluß des Auswerteverfahrens) deutlich. Die Probenlösungen wurden nach dem sogenannten Standardverfahren (siehe Anhang) erzeugt. Das zur Auswertung verwendete Brechungsindexinkrement betrug $0.135 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Abfolge der Proben spiegelt die aufgrund der Staudinger-Indices zu erwartenden Molmassen in abnehmender Reihenfolge wieder. Ausnahme ist die Probe MHEC 3010, die durch eine abweichende Degradationsmethode erhalten wurde und daher am Schluß dieses Abschnitts aufgeführt ist.

MHEC 3000

In Abbildung 5.2.2.1-1 zeigt sich, bei Trennung über die PL-Säulen, daß sowohl das Streulicht-, als auch das Konzentrationssignal eine stark ausgeprägte Schulter im hochmolekularen und eine schwach ausgeprägte Schulter im niedermolekularen Bereich besitzen. Eine separate Auswertung der Bereiche ist aufgrund der gering ausgeprägten Separation nicht sinnvoll. Die Molmassengerade zeigt einen annähernd linearen Verlauf, was

ebenfalls gegen eine getrennte Auswertung spricht. Die ermittelte gewichtsmittlere Molmasse M_w beträgt 621.000 g/mol, der Trägheitsradius 70.4 nm.

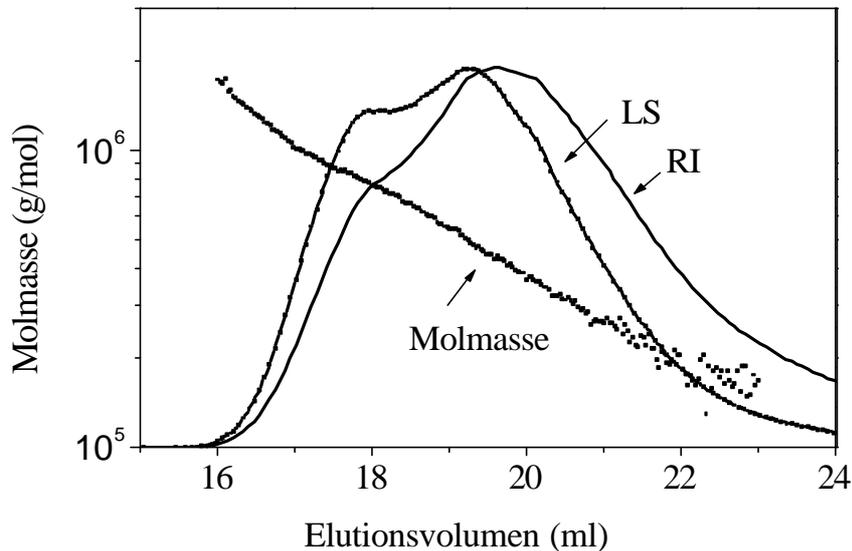


Abbildung 5.2.2.1-1. Probe MHEC 3000 auf PL-Säulen.

Bei Trennung auf den Suprema (Abbildung 5.2.2.1-2)- und TSK-Säulen (Abbildung 5.2.2.1-3) ergibt sich ein ähnliches Bild. Es zeigen sich uneinheitliche Elutionsverläufe. Dies bezieht sich sowohl für das RI-, wie auch für das Streulichtsignal. Die Supremas zeigen dabei am deutlichsten einen bimodalen Verlauf. Es kommt offensichtlich zu einer besseren Auftrennung der Probe. Dies spiegelt sich auch im nichtlinearen Verlauf der Molmassengerade wieder, der auf verschiedene Lösungsstrukturen schließen lässt. Da auch hier eine Auswertung einzelner Bereiche des Elutionsdiagramms nicht sinnvoll erscheint, müssen sowohl die erhaltene Molmasse ($M_w = 672.000$ g/mol) als auch der Trägheitsradius ($R_{Gz} = 72.9$ nm) als Mittelwert einer Probe uneinheitlicher Lösungsstruktur bezeichnet werden.

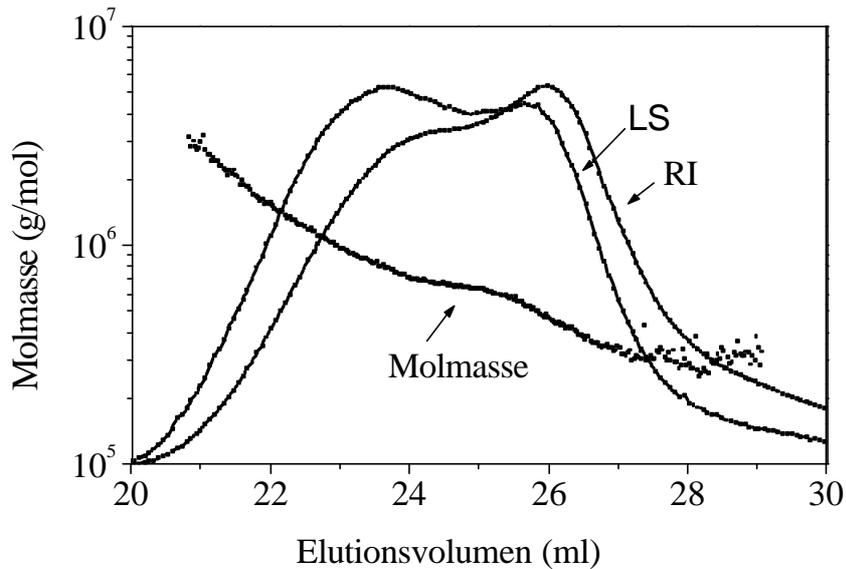


Abbildung 5.2.2.1-2: MHEC 3000 auf Suprema-Säulen.

Beim Verlauf des Elutionsdiagramms auf den TSK-Säulen sind keine signifikanten Unterschiede zu den anderen Säulensystemen sichtbar. Für den auswertbaren Bereich ergeben sich ein M_w von 720.000 g/mol und ein Trägheitsradius von 75.6 nm.

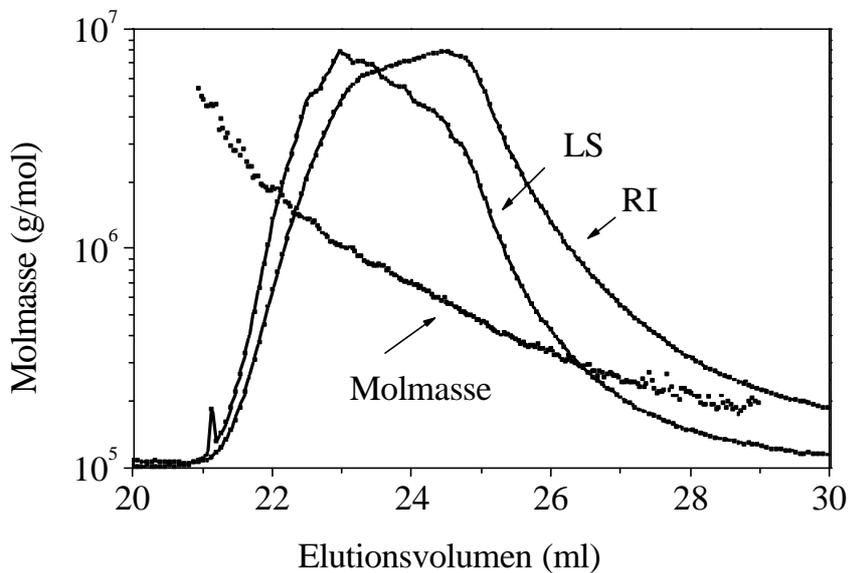


Abbildung 5.2.2.1-3. MHEC 3000 auf TSK-Säulen.

Wie in Tabelle 5.2.2.1-1 dargestellt, unterscheiden sich die Ergebnisse der MHEC 3000 auf den einzelnen SEC-Systemen nicht sehr stark voneinander. Es fällt lediglich auf, daß die Verteilungsbreite M_w/M_n für die Supremas mit 1,15 im Vergleich zu den beiden anderen

Säulensätzen deutlich geringer ist. Da die Injektionslösungen aus einer Stammlösung entnommen wurden, spricht dies für eine weniger geeignete Auftrennung der hochmolekularen Probe durch die Suprema-Säulen.

Tabelle 5.2.2.1-1. Ergebnisse der Messungen an Probe MHEC 3000.

Säulensystem	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n	R_{Gz} (nm)
PL-aquagel-OH	451.000	621.000	796.000	1,38	70,4
Suprema	584.000	672.000	744.000	1,15	72,9
TSK-Gel	516.000	720.000	936.000	1,39	75,6

MHEC 3002

Die Untersuchung der Probe 3002 zeigt ebenfalls keine prägnanten Unterschiede zwischen den eingesetzten Säulentypen. Aus den Abbildung 5.2.2.1-4, 5.2.2.1-5 und 5.2.2.1-6 ist zu entnehmen, daß die jeweiligen Konzentrationssignale (RI) und Lichtstreuungssignale (LS) einen monomodalen Verlauf zeigen.

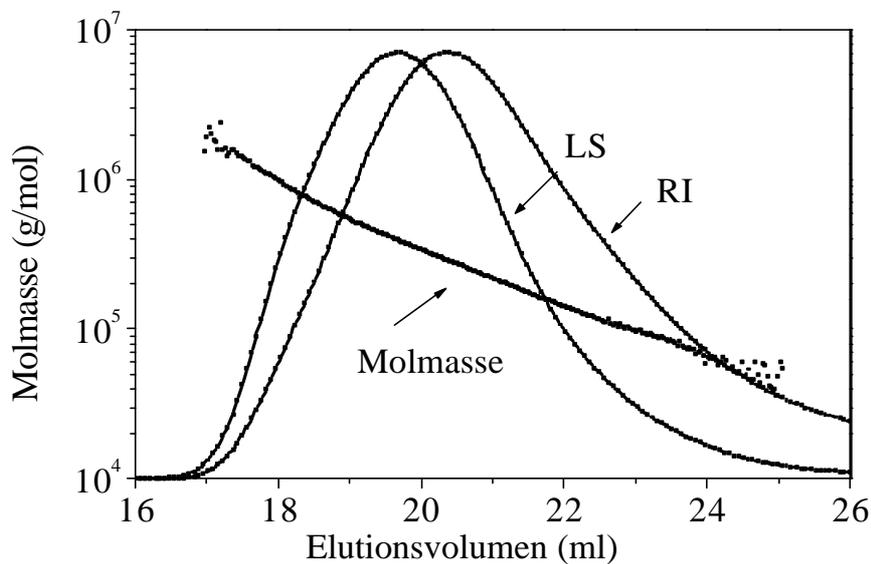


Abbildung 5.2.2.1-4. MHEC 3002 auf PL-Säulen.

Die Molmassenkurve zeigt einen linearen Verlauf, wie er bei monomodalen Peaks üblich ist.

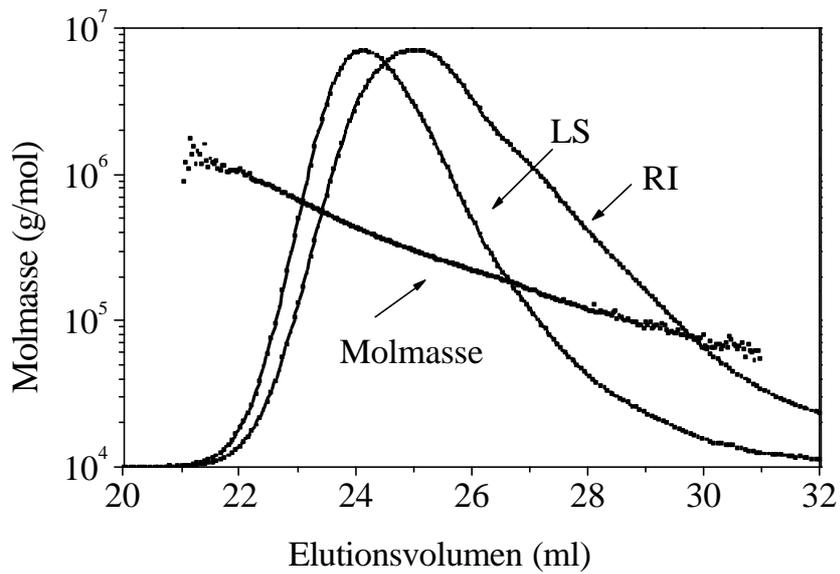


Abbildung 5.2.2.1-5: MHEC 3002 auf Suprema-Säulen.

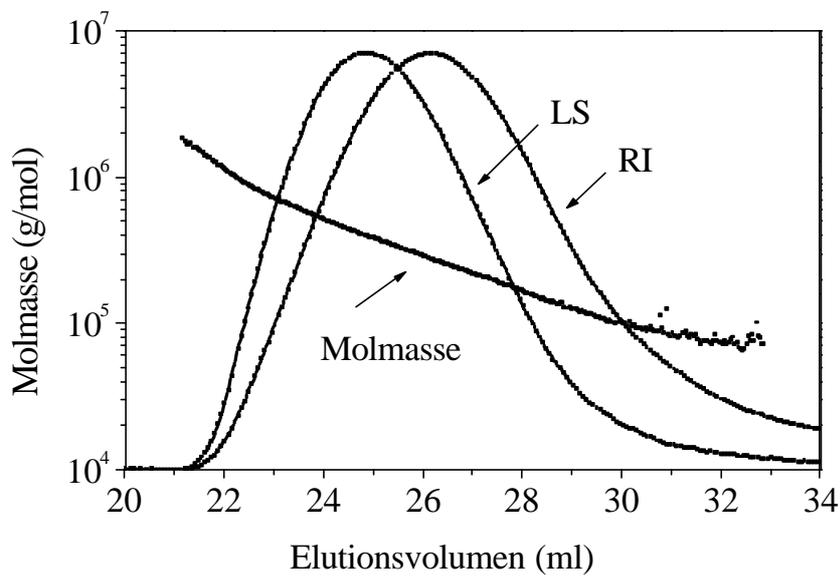


Abbildung 5.2.2.1-6: MHEC 3002 auf TSK-Säulen.

Mit den PL-Säulen wurde eine Molmasse von 324.000 g/mol und ein Trägheitsradius von 67,2 nm ermittelt. Für die Suprema-Säulen ergeben sich 300.000 g/mol und 63,8 nm; für die TSK-Säulen 318.000 g/mol und 67,4 nm. Neben dem monomodalen Verlauf zeigt die

Untersuchung der MHEC 3002 als größte Veränderung zur MHEC 3000 eine deutlich angestiegene Polydispersität von ca. 1,4 auf ungefähr 1,8 (Tabelle 5.2.2.1-2).

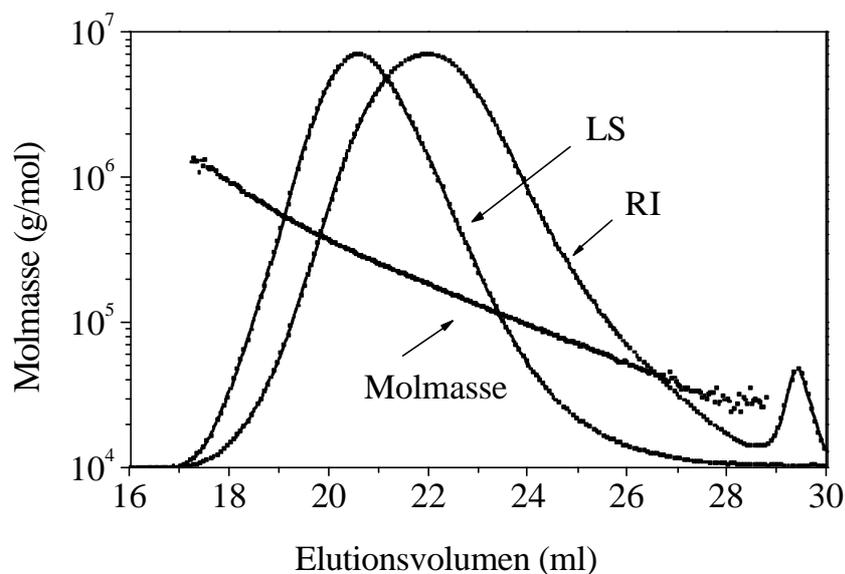
Tabelle 5.2.2.1-2. Ergebnisse der Messungen an Probe MHEC 3002.

Säulensystem	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n	R_{Gz} (nm)
PL-aquagel-OH	176.000	324.000	494.000	1,84	67,2
Suprema	181.000	300.000	425.000	1,66	63,8
TSK-Gel	177.000	318.000	479.000	1,80	67,4

Die größere Dispersität im Vergleich zur Ausgangsprobe (MHEC 3000) ist dabei voraussichtlich auf die chemische Degradation der Probe zurückzuführen.

MHEC 3008

Bei der MHEC 3008 zeigen sich Abweichungen der einzelnen Elutionsdiagramme voneinander (Abbildung 5.2.2.1-7a-c). In Abbildung 5.2.2.1-7a sieht man deutlich die Überschneidung des Konzentrationssignals mit dem Salzpeak. Dies bedeutet für die PL-Säulen eine Beeinflussung der ermittelten Molmassen im niedermolekularen Bereich.



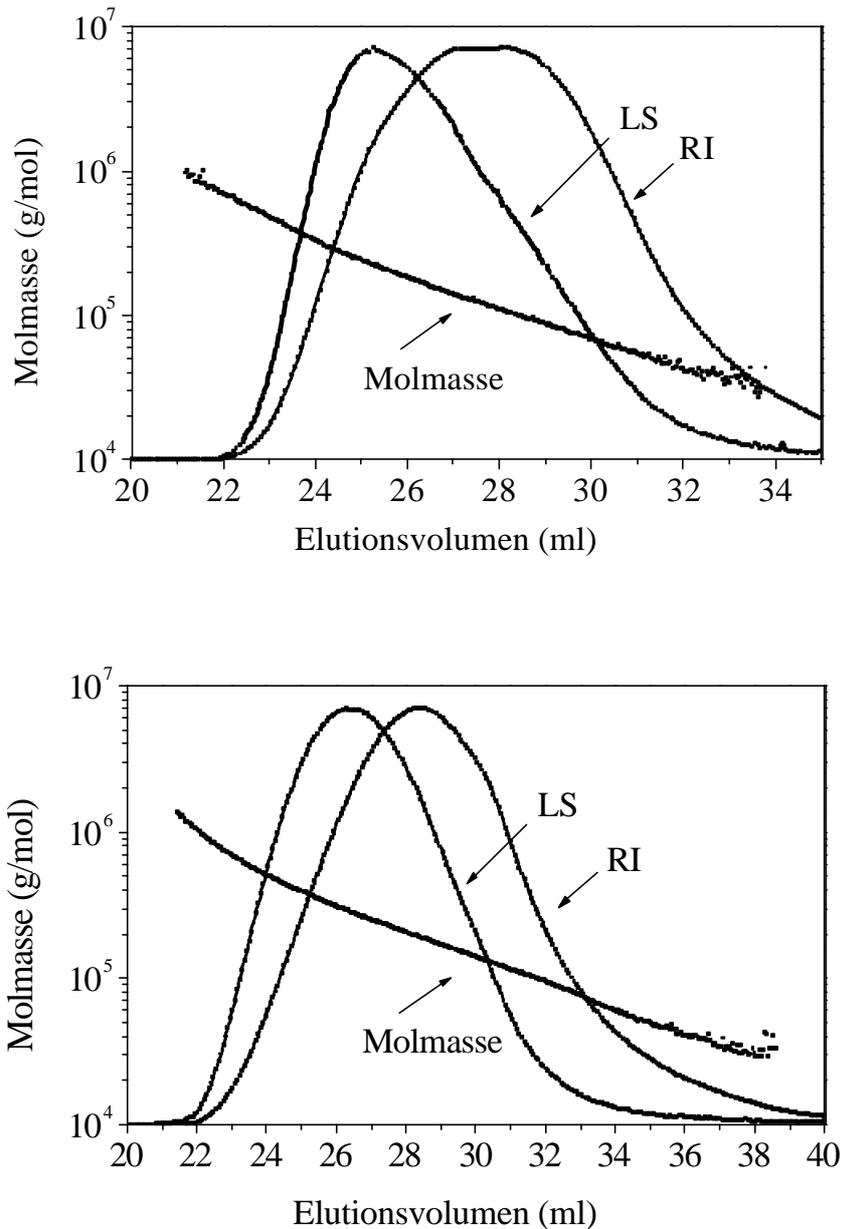


Abbildung 5.2.2.1-7a-c: MHEC 3008 auf PL- (oben), Suprema- (mitte) und TSK-Säulen (unten).

Für die Suprema- und TSK-Säulen ist diese Beeinträchtigung nicht erkennbar (Abbildung 5.2.2.1-7b bzw. Abbildung 5.2.2.1-7c). Beide Elutionsdiagramme zeigen einen monomodalen Verlauf mit Andeutung einer leichten Schulter im Konzentrationssignal. Die ansonsten geringen Unterschiede der Messungen spiegeln sich in ähnlichen Molmassen und Teilchengrößen wieder (Tabelle 5.2.2.1-3).

Tabelle 5.2.2.1-3: Ergebnisse der Messungen an MHEC 3008.

Säulensystem	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n	R_{Gz} (nm)
PL-aquagel-OH	89.000	173.000	288.000	1,94	48,9
Suprema	96.000	166.000	255.000	1,73	48,2
TSK-Gel	100.000	180.000	288.000	1,79	49,3

MHEC 3003 und 3007

Da sich aus den Elutionsdiagrammen der MHEC 3003 und 3007 keine Unterschiede zwischen den Säulensätzen einerseits und der vorangegangenen Probe MHEC 3008 andererseits zeigten, wird hier auf deren Wiedergabe verzichtet. Die bei MHEC 3008 beschriebene Überlagerung des Konzentrationssignal mit dem Salzpeak verstärkte sich für die PL-Säulen. Hierbei handelte es sich allerdings nicht um eine Überladung des Systems (siehe hierzu Kap. 5.2.3.2 Variation der Probenkonzentration), sondern ist vielmehr ein Zeichen für die schlechte Trennleistung dieser Säulen im niedermolekularen Bereich. Da die Ergebnisse der Messungen in der Reihenfolge sinkender Staudinger-Indices vorgestellt werden, ergeben sich stetig sinkende Molmassenmittelwerte und Teilchengrößen der MHECs 3003 und 3007 (Tabelle 5.2.2.1-4, Tabelle 5.2.2.1-5).

Tabelle 5.2.2.1-4: Ergebnisse der Messungen an MHEC 3003.

Säulensystem	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n	R_{Gz} (nm)
PL-aquagel-OH	81.000	149.000	242.000	1,84	42,5
Suprema	83.000	142.000	217.000	1,72	43,5
TSK-Gel	91.000	160.000	252.000	1,77	45,6

Tabelle 5.2.2.1-5: Ergebnisse der Messungen an MHEC 3007.

Säulensystem	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n	R_{Gz} (g/mol)
PL-aquagel-OH	61.000	107.000	176.000	1,74	35,9
Suprema	61.000	99.000	153.000	1,62	35,6
TSK-Gel	66.000	113.000	182.000	1,72	36,6

MHEC 3004

Im Bereich der niedermolekularen Proben zeigten sich deutlichere Unterschiede der Elutionsvolumina. Während bei den PL-Säulen (Abbildung 5.2.2.1-8) das Konzentrationssignal immer stärker an den Salzpeak heranrückte, wurde im Streulichtdetektor eine Bimodalität sichtbar. Die Konzentration dieses hochmolekularen Peaks war allerdings zu gering für eine getrennte Auswertung. Es ergaben sich eine gewichtsmittlere Molmasse von 39.000 g/mol und ein Trägheitsradius von 25.1 nm.

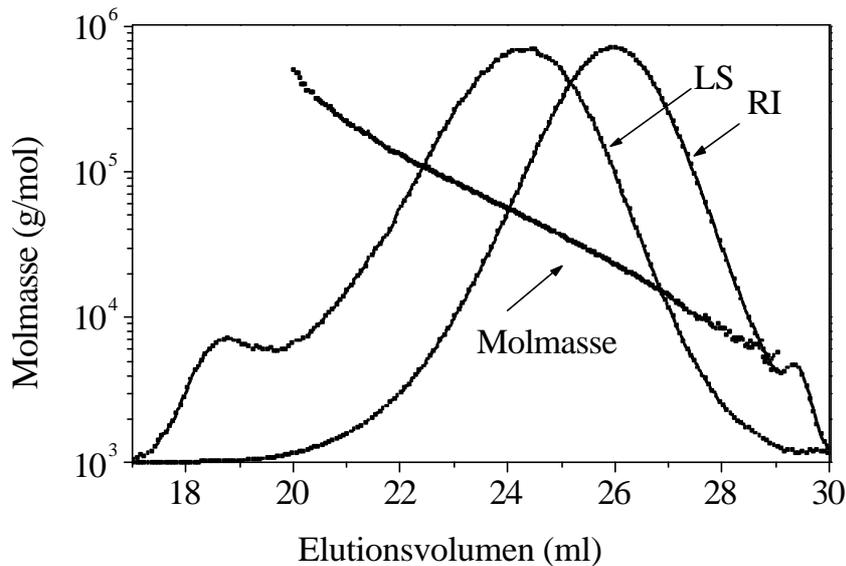


Abbildung 5.2.2.1-8: Elutionsdiagramm der MHEC 3004 auf den PL-Säulen.

Die Suprema-Säulen sind hingegen nicht in der Lage, die Probe so zu fraktionieren, daß eine Bimodalität sichtbar wird (Abbildung 5.2.2.1-9). Andeutungsweise kann im hochmolekularen Teil (~26 – 28 ml) des Streulicht-Signals eine Abweichung vom monomodalen Verlauf erkannt werden.

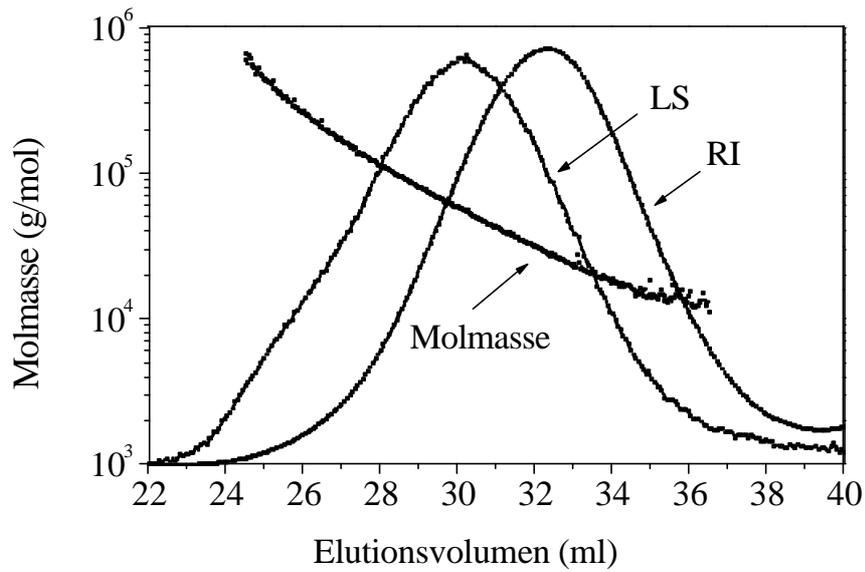


Abbildung 5.2.2.1-9: MHEC 3004 auf Suprema-Säulen.

Die TSK-Säulen erweisen sich bei der Fraktionierung der Probe MHEC 3004 als besonders effektiv. Das Elutionsdiagramm (Abbildung 5.2.2.1-10) zeigt eine deutliche Bimodalität des Streulicht-Signals. Allerdings kann dies auch hier nicht separat ausgewertet werden, da das Konzentrationssignal nur eine Monomodalität zeigt.

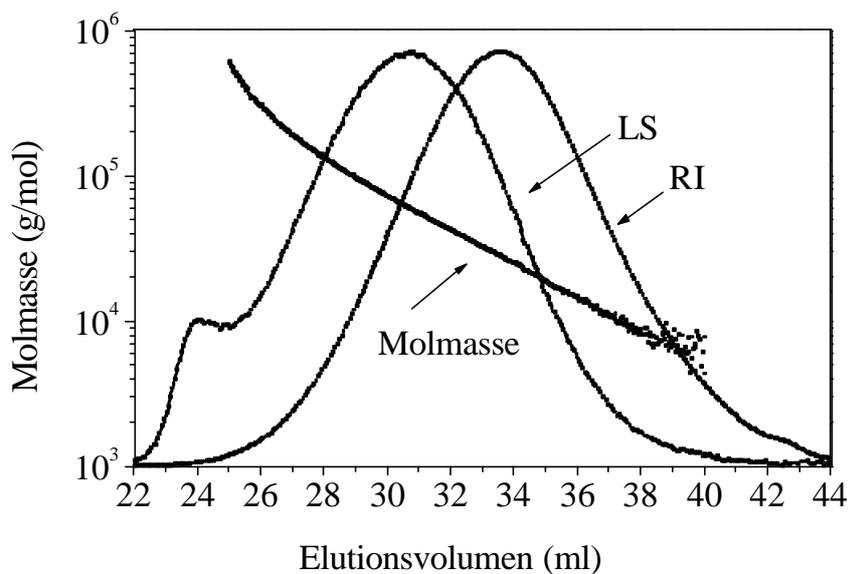


Abbildung 5.2.2.1-10: Elutionsdiagramm der MHEC 3004 auf den TSK-Säulen.

Die Tabelle 5.2.2.1-6 enthält die Zusammenfassung der Meßergebnisse von MHEC 3004 auf den verschiedenen Säulenkombinationen.

Tabelle 5.2.2.1-6: Ergebnisse der Messungen an MHEC 3004.

Säulensystem	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n	R_{Gz} (nm)
PL-aquagel-OH	21.000	39.000	81.000	1,89	25,1
Suprema	24.000	43.000	81.000	1,78	26,9
TSK-Gel	19.000	41.000	83.000	2,14	24,0

MHEC 3005

Der Staudinger-Index der Probe MHEC 3005 ($109 \text{ cm}^3/\text{g}$) wich nur geringfügig von dem der zuvor besprochenen MHEC 3004 ($123 \text{ cm}^3/\text{g}$) ab. Daher wird aufgrund der zu erwartenden geringen Unterschiede auf eine detaillierte Beschreibung hier verzichtet. Die in Tabelle 5.2.2.1-7 zusammengestellten Ergebnisse bestätigen diese Annahme.

Tabelle 5.2.2.1-7: Ergebnisse der MHEC 3005.

Säulensystem	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n	R_{Gz} (nm)
PL-aquagel-OH	18.000	32.000	68.000	1,82	23,7
Suprema	22.000	36.000	62.000	1,64	26,8
TSK-Gel	17.000	34.000	67.000	1,97	24,3

Probe 3006

Die MHEC 3006 ist die niedermolekularste Probe des oxidativen Abbaus. Die Elutionsdiagramme bestätigen die aus den bisher vorgestellten Messungen erhaltenen Erkenntnisse. Für die PL-Säulen (Abbildung 5.2.2.1-11) kommt es zu einer zunehmenden Überlagerung des RI-Probenpeaks mit dem Salzpeak. Eine Unterscheidung ist kaum noch möglich (sichtbare Schulter). Das LS-Signal zeigt eine deutliche Bimodalität, deren Konzentration im hochmolekularen Teil allerdings unterhalb des detektierbaren Bereichs liegt.

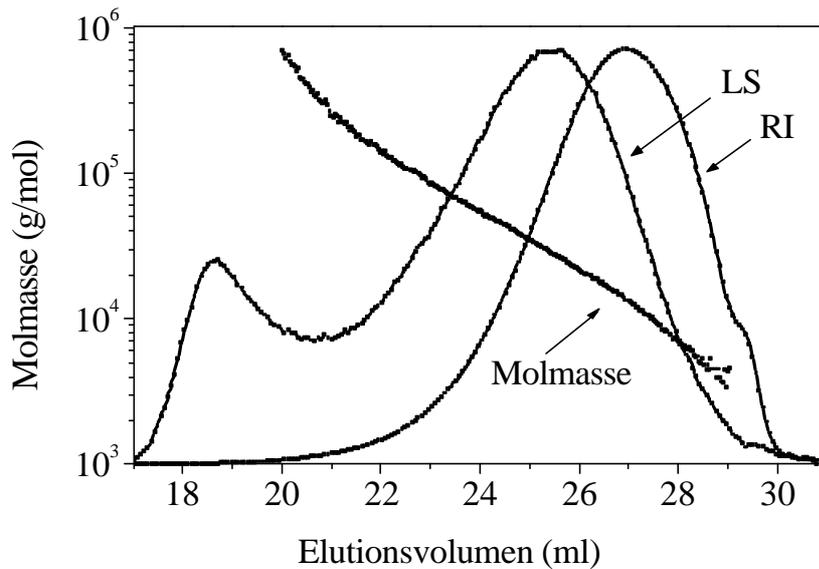


Abbildung 5.2.2.1-11: Elutionsdiagramm der MHEC 3006 auf den PL-Säulen.

Bei den Suprema-Säulen (Abbildung 5.2.2.1-12) ist eine stärkere Ausprägung der hochmolekularen Schulter in der Lichtstreuung sichtbar, während das Konzentrationssignal den bereits bekannten Verlauf (inkl. niedermolekularer Schulter) besitzt. Die Auswertung der hoch- und niedermolekularen Abweichung vom monomodalen Verlauf ist wegen der zu geringen Intensität von Konzentrations- bzw. Streulichtsignal unmöglich.

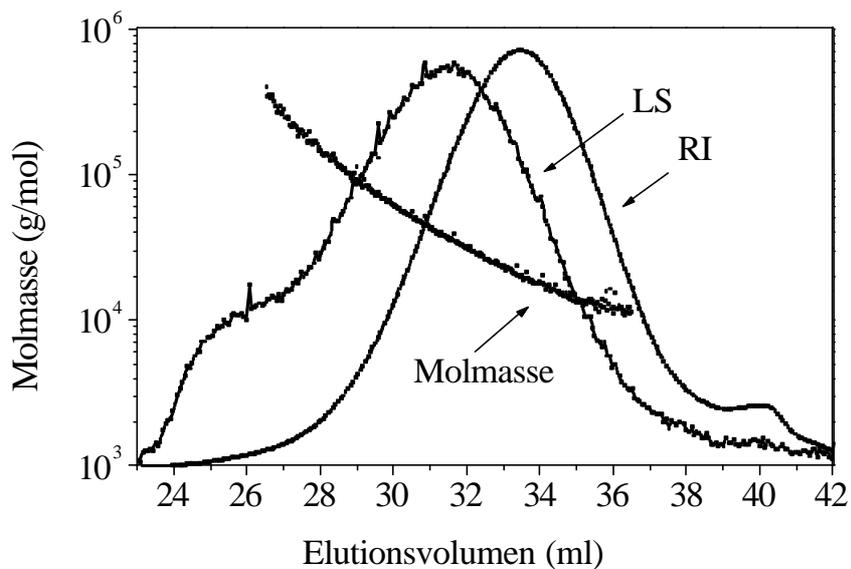


Abbildung 5.2.2.1-12: Elutionsdiagramm der MHEC 3006 auf Suprema-Säulen.

Für die TSK-Säulen (Abbildung 5.2.2.1-13) ist die deutliche Ausprägung der Bimodalität im Streulichtsignal sichtbar, während das RI-Signal nur eine Monomodalität sichtbar macht.

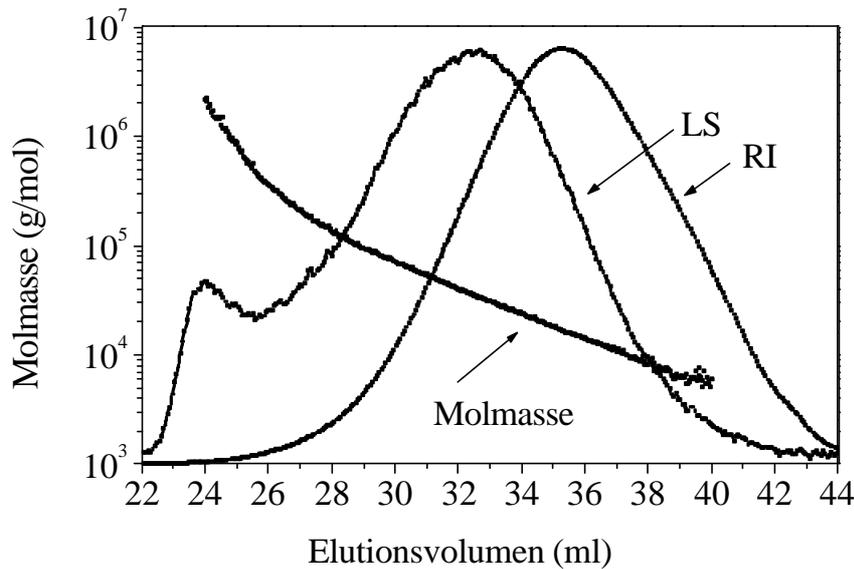


Abbildung 5.2.2.1-13: Elutionsdiagramm der MHEC 3006 auf TSK-Säulen.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse für Probe MHEC 3006 befindet sich Tabelle 5.2.2.1-8.

Tabelle 5.2.2.1-8: Ergebnisse der Messungen an MHEC 3006.

Säulensystem	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n	R_{Gz} (g/mol)
PL-aquagel-OH	14.000	26.000	67.000	1,88	23,5
Suprema	19.000	32.000	56.000	1,64	27,5
TSK-Gel	14.000	28.000	67.000	2,01	24,7

In diesem Abschnitt wurde festgestellt, daß es deutliche Unterschiede in der Fraktionierung des MHEC-Probensatzes bei den verwendeten Säulensystemen gab. So zeigte sich für die PL-Säulen bei mehr als der Hälfte der Cellulosederivate eine Überschneidung von Substanz- und Salzpeak und für die Suprema-Säulen eine weniger stark ausgeprägte Trennung der MHEC-Proben (sichtbar durch die geringere Ausprägung der Signalmodalität). Die TSK-Säulen zeigten im Vergleich dazu in beiden Fällen keine Einschränkungen. Eine Probenseparation sollte mit ihnen die besten Ergebnisse aller untersuchten Trennmatrizen liefern.

5.2.2.2 Einfluß des Auswerteverfahrens auf die Molmasse

Die zuvor beschriebenen Messungen wurden mit Hilfe einer Absolutmethode ausgewertet, die zu Ergebnissen führen sollte, die unabhängig von Annahmen und Strukturparametern der Proben sind. Da diese Art der Auswertung deutlich aufwendiger, insbesondere finanziell, als eine Relativmethode ist, werden meist die indirekten Methoden zur Bestimmung der Molmassen verwendet. Wie bereits kurz in Kapitel 5.1 beschrieben, ist diese Art der Auswertung aber nicht unproblematisch. Dieser Umstand soll nun anhand des vorliegenden Probensatzes deutlich gemacht werden. Es wurden dazu drei verschiedene Auswertemethoden eingesetzt. Am Ende des Abschnitts werden am Beispiel einer Probe die Unterschiede zwischen der Relativmethode, der Absolutmethode und einer eingeschränkten Relativauswertung deutlich gemacht.

Relative Auswertung

Die Relativmethode bedient sich zur Auswertung des Konzentrationssignals. Dieses wird bei der Datenaufnahme (*sampling frequency 0,5 s*) in gleich große Abschnitte (*slices*) unterteilt. Somit ist für jeden Slice das zugehörige Paar aus Elutionsvolumen und Konzentration (angegeben in Volt) zugänglich. Die Datenpaare wurden in einer Tabellenkalkulation zusammengestellt und eine Basislinienkorrektur für das Konzentrationssignal durchgeführt. Aus den korrigierten Konzentrationssignalen werden mit Hilfe einer zuvor ermittelten Kalibriergleichung (siehe unten) die zu jedem Slice gehörenden Molmassen errechnet. Für die weitere Auswertung ist die Teilchenzahl pro Slice wichtig. Diese wird durch Division des jeweiligen korrigierten Konzentrationssignals durch die dazugehörige Molmasse erhalten. Als letzte wichtige Größe wird das Produkt einer jeden Teilchenzahl und Molmasse bestimmt. Zur Ermittlung der verschiedenen Molmassenmittelwerte (M_n , M_w und M_z) wird die allgemeine Gleichung 5.2.2.2-1 verwandt:

$$M_{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i \cdot M_i^{\beta+1}}{\sum_{i=1}^k n_i \cdot M_i^{\beta}} \quad \text{(Gleichung 5.2.2.2-1)}$$

mit $\beta = 0$ (M_n), $\beta = 1$ (M_w) und $\beta = 2$ (M_z).

Zur Kalibrierung wird üblicherweise ein linearer oder ein Fit 3.Grades verwendet. Für die drei Säulensysteme wurde die Kalibrierkurve am genauesten durch ein Polynom 3.Grades wiedergegeben. Die Auswertungen der einzelnen Säulen werden im folgenden besprochen.

PL-aquagel-OH

Die durch eine Pullulan-Messung erhaltene Kalibrierkurve wird durch das folgende Polynom 3.Grades beschrieben:

$$Y = 84,89942 + (-9,72896 \cdot x) + (0,40445 \cdot x^2) + (-0,00572 \cdot x^3) \quad (\text{Gleichung 5.2.2.2-2})$$

Die Ergebnisse der Relativauswertung sind Tabelle 5.2.2.2-1 zusammengefaßt.

Tabelle 5.2.2.2-1: Ergebnisse der relativen Auswertung für die PL-Säulen.

Probe	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_p (g/mol)	Mw/Mn
MHEC 3000	434.310	13.878.000	191.980.000	2.747.700	31,9
MHEC 3002	259.090	3.863.600	33.706.000	1.358.600	14,9
MHEC 3008	142.290	1.205.000	10.983.000	469.930	8,5
MHEC 3003	127.400	686.740	6.421.800	388.860	5,4
MHEC 3007	87.417	469.830	2.818.300	253.930	5,4
MHEC 3004	30.559	126.980	517.120	59.900	4,2
MHEC 3005	10.750	91.903	331.640	46.429	8,6
MHEC 3006	6.944	73.995	359.150	26.677	1,1
MHEC 3010	15.770	158.230	4.015.000	78.456	10,0

Suprema

Das zu den in Tabelle 5.2.2.2-2 führenden Ergebnissen auf den Suprema-Säulen beruht auf Anwendung des folgenden Polynom 3.Grades:

$$Y = 46,35846 + (-3,71524 \cdot x) + (0,11572 \cdot x^2) + (-0,00126 \cdot x^3) \quad (\text{Gleichung 5.2.2.2-2})$$

Tabelle 5.2.2.2-2: Ergebnisse der relativen Auswertung für die Suprema-Säulen.

Probe	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_p (g/mol)	Mw/Mn
MHEC 3000	209.210	2.627.000	17.877.000	2.154.000	12,6
MHEC 3002	152.440	1.235.300	4.104.600	1.118.500	8,1
MHEC 3008	62.633	504.030	2.108.400	257.420	8,0
MHEC 3003	56.130	390.600	1.356.900	182.110	6,9
MHEC 3007	40.048	250.460	930.080	128.280	6,3
MHEC 3004	1.303	72.734	374.580	37.988	55,8
MHEC 3005	1.215	59.063	363.910	32.320	48,6
MHEC 3006	990	47.307	307.810	22.882	47,7
MHEC 3010	3.980	84.210	863.400	444.400	21,1

TSK-Gel

Die Ergebnisse der TSK-Säulen bezüglich relativer Auswertung (Tabelle 5.2.2.2-3) und Polynom der Kalibriergeraden lauten:

$$Y = 30,93344 + (-2,14333 \cdot x) + 0,06239 \cdot x^2 + (-6,4635e - 4 \cdot x^3) \quad (\text{Gleichung 5.2.2.2-3})$$

Tabelle 5.2.2.2-3: Ergebnisse der relativen Auswertung für die TSK-Säulen.

Probe	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_p (g/mol)	Mw/Mn
MHEC 3000	308.400	2.582.000	7.084.200	1.399.200	8,4
MHEC 3002	248.130	1.150.400	2.886.000	891.750	4,6
MHEC 3008	111.070	570.900	1.805.500	350.450	5,1
MHEC 3003	116.910	491.430	1.303.600	342.790	4,2
MHEC 3007	80.833	335.880	893.400	226.440	4,2
MHEC 3004	17.988	111.480	536.410	64.786	6,2
MHEC 3005	15.757	95.739	585.540	53.178	6,1
MHEC 3006	9.209	71.778	527.380	71.591	7,8
MHEC 3010	20.580	118.000	739.100	73.917	5,7

Die Ergebnisse der relativen Auswertung liegen bei allen Säulensystemen deutlich über denen der absoluten Bestimmung. Für die gewichtsmittleren Molmassen werden teilweise Werte

ermittelt, die um den Faktor 10 über den Angaben der absoluten Messungen liegen. Als Beispiel seien die Ergebnisse der MHEC 3000 genannt. Die Absolutmethode ergab Werte zwischen 621.000 und 720.000 g/mol, während mit der relativen Auswertung Molmassen zwischen 2.580.000 und 13.878.000 g/mol ermittelt wurden. Da diese Abweichungen unabhängig vom verwendeten Säulensatz auftreten, erscheint eine Besprechung der einzelnen Messungen wenig sinnvoll. Dieses Verhalten dürfte folgende Ursachen haben:

- die Eignung der Standards für die Erstellung der Kalibriergeraden,
- die Güte des verwendeten Fits,
- das Eluieren der Peaks im oder außerhalb des Bereichs der Kalibriergeraden,
- die Basislinientrennung der Peaks oder mögliche Überlagerungen,
- eine stabile Basislinie oder eine Drift,
- die Reproduzierbarkeit der Intensitäten des Chromatogramms,
- die Konstanz der Lösungsmittelpumpe,
- die Auswertegrenzen bei absoluter und relativer Auswertung.

Die Eignung der verwendeten Standards zur Erstellung der Kalibriergeraden ist der für die Güte der Auswertungen entscheidende Punkt der Relativmethoden, wie hier der Größenausschlußchromatographie. Es wird bei der Kalibrierung u.a. die Annahme gemacht, daß der Standard und die Proben die gleiche Lösungsstruktur besitzen. Wenn diese Annahme nicht erfüllt ist, kann es zu den oben beschriebenen großen Abweichungen der Ergebnisse kommen. Die in diesem Fall zur Kalibrierung eingesetzten Pullulane bestehen aus α -1,6-verknüpften Glucoseeinheiten, im Gegensatz zu den β -1,4-verknüpften Cellulose-Proben. Eine gleiche Lösungsstruktur ist daher unwahrscheinlich. Wären die Verknüpfungsarten identisch, dann könnte über den Aufweitungsparameter ν , der sogenannten R_G -M-Beziehung, die einen Zusammenhang zwischen dem Trägheitsradius R_G und der Molmasse M eines Polymeren beschreibt, eine vergleichende Aussage über die Lösungsstruktur bzw. Knäuelaufweitung von Kalibrierstandard und Probe getroffen werden. Dies ist in diesem Fall nicht möglich. Da die Lösungsstruktur entscheidend vom Lösungsmittel abhängt, kann auch nicht ohne weiteres auf die Literatur, wie z.B. das *Polymer Handbook* zurückgegriffen werden. Die wenigen dort veröffentlichten Daten beziehen sich meist auf unterschiedliche Lösungsmittel von Kalibrierstandard und zu untersuchender Probe. In den durchgeführten Untersuchungen dieser Arbeit wurde der Aufweitungsparameter für Pullulane zu $\nu = 0.59$ und der der Celluloseether zu durchschnittlich $\nu = 0.51$ ermittelt. Die beschriebenen Probleme der verschiedenen Lösungsstrukturen von Pullulanan und Cellulosederivaten und der damit einher

gehenden Überschätzung der Molmassen nach Pullulan-Kalibrierung sind in der Literatur beschrieben.^{1,2,3,4,5,6,7} Das Nichtvorhandensein von Kalibrierstandards auf Basis der MHEC-Proben stellt daher die größte Schwierigkeit der Relativmethode dar.

Zur Güte des verwendeten Fits läßt sich sagen, daß das jeweils angewendete Polynom 3.Grades in allen Fällen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Kalibrierkurve zeigt. Für die drei Polynome ergeben sich jeweils Regressionskoeffizienten zwischen 0.9979 und 0.9992. Die Verwendung eines Fits 3.Ordnung für einen solchen Verlauf der Kalibrierkurve ist auch in der Literatur als die geeignete Methode beschrieben.⁸

Der Elutionsbereich der Proben ist für das Konzentrationssignal in allen Fällen größer als der Bereich, den die Kalibriergerade abdeckt (PL: 16 – 31 ml, anstatt 20,5 – 28 ml; SUPREMA: 20 – 42,5 ml, anstatt 24,7 – 35,5 ml; TSK: 20 – 44 ml, anstatt 25,2 – 38,2 ml). Dies ist eine große Fehlerquelle der relativen Auswertung, da der Fit außerhalb des Gültigkeitsbereichs einen exponentiellen Anstieg (hochmolekulare Flanke) bzw. Abfall (niedermolekulare Flanke) zeigt. Dies führt zu sehr großen Werten für M_w und M_z . So ergibt sich für die MHEC 3000 eine gewichtsmittlere Molmasse zwischen 2.600.000 (TSK und Suprema) und 14.000.000 (PL) im Vergleich zu den dicht beieinander liegenden Werten der absoluten Auswertung (621.000 bis 720.000 g/mol). Für eine relative Auswertung dieser Proben ist der Gültigkeitsbereich der Kalibriergeraden somit zu gering. Eine Vergrößerung des Auswertebereichs durch höher- und niedermolekulare Pullulane wäre zwar sinnvoll, scheitert aber an der Tatsache, daß Pullulane höherer Molmasse nicht verfügbar sind. Des weiteren zeigten schon die eingesetzten höchstmolekularen Pullulane eine Degradationsneigung und waren daher nicht für eine relative Kalibrierung einsetzbar (große Abweichung vom Absolutwert). Ohne geeignete Kalibrierstandards führen die relativen Messungen somit zu stark fehlerbehafteten Ergebnissen.

Basislinien-getrennte Signale sind wichtig, um sicherzugehen, daß wirklich nur die Probe ausgewertet wird, nicht aber Verunreinigungen oder der Salzpeak. Der Probensatz zeigte hier Unterschiede zwischen den verschiedenen Säulentypen. Während die TSK- und Suprema-Säulen eine Abtrennung von Proben- und Salzpeak ermöglichen, ist dies bei den PL-Säulen fast immer nicht möglich.

¹ D.A. Brant, B.A. Burton (1981)

² P.S. Russo, M. Mustafa, T.Cao, L.K. Stephens (1987)

³ A.C.M. Wu, A. Bough, E.C. Conrad, K.E. Akien (1976)

⁴ S. Arcidiacono; D.L. Kaplan (1993)

⁵ R.G. Beri, J. Walker, E.T. Reese, J.E. Rollings (1993)

⁶ M.H. Ottøy, K.M. Varum, B.E. Christensen (1996)

⁷ M. Hasagawa, A. Isogai, F. Ouabe (1994)

⁸ DIN 55672-3

Die Stabilität der Basislinie und die Reproduzierbarkeit der Intensitäten haben ebenfalls einen großen Einfluß auf die Genauigkeit der durchgeführten Messungen. Eine instabile Basislinie läßt sich durch eine Basislinienkorrektur nur schwer ausgleichen. Die erzielten Intensitäten sind dann stark fehlerbehaftet und können zu falschen Ergebnissen führen. Die im Rahmen des Projektes durchgeführten Messungen weisen allerdings keine sichtbare Drift auf. Die Intensitäten der Signale waren reproduzierbar.

Eine Variation der Flussrate durch das nicht exakte Arbeiten der Lösungsmittelpumpe kann, bei einer Abweichung von nur einem Prozent während der Messung, zu Abweichungen in der Molmasse von 15 – 20 % führen.¹ Um dieses auszuschließen, wurden stichprobenartige Messungen des Lösungsmittelflusses durchgeführt, die Abweichungen deutlich unterhalb der genannten Grenze zeigten.

Einen großen Unterschied zwischen relativer und absoluter Auswertung stellen die gewählten Auswertegrenzen dar. Während bei der Lichtstreuung zur Auswertung ein Bereich gewählt werden muß, in dem sowohl das Konzentrations- als auch das Streulichtsignal eine ausreichende Intensität zeigen, wird bei der relativen Auswertung stets der gesamte Probenpeak ausgewertet. Dies hat zwar den Vorteil, daß die gesamte Probe einbezogen wird, andererseits führen die beschriebenen Einflußgrößen aber zu großen Abweichungen, sobald die Probe den Bereich der Kalibriergeraden verläßt, was besonders für sehr kleine und große Probenanteile gilt. Gerade bei breit verteilten Proben kann dieses Phänomen auftreten.

Nach den hier dargestellten Ergebnissen der relativen Auswertung zeigt sich, daß diese Methode für den untersuchten Probensatz weniger geeignet erscheint. Aufgrund der Vielzahl möglicher Einflußgrößen sollte der absoluten Auswertung mittels Lichtstreuung der Vorzug gegeben werden. Hinsichtlich der Wahl des Säulensatzes zeigt sich, daß unabhängig von der gewählten Methode die PL-Säulen aufgrund der Signalüberlagerungen für den „mit Lichtstreuung“ angesetzten Probensatz ungeeignet sind.

Eingeschränkte Relativbestimmung

Aufgrund der großen Differenzen zwischen Absolut- und Relativbestimmung wurde untersucht, welchen Einfluß die jeweiligen Auswertegrenzen der Elutionsdiagramme auf die Ergebnisse haben. Der Begriff eingeschränkte Relativbestimmung soll eine relative Auswertung kennzeichnen, die die Auswertegrenzen des absoluten Verfahrens verwendet. In

¹ S. Mori, H.G. Barth (1999)

der Abbildung 5.2.2.2-1 sind die drei Verfahren am Beispiel der MHEC 3007 einander gegenübergestellt.

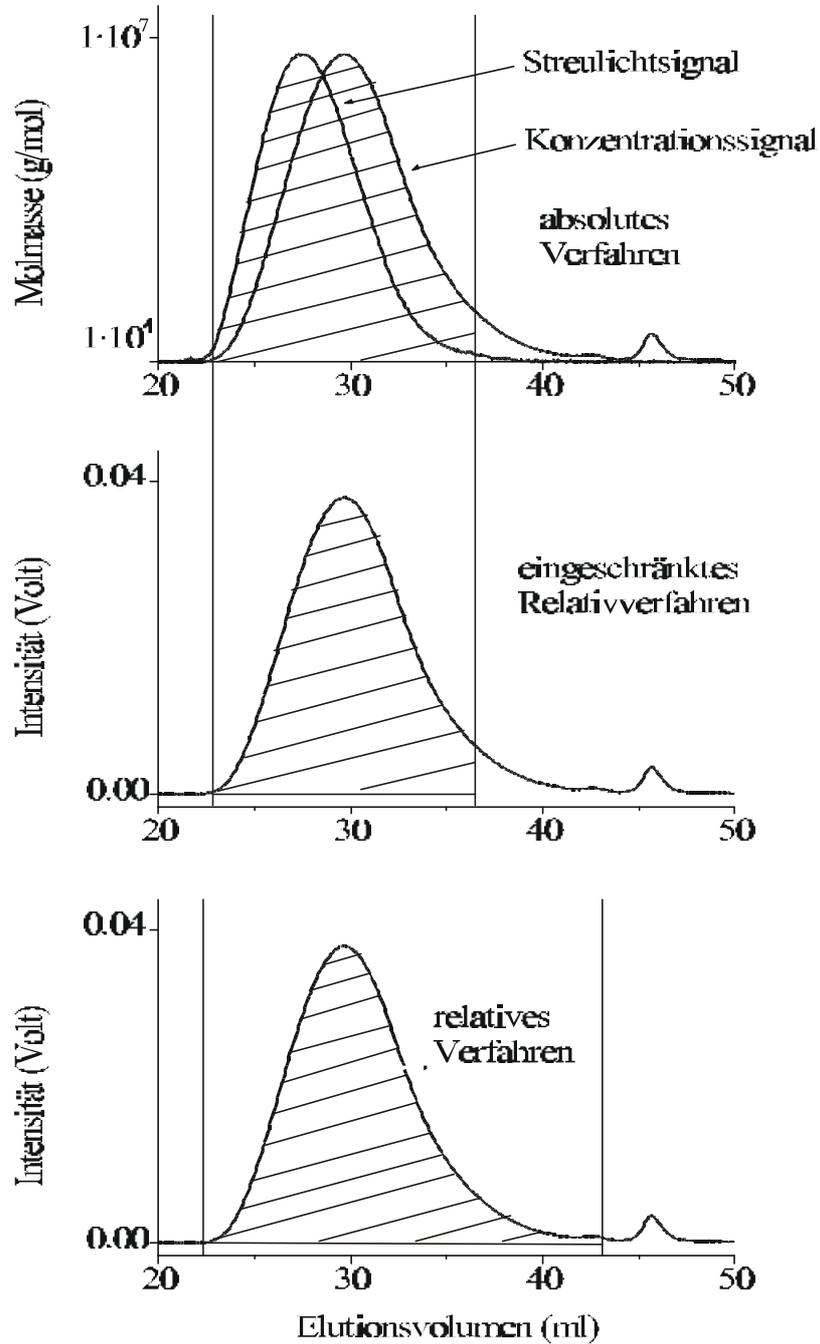


Abbildung 5.2.2.2-1: Darstellung der verschiedenen Auswertegrenzen am Beispiel der MHEC 3007. Oben: absolute Auswertung; Mitte: eingeschränkte Relativauswertung; Unten: relative Auswertung.

Das obere Bild der absoluten Auswertung zeigt die Elutionsdiagramme des Streulicht- und Konzentrationssignals. Die Auswertegrenzen sind nach dem Verlauf der Molmassenkurve (nicht dargestellt) des zur Auswertung benutzten Programms gewählt. Im mittleren Bild ist die eingeschränkt relative Auswertung mit dem Konzentrationssignal dargestellt. Der schraffierte Bereich wurde ausgewertet. Die relative Auswertung ist im unteren Bild zu sehen. In Tabelle 5.2.2.2-4 sind die Ergebnisse der drei Auswertungen zusammengefaßt.

Tabelle 5.2.2.2-4: Ergebnisse der verschiedenen Auswerteverfahren.

Auswertung	Grenzen (ml)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n
LS (absolut)	22,736 - 36,398	71.100	135.700	227.900	1,91
RI (relativ)	22,5 - 42,0	80.800	335.900	893.400	4.16
eing. RI	22,736 - 36,398	142.200	348.500	867.700	2,45

Aus der Tabelle ist zu erkennen, daß die großen Abweichungen zwischen der relativen und absoluten Methode auch mit angepaßten Elutionsvolumen bestehen bleiben. Zwar wird eine geringere Dispersität erhalten, was sich aber damit erklären läßt, daß durch den abgeschnittenen niedermolekularen Bereich (oberhalb von 36,398 ml) die zahlenmittlere Molmasse im Vergleich zu den anderen Mittelwerten stark ansteigt. Während sich M_n fast verdoppelt, legt M_w nur leicht zu bzw. M_z verringert sich geringfügig (M_z sinkt, da die hochmolekulare Flanke abgeschnitten wurde). Die Molmassenmittelwerte liegen weiterhin deutlich dichter an denen der relativen als an denen der absoluten Auswertung. Der Grund hierfür ist die Kalibrierung, die für die Auswertung relativer Messungen entscheidend ist (Kap. 5.2.1). Die Pullulane scheinen, wie bereits beschrieben, offensichtlich nicht die für Kalibrierstandards geforderte, entsprechende Lösungsstruktur des Probenmaterials aufzuweisen. Daher ergibt sich für die Untersuchung dieser Cellulosederivate der Schluß, daß die Auswertung wenn möglich mit der Absolutmethode erfolgen sollte.

5.2.2.3 Einfluß des Auswerteverfahrens auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Im vorherigen Kapitel hatte sich der deutliche Einfluß der einzelnen Auswertemethoden auf die Molmassen und deren Verteilungen gezeigt. In diesem Abschnitt werden die daraus ermittelten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen am Beispiel der $[\eta]$ -M-Beziehung untersucht. Hierzu wurden die Molmassen gegen die entsprechenden Staudinger-Indices aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt.

PL-Aquagel-OH

Für die mit Hilfe der PL-Säulen ermittelten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zeigt sich folgendes Bild (*Abbildung 5.2.2.3-1*). Die Relativ- und eingeschränkte Relativbestimmung führen entsprechend der ähnlichen Molmassen zu vergleichbaren Werten für $K\eta$ und a der $[\eta]$ - M -Beziehung (*Tabelle 5.2.2.3-1*), während für die Absolutmethode vollständig andere Werte erhalten werden.

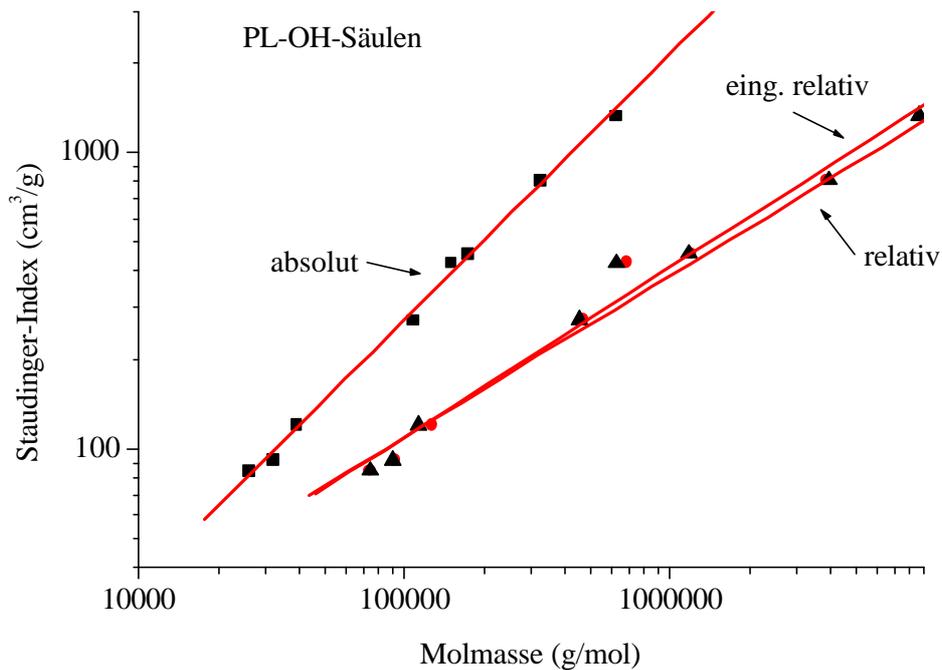


Abbildung 5.2.2.3-1: Vergleich der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auf den PL-Säulen.

Dieses gilt sowohl für die Konstante $K\eta$, als auch für die Steigung der Geraden und dem damit verbundenen höheren Exponenten a , der eine stärker aufgeweitete Struktur kennzeichnet als bei den Relativ-Auswertungen. Die Regressionskoeffizienten r^2 der jeweiligen Auswertung sind mit Werten zwischen 0,988 und 0,99 sehr gut.

Tabelle 5.2.2.3.-1: Zusammenstellung der $[\eta]$ -M-Beziehungen für die PL-Säulen.

	Struktur-Eigenschafts-Beziehung	r^2
relativ	$[\eta] = 2,1 \cdot 10^{-1} \cdot M^{0,54}$	0,988
eing. relativ	$[\eta] = 1,5 \cdot 10^{-1} \cdot M^{0,57}$	0,99
absolut	$[\eta] = 9,3 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,89}$	0,998

Suprema-Säulen

Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auf den Suprema-Säulen liegen für die relative und eingeschränkt relative Messung fast deckungsgleich übereinander (Abbildung 5.2.2.3-2). Mit einer Konstanten von $4,8 \cdot 10^{-2}$ bzw. $5,1 \cdot 10^{-2}$ und Aufweitungsparametern a von 0,70 bzw. 0,69 (Tabelle 5.2.2.3-2) sind die Ergebnisse dieser beiden Auswertungen quasi identisch.

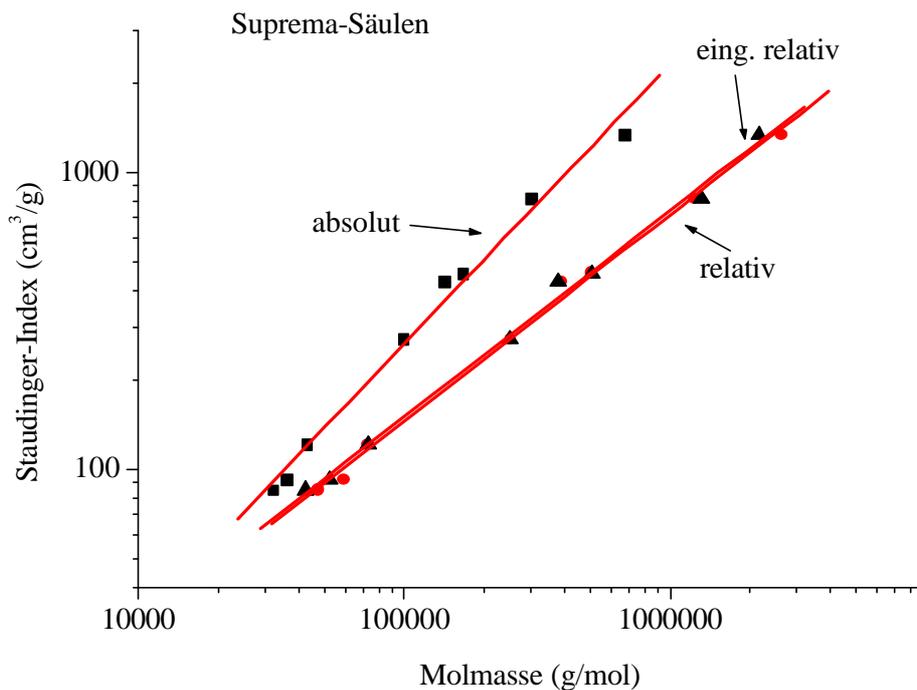


Abbildung 5.2.2.3-2: Vergleich der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auf den Suprema-Säulen.

Die absolute Variante ergibt auch hier eine $[\eta]$ -M-Beziehung, die im Gegensatz zu den Relativmethoden für eine deutlich aufgeweitete Struktur der Methylhydroxyethylcellulosen

steht. Die Regressionskoeffizienten r^2 liegen alle im Bereich von 0,995 bis 0,998 und zeugen von einer hohen Güte der Messungen.

Tabelle 5.2.2.3-2: Zusammenfassung der $[\eta]$ -M-Beziehungen auf den Suprema-Säulen.

	Struktur-Eigenschafts-Beziehung	r^2
relativ	$[\eta] = 4,8 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,70}$	0,998
eing. relativ	$[\eta] = 5,1 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,69}$	0,998
absolut	$[\eta] = 5,2 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,94}$	0,995

TSK-Gel-Säulen

Auch auf den TSK-Säulen spiegelt sich der gleiche Gang der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wie auf den PL- und Suprema-Säulen wieder (Abbildung 5.2.2.3-3).

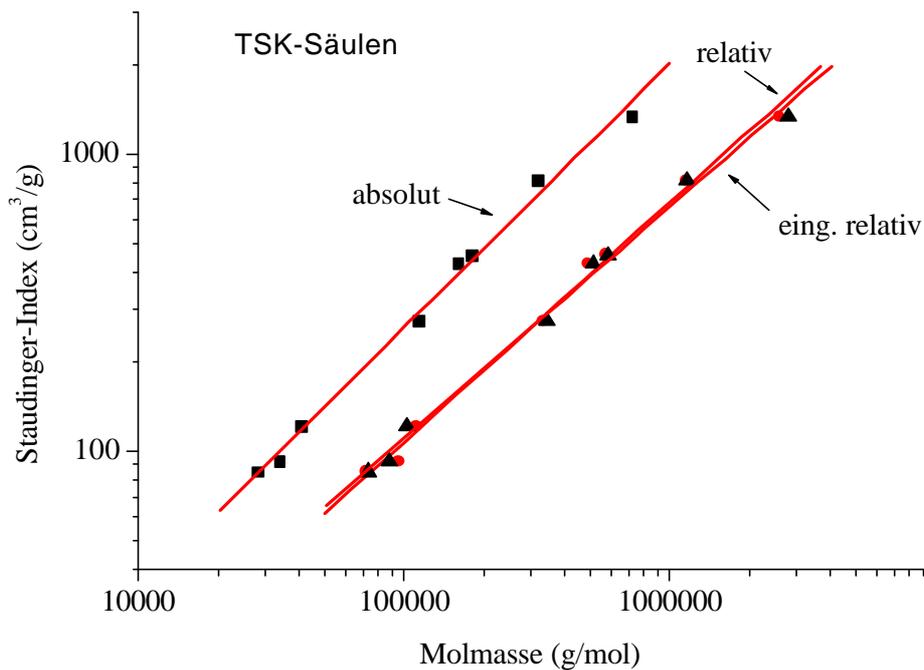


Abbildung 5.2.2.3-3: Vergleich der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auf den TSK-Säulen.

Die Relativ- und Absolutmethode führen zu sehr verschiedenen Ergebnissen (Tabelle 5.2.2.3-3). Allerdings sind die Abweichungen der Aufweitungsparameter und Konstanten zwischen

den einzelnen Auswerteverfahren für diesen Säulensatz am geringsten. So variiert der Exponent a nur zwischen 0,80 bis 0,88 im Vergleich zu 0,54 bis 0,89 (PL-Säulen) und 0,69 bis 0,94 (Suprema-Säulen).

Tabelle 5.2.2.3-3: Zusammenfassung der $[\eta]$ -M-Beziehungen auf den TSK-Säulen.

	Struktur-Eigenschafts-Beziehung	r²
relativ	$[\eta] = 1,02 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,80}$	0,997
eing. relativ	$[\eta] = 1,43 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,78}$	0,997
absolut	$[\eta] = 9,52 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,88}$	0,997

Ein Vergleich der jeweiligen Auswertemethode auf den verschiedenen Chromatographiesäulen ergibt für die Absolutbestimmung die beste Übereinstimmung aller Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Das heißt, daß die ermittelten Polymergrößen unabhängig vom Säulenfüllmaterial bei der absoluten Messung die geringsten Abweichungen zeigen, während bei den beiden relativen Auswertungen z.T. sehr große Unterschiede auftreten. So führte die Absolutmethode zu Aufweitungsparemern a zwischen 0,88 und 0,94, im Vergleich zu 0,54 bis 0,80 bei den Relativmethoden. Die Schwankungsbreite dieses Parameters lag damit bei nur 7 Prozent (Absolutmethode) im Vergleich zu ca. 40 Prozent aus der relativen Bestimmung. Ein Aufweitungsparemern im Bereich von 0,9 spricht für ein nahezu gestrecktes Polymer, was für die Cellulosen aufgrund ihrer β -1,4-glykosidischen Verknüpfung naheliegend ist. Die starken Abweichungen der aus den Relativmethoden ermittelten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen lassen hierzu keine genauen Aussagen zu. Als Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse der Auswertemethoden kann die in Kapitel 5.2.2.2 beschriebene Abhängigkeit der Meßwerte von der Kalibrierung angesehen werden.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse des Einflusses von Säulenfüllmaterial und Auswertemethode (Kapitel 5.2.2) wird für die weiteren Untersuchungen die Auswertung mittels Lichtstreuung und die Verwendung der TSK-Säulen zur Probenfraktionierung eingesetzt.

5.2.3 Einfluß der Probenvorbereitung auf die Bestimmung der Molmasse und Molmassenverteilung

Nach Festlegung eines optimalen Säulensatzes (TSK-Säulen, Kap. 5.2.2) und bevorzugter Auswertemethode (Lichtstreuung, Kap. 5.2.2) für den Cellulose-Probensatz, werden in diesem Abschnitt die verschiedenen Möglichkeiten der Probenvorbereitung, sowie deren Einfluß auf die resultierenden Meßergebnisse diskutiert. Zu den verschiedenen Möglichkeiten der Probenvorbereitung gehören die Löseverfahren. In Kapitel 5.2.3.1 werden vier verschiedene Verfahren besprochen. Danach wird die Variation der Probenkonzentration untersucht. Anschließend wird der Einsatz verschiedener Elektrolykonzentrationen diskutiert. Zusammenfassend werden am Ende die Auswirkungen verschiedener Probenvorbereitungen auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Methylhydroxyethylcellulosen untersucht.

5.2.3.1 Einsatz verschiedener Löseverfahren

Die Wahl des Löseverfahrens spielt bei der Probenvorbereitung eine sehr wichtige Rolle. Die zu untersuchende Substanz sollte möglichst vollständig und ohne Veränderungen in den gelösten Zustand überführt werden. Nur dadurch ist eine Untersuchung der gesamten Probe gewährleistet. Dies gilt insbesondere für schwerlösliche Proben wie die Cellulose, die aufgrund der zahlreichen Wasserstoffbrückenbindungen in Wasser unlöslich ist. Auch die zur Erhöhung der Löslichkeit synthetisierten Cellulosederivate zeigen nicht alle ein optimales Löseverhalten. Für die Methylhydroxyethylcellulosen wurden aus diesem Grunde vier verschiedene Löseverfahren untersucht. Diese vier, die als *Standardverfahren*, *Nachsalzen*, *Autoklavenaufschluß* und *Heißwasser* bezeichnet werden, sind im folgenden beschrieben.

Standardverfahren

Unter *Standardverfahren* ist das Lösen der Probe im vorgelegten Lösungsmittel auf dem Schütteltisch zu verstehen (näheres siehe Experimenteller Teil). Da die Proben für die Untersuchungen zum Einfluß der Auswertemethode und Trennmatrix auf die Molmassenmittelwerte (Kapitel 5.2.2) nach diesem Verfahren gelöst wurden, wird hier auf eine erneute Darstellung der Elutionsdiagramme verzichtet. Wichtiger ist der Vergleich zu den folgenden drei Verfahren.

Nachsalzen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Messungen an den nachgesalzten Proben vorgestellt. Dabei werden die Cellulosederivate zuerst in destilliertem H₂O gelöst und der Elektrolytgehalt nach dem vollständigen Lösung eingestellt. Es wird angenommen, das hierdurch eine bessere Lösung der Probe erreicht wird. Ob es dadurch nur zu einem schnelleren Lösevorgang oder auch zur Auflösung von ansonsten durch Zentrifugation entfernten Probenbestandteile kommt, sollte anhand der ermittelten Molmassen festgestellt werden können. Es stellte sich heraus, daß die Celluloseether im Mittel bereits nach 3 Tagen (im Vergleich zu 4 Tagen beim *Standardverfahren*) optisch klare Lösungen ergaben. In der Tabelle 5.2.3.1-1 sind die Ergebnisse der SEC/MALLS/DRI-Messungen zusammengefaßt.

Tabelle 5.2.3.1-1: Ergebnisse der nachgesalzten Proben im Vergleich zum Standardverfahren.

Probe	<i>Nachgesalzt</i> Molmasse M_w (g/mol)	<i>Standardverfahren</i> Molmasse M_w (g/mol)
MHEC 3000	715.100	748.900
MHEC 3002	329.900	351.000
MHEC 3008	167.400	183.000
MHEC 3003	144.700	165.000
MHEC 3007	106.000	113.000
MHEC 3004	39.650	41.300
MHEC 3005	32.460	33.700
MHEC 3006	25.470	27.900
MHEC 3010	65.490	48.720

Der Vergleich zum *Standardverfahren* zeigt jeweils eine etwas geringere Molmasse, mit Ausnahme der MHEC 3010. Die Differenzen beider Verfahren sind bei den hochmolekularen Proben am größten und verringern sich mit abnehmender Molmasse. Unterhalb einer Masse von 100.000 g/mol ist der Unterschied so gering, daß nicht mehr davon ausgegangen werden kann, daß es sich hierbei tatsächlich um einen Effekt des Löseverfahrens handelt. Vielmehr wird vermutet, daß diese Abweichungen auf Meßungenauigkeiten beruhen. Daher kann für diese Cellulosederivate (Ausnahme: MHEC 3010, siehe unten) davon ausgegangen werden, daß das Nachsalzen nicht dazu geführt hat, hochmolekulare Bestandteile in Lösung zu

bringen, soweit solche überhaupt vorhanden sind. Es wurde lediglich ein beschleunigtes Löseverhalten (3 anstatt 4 Tage) im Gegensatz zum *Standardverfahren* festgestellt.

Für die MHEC 3010 sind die Ergebnisse (Tab. 5.3.2.1-1) nicht auf Meßfehler zurückzuführen, es zeigen sich deutliche Abweichungen, wie aus den Elutionsdiagrammen (Abbildung 5.2.3.1-1) entnommen werden kann.

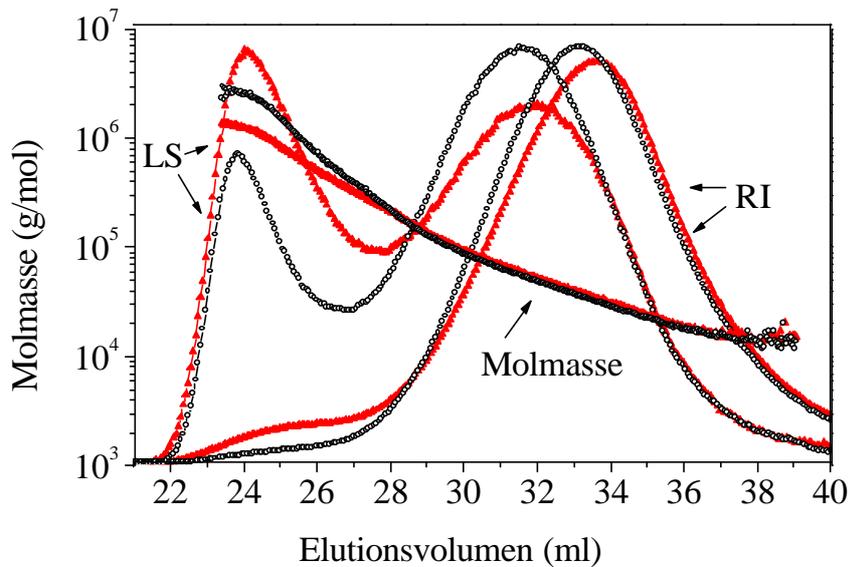


Abbildung 5.2.3.1-1: Vergleich der nachgesalzten (volle Dreiecke) und standardmäßig (lichte Kreise) angesetzten MHEC 3010.

Das Streulichtsignal (LS) zeigt für den hochmolekularen Bereich eine stärkere Intensität als für den Peak des niedermolekularen Teils der Probe. Die Verhältnisse haben sich also genau umgekehrt. Die höhere Intensität der hochmolekularen Flanke ist auch anhand des Konzentrationssignals sichtbar. Aus dem langsam ansteigenden Beginn des Peaks (*Standardverfahren*) ist eine deutliche Bimodalität (*Nachsalzen*) erkennbar geworden. In der kumulativen Darstellung (Abbildung 5.2.3.1-2) wird dieser Unterschied deutlich.

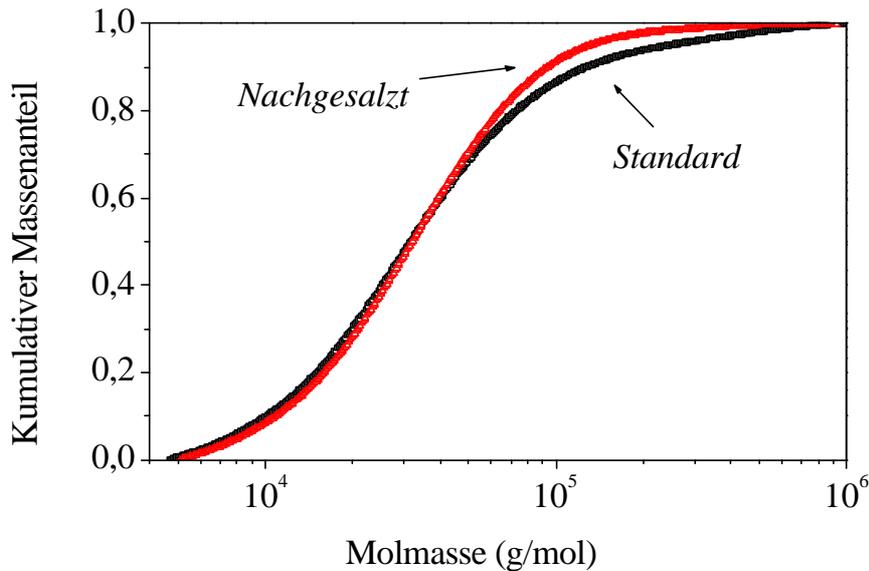


Abbildung 5.2.3.1-2. Kumulative Darstellung der Ergebnisse des Standard- (dunkle Symbole) und Nachsalz-Verfahrens (helle Symbole) für MHEC 3010.

Die differentielle Auftragung (Abbildung 5.2.3.1-3) der Molmasse zeigt die Unterschiede zwischen den beiden Löseverfahren noch deutlicher. Die hochmolekulare Flanke der nachgesalzten Probe ist in der Abbildung deutlich zu erkennen. Aufgrund der sichtbaren Bimodalität läßt sich die nachgesalzte Probe auch als zwei Peaks auswerten. Hierbei ergeben sich für die hochmolekulare Flanke ein M_w von 540.000 g/mol und für die niedermolekulare 39.000 g/mol. Der Anteil der hohen Molmasse beträgt aber nur 5% (bezogen auf das RI-Signal), im Gegensatz zu 87 % für den zweiten Peak. Da eine solche Auswertung für die „Standard-Lösung“-Probe nicht durchführbar ist (Anteil am RI-Signal < 1 %), wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit für die MHEC 3010 nur ein auswertbarer Bereich definiert. Der Grund für die ansteigende Molmasse kann in einer besseren Löslichkeit hochmolekularer Bestandteile in reinem Wasser vermutet werden. Dadurch tritt die mit Hilfe der Lichtstreuung deutlich sichtbare Bimodalität der Probe stärker in Erscheinung.

Hinsichtlich der resultierenden geringeren Molmassen der anderen acht Muster der Probenreihe ist diese Interpretation aber problematisch. Bei ihnen scheint der umgekehrte Fall eingetreten zu sein. Die hochmolekularen Teilchen sind schlechter löslich und wurden durch die Zentrifugation entfernt. Da die Proben, laut Mitteilung des Herstellers, durch Degradation der gleichen Ausgangsware erhalten wurden, scheidet ein andersartiges Herstellungsverfahren als Erklärung aus. Lediglich die Degradationsmethode, die bei

MHEC 3010 Anwendung fand, unterscheidet sich von der der anderen acht Muster. Hier scheint der Schlüssel der Unterschiede zu liegen. Wie groß der Einfluß der Degradationsmethode ist und ob es sich möglicherweise um ein Artefakt handelt, kann aber bei nur einer Probe nicht abgeschätzt werden. Hierfür wären weitere Untersuchungen an einem breiteren Probenpool sinnvoll.

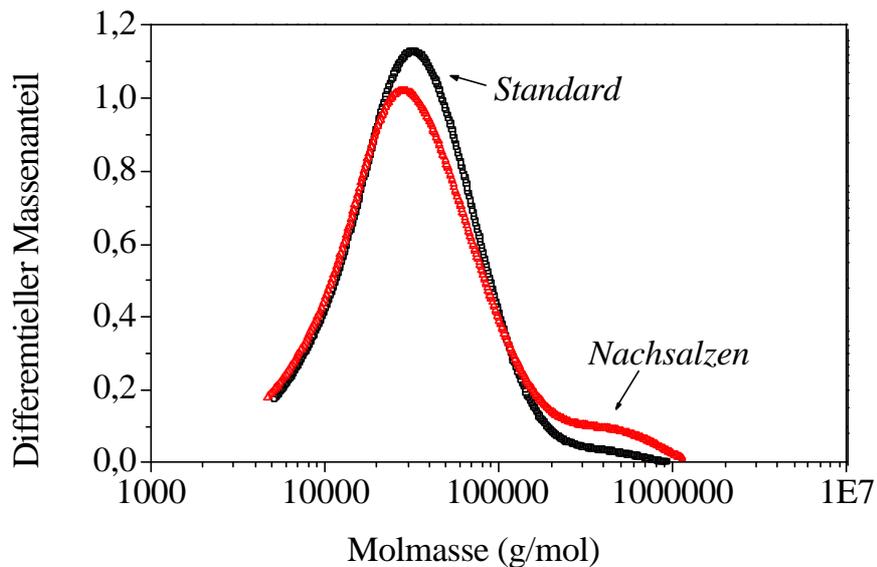


Abbildung 5.2.3.1-3: Differentielle Darstellung der Molmassenverteilungen von Standard- (dunkle Symbole) und Nachsalz-Verfahren (helle Symbole) der MHEC 3010.

Autoklav

Als drittes Löseverfahren wurde der Probenaufschluß mit Hilfe eines Autoklaven durchgeführt. Das Verfahren findet in einem druckdichten Reaktor bei einer Temperatur von 130°C statt und ist im Experimentellen Teil (Kapitel 7.3) beschrieben. Obwohl es sich hierbei nicht um eine schonende Methode handelt, wurde sie gewählt, da der Autoklav insbesondere bei schlecht löslichen Proben (z.B. Stärkederivaten) eingesetzt wird, da diese hier gelöst werden können. Die Untersuchungen wurden an fünf ausgewählten Proben durchgeführt, die den gesamten Molmassenbereich der MHEC-Probenreihe abdecken. Die Ergebnisse sind denen der anderen Löseverfahren in Tabelle 5.2.3.1-2 gegenübergestellt.

Tabelle 5.2.3.1-2. Vergleich der Molmassen autoklavierter Proben mit denen des Nachsalz- und Standardverfahrens.

Probe	„Autoklav“ Molmasse M_w (g/mol)	„Nachsalzen“ Molmasse M_w (g/mol)	„Standard“ Molmasse M_w (g/mol)
MHEC 3000	401.000	715.100	748.900
MHEC 3002	114.000	329.900	351.000
MHEC 3008	105.000	167.400	183.000
MHEC 3006	14.800	25.470	27.900
MHEC 3010	40.600	65.490	48.720

Für dies *Autoklav-Verfahren* zeigte sich dabei eine deutliche Abnahme der Molmassen im Vergleich zu den beiden anderen Löseverfahren. Während die Differenz zwischen der „Nachsalzen“- und „Standard“-Variante im Bereich von 5 bis 25 % liegt, ergibt sich mit der neuen Methode in fast allen Fällen eine um ca. 50 % niedrigere Molmasse. Ein etwas geringerer Abfall wird nur für die MHEC 3010 detektiert, bei der durch das Nachsalz-Verfahren sogar eine Molmassenerhöhung ermittelt wurde. Die Celluloseether degradieren somit unter den drastischen Temperatur- und Druckbedingungen im Autoklaven sehr stark. Exemplarisch sind die verschiedenen Elutionsdiagramme anhand der MHEC 3002 in Abbildung 5.2.3.1-4 aufgeführt.

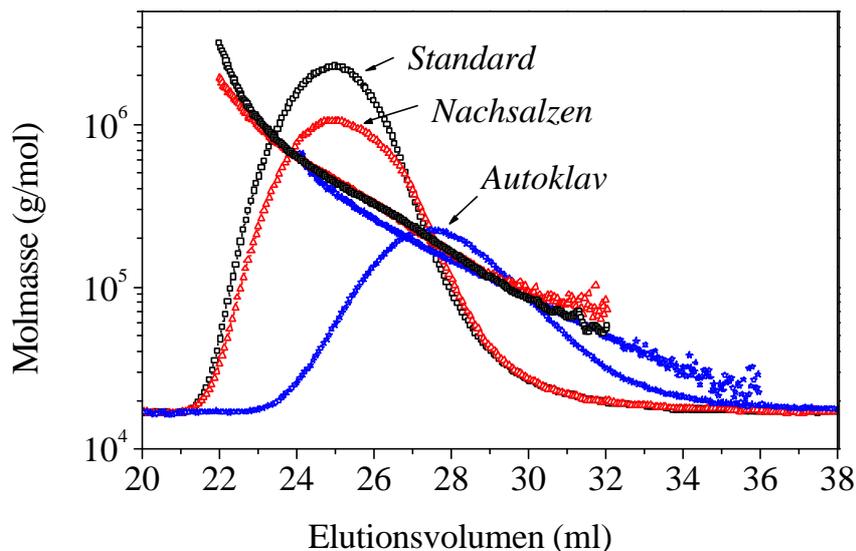


Abbildung 5.2.3.1-4. Vergleich der Elutionsdiagramme von Autoklav-, Nachsalz- und Standard-Verfahren für MHEC 3002.

Man erkennt den signifikanten Unterschied der Lage der Elutionsmaxima der mittels Autoklaven gelösten Probe, im Vergleich zu den Verfahren unter Normalbedingungen. Das Aussehen der Chromatogramme unterscheidet sich nicht und zeigt jeweils einen monomodalen Verlauf des LS- und RI-Signals. Die Messungen zeigen, daß diese Methode zu einer starken Degradation führt und daher ungeeignet für die Untersuchung dieser Proben ist. Des weiteren sei noch bemerkt, daß der Arbeitsaufwand (bezüglich Zeit und Energie) des Autoklaven-Verfahrens deutlich höher liegt, da die Proben autoklaviert, zentrifugiert, eingefroren, gefriergetrocknet, erneut gelöst und zentrifugiert werden müssen.

In einem weiteren Schritt wurde untersucht¹, wie stark der Molmassenabbau im Autoklaven in Abhängigkeit von der Dauer des Lösevorganges ist, und ob die Messungen der autoklavierten Proben (in elektrolytfreier Lösung) Unterschiede zeigen, wenn die wäßrige Lösung der Methylhydroxyethylcellulosen

- a) gefriergetrocknet und erneut gelöst wird
- oder
- b) nach Elektrolyteinstellung sofort vermessen wird

Die Messungen wurden exemplarisch mit der MHEC 3002 durchgeführt. Der Aufschluß im Autoklaven erfolgte über einen Zeitraum von 5 bis 180 Minuten (insgesamt sieben verschiedene Zeiten). Dabei zeigte sich in Abhängigkeit der Lösedauer ein sehr großer Einfluß auf die Molmasse, der unabhängig von der Art der Nachbehandlung der autoklavierten Celluloselösungen war. In Tabelle 5.2.3.1-3 (gefriergetrocknet) und Tabelle 5.2.3.1-4 (nachgesalzt) sind die Ergebnisse der beiden Verfahren einander gegenübergestellt.

¹ P. Pfefferkorn (2001)

Tabelle 5.2.3.1-3: Ergebnisse der autoklavierten und gefriergetrockneten MHEC 3002 in Anhängigkeit der Lösedauer.

Lösedauer [min]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_z [g/mol]	M_w / M_n	R_{Gz} [nm]
0	177.000	318.000	479.000	1,8	67,4
5	174.000	299.000	445.000	1,72	64,1
10	143.000	238.000	347.000	1,67	57,9
15	137.000	226.000	324.000	1,65	55,5
30	131.000	194.000	266.000	1,49	49,7
45	98.000	154.000	221.000	1,57	45
60	69.000	114.000	167.000	1,66	37,7
180	31.000	45.000	64.000	1,46	28,6

Die Ergebnisse liegen für beide Nachbereitungen sehr dicht beieinander. Die Abweichungen befinden sich im Rahmen der Meßgenauigkeit. Der Vorteil der Methode a liegt darin, daß nur geringe Fehler in den Konzentrationen durch die erneute Einwaage gemacht werden. Bei Methode b kann ein Substanzverlust nicht ausgeschlossen werden (ein 100%iger Probenerhalt wird unterstellt). Dafür bietet diese Methode aber den enormen Zeitvorteil gegenüber der Variante a. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse sind beide Methoden gleichwertig.

Tabelle 5.2.3.1-4: Molmassen der autoklavierten und nachgesalzten MHEC 3002.

Lösedauer [min]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_z [g/mol]	M_w / M_n	R_{Gz} [nm]
0	177.000	318.000	479.000	1,8	67,4
5	178.000	299.000	434.000	1,68	65,8
10	140.000	237.000	348.000	1,7	56,6
15	135.000	223.000	322.000	1,65	53,6
30	118.000	191.000	278.000	1,62	47
45	101.000	155.000	219.000	1,54	44,2
60	69.000	115.000	170.000	1,67	37,8
180	31.000	46.000	68.000	1,49	30,5

Die in beiden Fällen beschriebene drastische Reduzierung der Molmassenmittelwerte zeigt somit deutlich den Nachteil des Autoklavenverfahrens. Dieses Löseverfahren sollte somit ausschließlich bei schwer löslichen Proben (z.B. Stärken) eingesetzt werden.

Heißwasser

Die vierte Möglichkeit die Proben in Lösung zu bringen ist das Quellverfahren mit Hilfe heißen Wassers. Dazu wird die Probe in 80°C heißem Wasser bzw. wässrigem Lösungsmittel unter Rühren suspendiert. Da sich die Methylhydroxyethylcellulosen aufgrund der hydrophoben Methyl-Gruppen nicht in heißem Wasser lösen, quellen sie auf. Unter ständigem Rühren werden die aufgequollenen Cellulosederivate schnell abgekühlt. Dabei gelangen die Proben in Lösung. Zur Homogenisierung wird für weitere 24 Stunden gerührt. Exemplarisch ist in Abbildung 5.2.3.1-5 die Messung der hochmolekularen MHEC 3000 nach dem Quellverfahren der entsprechenden Messung nach dem Standardverfahren gegenübergestellt.

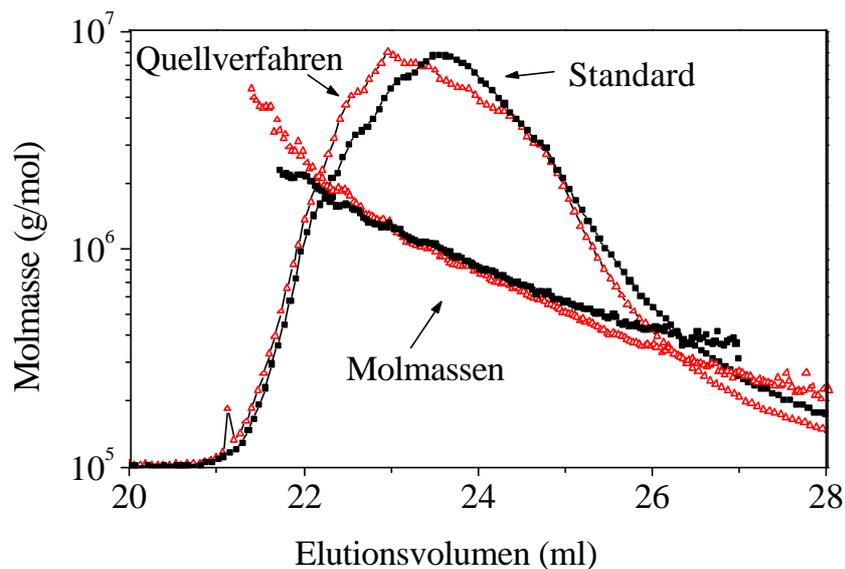


Abbildung 5.2.3.1-5: Vergleich des Standard- (dunkel) und Quellverfahrens (hell) am Beispiel der MHEC 3000.

Man sieht bei dieser Probe kleine Unterschiede der Elutionsdiagramme. Das Quellverfahren kann im hochmolekularen Bereich in etwas weiteren Grenzen ausgewertet werden, als bei der Standardvariante. Es ergeben sich auch hier eine höhere Molmasse (773.000 g/mol im Vergleich zu 749.000 g/mol).

Für die niedermolekularen Proben fällt dieser Unterschied immer geringer aus, bis er im Bereich der Proben mit Molmassen von unter 100.000 g/mol nicht mehr festgestellt werden kann. In Tabelle 5.2.3.1-5 sind die Ergebnisse der Messungen mit dem nach den Quellverfahren gelösten Proben zusammengestellt. Insgesamt ergeben sich geringfügig höhere Molmassen der hochmolekularen Proben, wobei keine neuen Erkenntnisse über schlecht bzw. unlösliche Probenbestandteile (Aggregate etc.) gewonnen werden. Dafür ist dieses Verfahren hinsichtlich der geringeren Lösedauer interessant.

Tabelle 5.2.3.1-5: Ergebnisse nach dem Heißwasser-Löseverfahren.

Probe	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_z [g/mol]	M_w / M_n	R_{Gz} [nm]
MHEC 3000	622000	773000	936000	1,24	77,9
MHEC 3002	189000	307000	441000	1,62	64,9
MHEC 3008	98000	169000	268000	1,73	49,2
MHEC 3003	86000	138000	208000	1,6	41,6
MHEC 3007	60000	98000	153000	1,63	35,2
MHEC 3004	22000	41000	82000	1,96	24,4
MHEC 3005	20000	35000	71000	1,79	22,4
MHEC 3006	16000	28000	64000	1,82	23,4
MHEC 3010	22000	46000	128000	2,07	29,6

Die Anwendung der verschiedenen Löseverfahren zeigte, daß das *Standard-*, *Nachsalz-* und *Quellverfahren* innerhalb gewisser Grenzen zu gleichen Molmassen der untersuchten Proben führen. Der *Autoklavenaufschluß* ist hingegen eine Methode, die zur sehr starken Degradation des Celluloseprobensatzes führt und daher nicht angewendet werden sollte. Als Vorteil gegenüber dem Standardverfahren zeigten die anderen drei Methoden eine geringere Lösedauer von durchschnittlich einem Tag im Vergleich zu den vier Tagen des Standardverfahrens. Keine der Methoden war in der Lage mögliche Aggregatanteile aufzulösen, was sich in deutlich höheren Molmassen hätte zeigen müssen. Daraus könnte allerdings auch der Schluß gezogen werden, daß dieser Probensatz nicht zur Aggregatbildung neigt. Für nähere Untersuchungen sei hier auf die FFF-Methoden (Kap. 5.2.4) verwiesen, die keine stationäre Phase enthalten und daher solche Probenbestandteile detektieren sollten.

5.2.3.2 Variation der Probenkonzentration

Die Probenkonzentration ist neben dem Löseverfahren einer der wichtigsten Parameter in der Größenausschlußchromatographie. Es ist bekannt¹, daß mit steigender Injektionskonzentration die Retentionsvolumen ansteigen. Dies trifft für höhermolekulare Verbindungen stärker als für niedermolekulare Polymere zu. Zu hoch konzentrierte hochmolekulare Polymere können außerdem in viskosen Injektionslösungen resultieren. Dieses führt zu unsauberer Peaks, die wie Schultern aussehen können. Durch eine Variation der Injektionskonzentration lassen sich diese Schultern als Überladungseffekte oder tatsächliche Schultern identifizieren. In der Literatur² wird allgemein eine Höchstgrenze von 0,5 Gew.% für die Injektionslösungen beschrieben, wobei Polymere hoher Molmassen in maximal 0,1%iger Konzentration angesetzt werden sollten. Die Begriffe hoch- und niedermolekular sind dabei nicht genau definiert. Des weiteren sollte bedacht werden, daß bei Kopplung mit einem Streulichtdetektor die kritische Konzentration c_{krit} (Konzentration oberhalb derer die Polymere in Wechselwirkung miteinander treten) nicht überschritten wird. Obwohl die Lösungen teilweise im Bereich der kritischen Konzentration angesetzt werden, ist durch die starke Verdünnung der Lösungen auf den SEC-Säulen sichergestellt, daß die Messungen unterhalb von c_{krit} durchgeführt werden. Zur Verdeutlichung werden in Tabelle 5.2.3.2-1 sowohl die Einsatzkonzentrationen als auch die kritischen Konzentrationen der MHEC-Probenreihe dargestellt. Des weiteren sind die Einsatzkonzentrationen der Injektionslösungen, die tatsächlich vom Konzentrationsdetektor während der Fraktionierung durch das Refraktometer ermittelten Konzentrationen und das Verhältnis der Verdünnung (*Verdünnungsfaktor*) aufgeführt.

¹ S.Mori; H.G. Barth (1999)

² DIN-Normenentwurf 55672-3

Tabelle 5.2.3.2-1: Kritische Konzentrationen der MHEC-Proben im Vergleich zu Einsatzkonzentration und tatsächlicher Meßkonzentration.

Probe	c _{krit.} (LS) [g/ml]	Einsatzkonz. [g/ml]	tat. Konz. [g/ml]	Verdünnungs -faktor
MHEC 3000	$2,15 \cdot 10^{-4}$	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$8,20 \cdot 10^{-5}$	28
MHEC 3002	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$2,21 \cdot 10^{-3}$	$8,10 \cdot 10^{-5}$	27
MHEC 3008	$1,89 \cdot 10^{-4}$	$4,11 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$	31
MHEC 3003	$2,30 \cdot 10^{-4}$	$4,13 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$	31
MHEC 3007	$3,09 \cdot 10^{-4}$	$4,47 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	32
MHEC 3004	$3,89 \cdot 10^{-4}$	$7,94 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-4}$	35
MHEC 3005	$3,22 \cdot 10^{-4}$	$7,70 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-4}$	35
MHEC 3006	$2,56 \cdot 10^{-4}$	$7,92 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	36
MHEC 3010	$3,98 \cdot 10^{-4}$	$8,03 \cdot 10^{-3}$	$2,81 \cdot 10^{-4}$	29

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß die praktischen Einsatzkonzentrationen oft deutlich oberhalb der ermittelten kritischen Konzentrationen liegen (teilweise um mehr als das zehnfache). Auf den SEC-Säulen erfahren die Injektionslösungen allerdings eine so starke Verdünnung, daß die tatsächliche Konzentration, die im Peakmaximum des Konzentrationssignals ermittelt wird, deutlich unterhalb der kritischen Konzentration liegt. Die letzte Spalte der Tabelle 5.2.3.2-1 zeigt das Ausmaß der Verdünnung auf den Säulen. Durchschnittlich ergibt sich eine Verdünnung um den Faktor 30 im Vergleich zur Einsatzkonzentration.

Um den Einfluß verschiedener Probenkonzentrationen auf die Ergebnisse zu untersuchen, wurden exemplarisch drei Proben (MHEC 3000, MHEC 3008 und MHEC 3007) ausgewählt und auf den TSK-Säulen vermessen. Die Probenpräparation erfolgte nach dem Standard-Verfahren (Kap.7.3.2). Jede Probe wurde in fünf verschiedenen Konzentrationen (von $2,5 \cdot 10^{-4}$ bis $4,5 \cdot 10^{-3}$ g/ml) angesetzt. Um die Übersichtlichkeit nicht zu beeinflussen, wurden in jeder Darstellung nur drei Konzentrationen berücksichtigt. Die Ergebnistabelle 5.2.3.2-2 enthält alle eingesetzten Konzentrationen. In *Abbildung 5.2.3.2-1* sind die Elutionsdiagramme der MHEC 3000 für drei verschiedene Probenkonzentrationen aufgeführt.

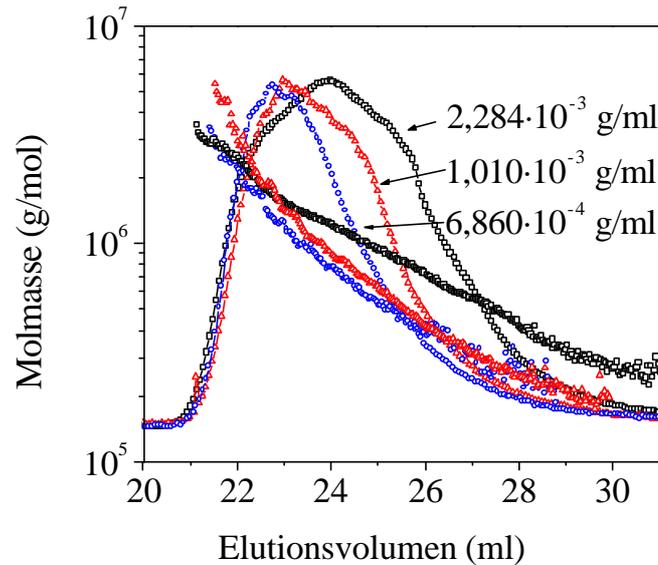


Abbildung 5.2.3.2-1: Variation der Konzentration im Bereich von $6,86 \cdot 10^{-4}$ bis $2,284 \cdot 10^{-3}$ g/ml am Beispiel der Probe MHEC 3000.

Bei Konzentration 1 ($2,284 \cdot 10^{-3}$ g/ml) sind anscheinend im Bereich höherer Elutionsvolumen des Streulicht- und Konzentrationssignals mehrere Schultern vorhanden. Ob es sich hierbei um einen Konzentrations- bzw. Viskositätseffekt handelt oder tatsächlich eine Multimodalität vorliegt, kann nur durch die Beurteilung der anderen Probenkonzentrationen festgestellt werden. Betrachtet man die niedrigere Konzentration 2 ($1,010 \cdot 10^{-3}$ g/ml), so wird ersichtlich, daß der unruhige Verlauf der Signale nachläßt. Außerdem verschiebt sich das RI-Maximum zu niedrigeren Elutionsvolumen. Für die niedrigste Konzentration 3 ($6,860 \cdot 10^{-4}$ g/ml) wird dieses noch deutlicher. Im Konzentrationssignal ist zwar weiter ein ausgeprägtes Tailing zu erkennen, allerdings ohne „Schultern“. Das Streulichtsignal hat sich innerhalb der Konzentrationsreihen nur wenig verändert. Die Beobachtungen sprechen für einen Konzentrations-/Viskositätseffekt bei den Konzentrationen 1 und 2. Da das Streulichtsignal nur eine geringe Veränderung zeigt, stellt sich allerdings die Frage nach dem Einfluß auf die ermittelten Molmassen. In Tabelle 5.2.3.2-2 sind daher die Molmassen aller Messungen zusammengefaßt. Es zeigt sich für die MHEC 3000 nur ein geringer Einfluß der Konzentration auf die Molmasse. Die gewichtsmittleren Molmassen sinken zwar mit der Konzentration ab, aber diese Veränderung beträgt nur knapp 3 % bezogen auf die höchste Molmasse. Laut DIN-Vorschrift¹ ist die Konzentration der Injektionslösung aber nur so lange

¹ DIN-Normenentwurf 55672-3

zu halbieren, bis der Einfluß auf die gewichtsmittleren Molmassen kleiner als 5 % ist. Diese Schwankungsbreite trat im untersuchten Konzentrationsbereich gar nicht auf. Für die Untersuchungen mittels Lichtstreuung scheinen daher alle gewählten Konzentrationen einsetzbar. Gegen die Konzentration 1 spricht allerdings ein sichtbarer Viskositätseffekt der Lösung. Daher sollte möglichst bei den niedrigeren Konzentrationen gemessen werden. Der für MHEC 3000 (Celluloseether mit höchster Molmasse im Probenpool) beschriebene Viskositätseffekt sollte bei Mustern niedrigerer Molmasse nicht so stark oder gar nicht auftreten. Als Beispiel hierfür sei auf die Abbildung 5.2.3.2-2 der MHEC 3007 verwiesen.

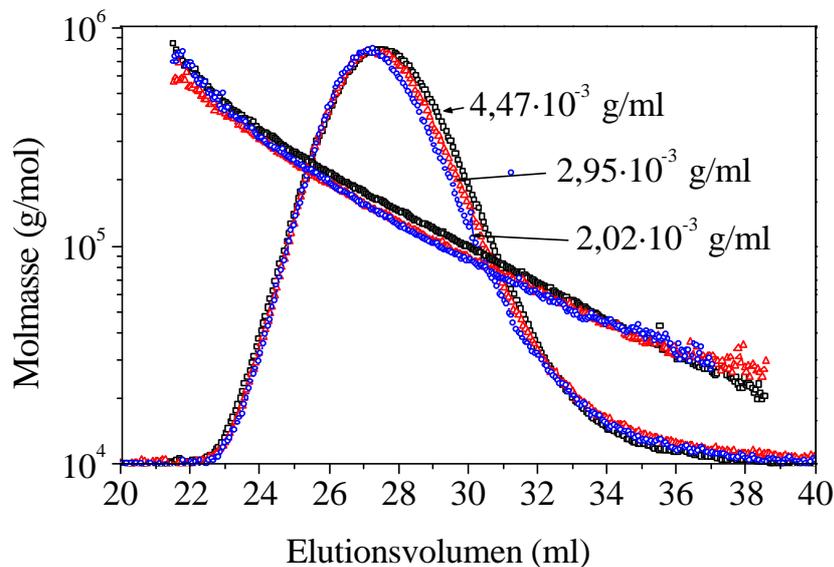


Abbildung 5.2.3.2-2: Konzentrationsvariation im Bereich von $2,02 \cdot 10^{-3}$ bis $4,47 \cdot 10^{-3}$ g/ml am Beispiel der MHEC 3007.

Die Injektionskonzentrationen (Tabelle 5.2.3.2-2) konnten hier zur Erzeugung eines guten Signal / Rausch-Verhältnisses des Streulichtsignals deutlich höher gewählt werden, ohne dass ein Viskositätseffekt wie für die hochmolekulare MHEC 3000 in einem der drei Elutionsdiagramme sichtbar wird. Alle Streulicht- und Konzentrationssignale zeigen einen monomodalen Verlauf. Die Elutionsmaxima liegen im Rahmen der üblichen Schwankungen gut übereinander. Die gewichtsmittleren Molmassen (Tabelle 5.2.3.2-2) variieren nur innerhalb der üblichen Grenzen ($\sim 3\%$). Für die MHEC 3008 zeigt sich ein ähnliches Bild. Die Molmassenvarianz beträgt knapp 4 %. Die beiden niedrigsten Konzentrationen der MHEC 3008 und MHEC 3007 zeigen bereits deutlich schlechtere Signal- / Rauschverhältnisse und werden trotz der erhaltenen Ergebnisse als zu gering für die Untersuchung mittels Lichtstreuung betrachtet.

Tabelle 5.2.3.2-2: Ergebnisse variiertes Injektionskonzentrationen ausgewählter MHEC.

Probe	Konzentration (g/ml)	Molmasse M_w (g/mol)
MHEC 3000	$2,284 \cdot 10^{-3}$	720.000
	$1,010 \cdot 10^{-3}$	697.000
	$6,860 \cdot 10^{-4}$	701.000
	$5,2084 \cdot 10^{-4}$	722.000
	$2,5482 \cdot 10^{-4}$	728.000
MHEC 3008	$4,108 \cdot 10^{-3}$	178.000
	$3,010 \cdot 10^{-3}$	169.000
	$1,990 \cdot 10^{-3}$	171.000
	$9,88 \cdot 10^{-4}$	174.000
	$5,93 \cdot 10^{-4}$	179.000
MHEC 3007	$4,47 \cdot 10^{-3}$	110.000
	$2,95 \cdot 10^{-3}$	107.000
	$2,02 \cdot 10^{-3}$	106.000
	$9,95 \cdot 10^{-4}$	107.000
	$5,52 \cdot 10^{-4}$	111.000

Insgesamt zeigten die durchgeführten Untersuchungen, daß bei großen Molmassen ein Viskositätseffekt die Messungen beeinflussen kann, während dieses bei kleineren nicht der Fall ist. Dort können die Injektionskonzentration deutlich erhöht werden, ohne das ein solcher Effekt auftritt. Trotz des Viskositätseffektes ergeben sich keine signifikanten Abweichungen der ermittelten Molmassen.

5.2.3.3 Variation der Elektrolytkonzentration

Die Untersuchung neutraler Polymere mittels Größenausschlußchromatographie ist idealerweise unabhängig von der Ionenstärke / Elektrolytkonzentration der mobilen Phase. Sobald das Probenmaterial aber ladungstragende Gruppen enthält, kann es aufgrund der Eigenladung des Säulenfüllmaterials zu Beeinträchtigungen des Trennmechanismus kommen (Kapitel 4.1.1). Bei den untersuchten Celluloseethern handelte es sich prinzipiell um neutrale Polymere, für deren Untersuchung eine Variation der Elektrolytkonzentration keine Einfluß zeigen sollte. Die Probenreihe wurde allerdings durch einen oxidativen Abbau erhalten,

wodurch Carboxylgruppen in die Polymerkette eingebaut worden sind. Dies macht sich in sinkenden pH-Werten bemerkbar (Tabelle 5.2.3.3-1). Um abzuschätzen, wie groß der Gehalt an negativen Ladungsträgern ist, wurde eine Überschlagsrechnung durchgeführt. Die Ergebnisse in Tabelle 5.2.3.3-1 basieren auf der Annahme der vollständigen Dissoziation der Carboxylgruppen einer 2 % igen Probenlösung. Als mittlere Molmasse einer Anhydroglucoseeinheit (AGU) wurden 200 g/mol angenommen (ermittelt unter Berücksichtigung des durchschnittlichen und molaren Substitutionsgrades).

Tabelle 5.2.3.3-1: Angabe der pH-Werte (2 %ige Lösung) und Anteil von Carboxylgruppen der MHEC-Muster.

Probe	pH-Wert¹	DS Carboxyl (mol/mol)
MHEC 3000	6,3	$5,012 \cdot 10^{-6}$
MHEC 3002	4,3	$5,012 \cdot 10^{-4}$
MHEC 3008	4,0	$1,000 \cdot 10^{-3}$
MHEC 3003	3,9	$1,259 \cdot 10^{-3}$
MHEC 3007	3,7	$1,995 \cdot 10^{-3}$
MHEC 3004	3,4	$3,981 \cdot 10^{-3}$
MHEC 3005	3,2	$6,310 \cdot 10^{-3}$
MHEC 3006	3,2	$6,310 \cdot 10^{-3}$
MHEC 3010	n.b.	n.b.

¹bestimmt von der Fa. Wolff.

Der Gehalt negativer Ladungsträger ist für die Muster sehr gering. Er liegt zwischen einer Gruppe pro 160 AGU's (MHEC 3005 und MHEC 3006) und einer Gruppe pro 200.000 AGU's (MHEC 3000).

Zur Untersuchung der Elektrolytkonzentrations-Abhängigkeit wurden die Proben in a) 0,01 molarer, b) 0,1 molarer und c) 0,3 molarer NaNO₃ + 200 ppm NaN₃ vermessen. Dabei zeigten sich zumeist keine signifikanten Unterschiede der Elutionszeitpunkte für die einzelnen Lösungsmittel.

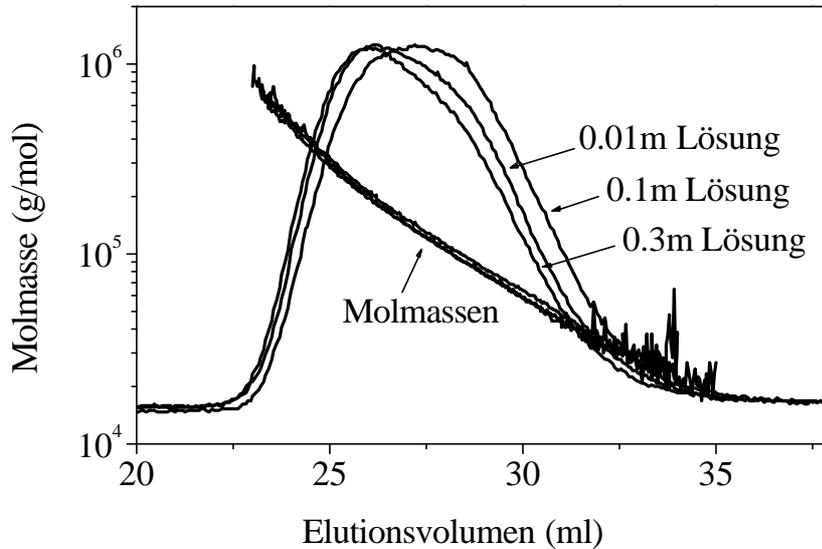


Abbildung 5.2.3.3-1: Elutionsdiagramme der MHEC 3007 für verschiedene Elektrolytkonzentrationen (0.01 m, 0.1 m und 0.3 m NaNO_3 + 200 ppm NaN_3 -Lösung). Dargestellt sind die Streulichtsignale der jeweiligen Messungen.

Dieses Verhalten ist in (Abbildung 5.2.3.3-) exemplarisch für die MHEC 3007 dargestellt. Einzige Ausnahme bildet die MHEC 3000. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.2.3.3- wiedergegeben. Die hier auftretenden Unterschiede gehen aber voraussichtlich nicht auf einen veränderten Trennmechanismus aufgrund der Elektrolytkonzentration zurück. Vielmehr wird bei dieser hochmolekularen Probe angenommen, daß die Löslichkeit mit sinkender Salzkonzentration anstieg.

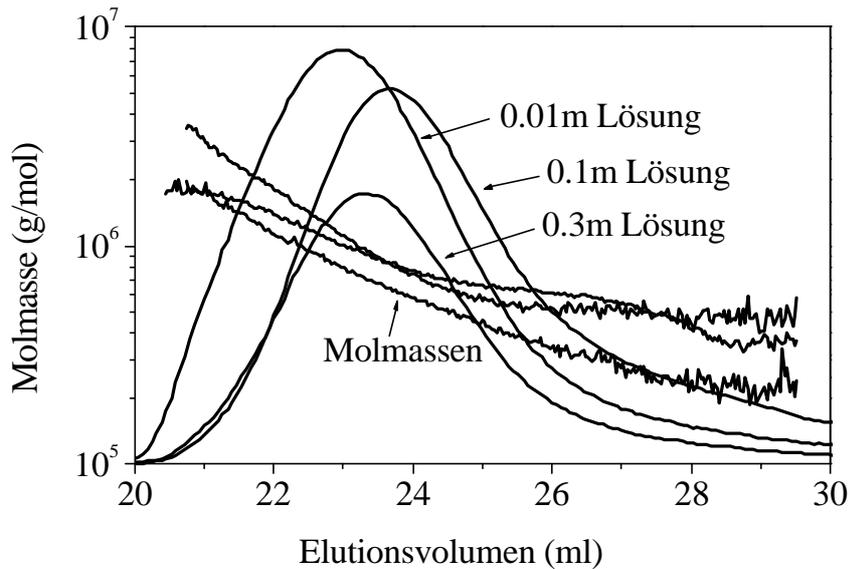


Abbildung 5.2.3.3-2: Elutionsdiagramme der hochmolekularen MHEC 3000 für verschiedene Elektrolytkonzentrationen (0,01 m, 0,1 m und 0,3 m NaNO_3 + 200 ppm NaN_3 -Lösung). Dargestellt sind die Streulichtsignale der jeweiligen Messungen.

Der Anteil ungelöster, hochmolekularer Probenbestandteile war vermutlich bei 0,3 molarer und 0,1 molarer NaNO_3 -Lösung größer als bei 0,01 molarer Lösung und wurde durch die Zentrifugation entfernt. Dies würde den Trend bei MHEC 3000 und 3002 erklären. Alle Ergebnisse der Messungen (gewichtsmittlere Molmasse) sind in Tabelle 5.2.3.3-2 zusammengefaßt.

Tabelle 5.2.3.3-2: Ergebnisse der variierten Elektrolytkonzentrationen. Angegeben wurde jeweils die gewichtsmittlere Molmasse M_w .

Probe	Elektrolytkonzentration	Molmasse M_w (g/mol)
MHEC 3000	0,01 m	894.000
	0,1 m	726.000
	0,3 m	588.000
MHEC 3002	0,01 m	370.000
	0,1 m	300.000
	0,3 m	309.000
MHEC 3008	0,01 m	175.000
	0,1 m	168.000
	0,3 m	167.000
MHEC 3003	0,01 m	151.000
	0,1 m	143.000
	0,3 m	148.000
MHEC 3007	0,01 m	108.000
	0,1 m	99.000
	0,3 m	101.000
MHEC 3004	0,01 m	42.000
	0,1 m	44.000
	0,3 m	41.000
MHEC 3005	0,01 m	34.000
	0,1 m	37.000
	0,3 m	34.000
MHEC 3006	0,01 m	29.000
	0,1 m	33.000
	0,3 m	31.000
MHEC 3010	0,01 m	45.000
	0,1 m	46.000
	0,3 m	41.000

Hier wird noch einmal ersichtlich, daß dieses Verhalten auf die anderen Proben nicht zutrifft. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die Molmasse der anderen acht Celluloseether in einem

Bereich liegt, bei dem die gesamte Probe unabhängig von der Salzkonzentration vollständig in Lösung geht.

5.2.3.4 Einfluß der variierten Parameter auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Die in den vorangegangenen Kapiteln untersuchten Einflüsse der Probenvorbereitung zeigen verschiedene Auswirkungen auf die Molmassen und Molmassenverteilungen der Methylhydroxyethylcellulosen. Wie zu Beginn der Arbeit geschildert, beeinflussen diese Parameter, zusammen mit dem Trägheitsradius und dessen Verteilung, die Eigenschaften der Polymere in besonderem Maße. Aus diesem Grund sind die sogenannten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen eines Polymeren von großer Bedeutung. Als Struktur-Eigenschafts-Beziehungen werden hier die $[\eta]$ - M-, sowie die R_G - M-Beziehung verstanden. In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie diese Beziehungen von der Wahl der Meßbedingungen (Löseverfahren, Probenkonzentration und Elektrolytkonzentration) abhängen. Der Einfluß des Auswerteverfahrens und der Wahl des Säulensatzes auf die $[\eta]$ - M-Beziehung wurde bereits in Absatz 5.2.2.3 diskutiert. Des weiteren werden die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen miteinander verglichen, die einerseits durch eine ultraschall-abgebaute bzw. durch eine oxidativ abgebaute Molmassenreihe erhalten worden sind.

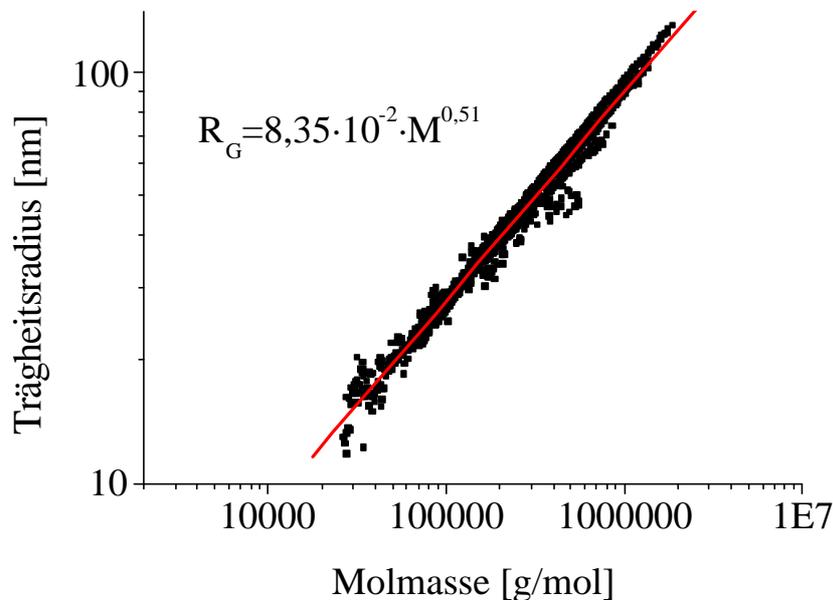


Abbildung 5.2.3.4-1: Erstellung einer R_G -M-Beziehung am Beispiel der nach dem Standard-Verfahren angesetzten Probenreihe (alle MHEC, außer MHEC 3010).

In Abbildung 5.2.3.4-1 ist anhand eines Beispiels gezeigt, wie die Ermittlung einer R_G -M-Beziehung durchgeführt wurde. Es sind für alle Proben (Ausnahme MHEC 3010, da diese durch ein abweichendes Degradationsverfahren erhalten worden ist) einer Meßreihe (z.B. die nach dem Standard-Verfahren angesetzt wurden) von allen Fraktionen die Trägheitsradien gegen die Molmasse aufgetragen. Durch eine lineare Regression konnte der Koeffizient K_R als Ordinatenabschnitt und der Aufweitungsparameter v als Steigung der Ausgleichsgeraden ermittelt werden. Diese R_G -M-Beziehung kann bereits aus einer einzigen SEC/MALLS-Messung bestimmt werden und ist damit deutlich schneller und einfacher zu ermitteln als $[\eta]$ -M- oder Mark-Houwink-Beziehungen. Zur Aufstellung einer $[\eta]$ -M-Beziehung sind neben einer Vielzahl viskosimetrischer Messungen zur Ermittlung des Staudinger-Indizes noch die Molmassen-Bestimmung mit einer Absolutmethode, wie der Lichtstreuung, nötig. Ein Zurückgreifen auf Literaturdaten ist häufig nicht möglich, da diese nur für die Bedingungen, unter denen diese Gleichungen erstellt worden sind (Probensynthese, Polymerisationsgrade, Dispersitäten, Substitutionsgrade, Lösungsmittel etc.) gelten. Ein von Fox und Flory¹ entwickelter Ansatz ermöglicht es, die beiden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ineinander umzurechnen. Es gilt:

$$k_R = \sqrt[3]{\frac{k_h}{\Phi}} \quad (\text{Gleichung 5.2.3.4-1})$$

mit $\Phi = \Phi_0 \cdot (1 - 2,63 \cdot \epsilon + 2,86 \cdot \epsilon^2)$ und $\epsilon = 2 \cdot v - 1$. Je nach Polymer wird für die Flory-Konstante Φ_0 ein Wert von $3,69 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ (f. neutrale Polymere)² bzw. $2,10 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ (f. Polyelektrolyte)³ eingesetzt.

Abhängigkeit vom Löseverfahren

Nachfolgend werden die R_G -M-Beziehung für die Messungen bei Variation des Löseverfahrens vorgestellt. Dabei wurden die Messungen bei Einsatz des *Standard*-, *Nachsalz*-, *Autoklav*- und *Quellverfahren* ausgewertet. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 5.2.3.4-1 zusammengestellt. Aufgrund der aufwendigen Untersuchungen wurde nur für das *Standard*-Verfahren die Mark-Houwink-Beziehung auch experimentell

¹P.J. Flory; T.G. Fox (1951)

²H. Yamakawa (1971)

³P. Debye (1971)

ermittelt (siehe Kapitel 5.2.2.3). Während die R_G - M -Beziehungen aus dem *Standard*-, *Nachsalz*- und *Autoklav-Verfahren* eine sehr gute Übereinstimmung zeigen, ergibt sich beim *Quellverfahren* ein deutlich größerer Aufweitungsparameter von 0.61 im Vergleich zu 0.51 bis 0.55 für die anderen Methoden. Dies zeigt deutlich, daß das Löseverfahren einen starken Einfluß auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen haben kann, obwohl die jeweiligen Molmassen und Teilchengrößen nur eine geringe Abweichung voneinander zeigen. Des weiteren ist aus der Tabelle die Diskrepanz zwischen der experimentell und rechnerisch ermittelten Mark-Houwink-Gleichung des *Standard-Verfahrens* sichtbar.

Tabelle 5.2.3.4-1: Zusammenstellung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in Abhängigkeit vom verwendeten Löseverfahren. Daten aller MHEC-Proben, außer MHEC 3010 (exp bzw. calc = experimentell bzw. rechnerisch bestimmt).

Löseverfahren	R_G - M -Beziehung	$[\eta]_{\text{exp}}$ – M -Beziehung	$[\eta]_{\text{calc}}$ – M -Beziehung
Standard	$R_G=8.35 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.51}$	$[\eta]=9.52 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0.88}$	$[\eta]=2.04 \cdot 10^0 \cdot M^{0.53}$
Nachsalzen	$R_G=5.59 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.54}$	n.b.	$[\eta]=5.21 \cdot 10^{-1} \cdot M^{0.62}$
Autoklav	$R_G=4.46 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.55}$	n.b.	$[\eta]=2.51 \cdot 10^{-1} \cdot M^{0.65}$
Quellverfahren	$R_G=2.01 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.61}$	n.b.	$[\eta]=1.68 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.83}$

Mögliche Gründe für die Unterschiede sind zum einen darin zu sehen, daß die kalkulierte R_G - M -Beziehung auf einer R_G - M -Gleichung beruht, die als Mittelwert mehrerer Einzelmessungen erhalten wurde. Außerdem flossen nur auswertbare Bestimmungen in die Ermittlung ein. Im Gegensatz dazu wurden für die $[\eta]$ - M -Beziehung die Meßdaten aller Proben verwendet.

Probenkonzentration

Im Rahmen der Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses der Probenkonzentration wurden die Ergebnisse von vier verschiedenen Injektionskonzentrationen im Bereich von $6 \cdot 10^{-4}$ g/ml bis $3 \cdot 10^{-3}$ g/ml ausgewertet. Die Tabelle 5.2.3.4-2 zeigt die ermittelten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen am Beispiel der MHEC 3008. Die Konzentrationsvariation zeigt keinen Einfluß auf die erhaltenen Beziehungen. Während die R_G - M -Beziehungen Schwankungen im Bereich der Meßgenauigkeit zeigten, ergeben sich für die Mark-Houwink-Gleichungen etwas größere Abweichungen voneinander. Dies beruht allerdings hauptsächlich auf den oben genannten

Umrechnungsgleichungen. So führen bereits geringe Variationen des Aufweitungsparameters v der R_G - M -Beziehung im Bereich von 0,01 zu einer Änderung des Parameters a der Mark-Houwink-Gleichung von 0,03.

Tabelle 5.2.3.4-2: Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in Abhängigkeit von der Probenkonzentration.

Probenkonzentration [g/ml]	R_G - M -Beziehung	$[h]_{\text{calc}} - M$ -Beziehung
$3.01 \cdot 10^{-3}$	$R_G = 7.21 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.53}$	$[\eta] = 1.18 \cdot 10^0 \cdot M^{0.59}$
$1.99 \cdot 10^{-3}$	$R_G = 5.28 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.54}$	$[\eta] = 4.39 \cdot 10^{-1} \cdot M^{0.62}$
$9.88 \cdot 10^{-4}$	$R_G = 2.90 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.57}$	$[\eta] = 6.19 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.71}$
$5.93 \cdot 10^{-4}$	$R_G = 4.01 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.56}$	$[\eta] = 1.73 \cdot 10^{-1} \cdot M^{0.68}$

Elektrolytkonzentration

Die Elektrolytkonzentration wurde für die Untersuchungen im Bereich von 0,01 m bis 0,30 m $\text{NaNO}_3 + 200 \text{ ppm NaN}_3$ variiert. Da die Probenreihe nur geringe Anteile ladungstragender Gruppen enthielt (Kap. 5.2.3.3), wird kein deutlicher Einfluß auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erwartet. Die Ergebnisse (Tabelle 5.2.3.4-3) zeigen einen Anstieg der Aufweitungsparameter von niedrigen zu höheren Elektrolytkonzentrationen. Dies spricht dafür, daß die Proben mit zunehmender Konzentration an niedermolekularen Elektrolyten eine etwas aufgeweitete Lösungsstruktur zeigen. Allerdings sind auch hier die Unterschiede so gering, daß dieses auch durch die Mittelwert-Bildung aus den Einzelmessungen erklärt werden könnte.

Tabelle 5.2.3.4-3: Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration des Lösungsmittels.

Elektrolytkonzentration	R_G - M -Beziehung	$[h]_{\text{calc}} - M$ -Beziehung
0,01 m	$R_G = 1.79 \cdot 10^{-1} \cdot M^{0.49}$	$[\eta] = 2.12 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.47}$
0,10 m	$R_G = 8.35 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.51}$	$[\eta] = 2.04 \cdot 10^0 \cdot M^{0.53}$
0,30 m	$R_G = 5.27 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.54}$	$[\eta] = 5.40 \cdot 10^{-1} \cdot M^{0.62}$

Degradationsmethoden

Die Möglichkeiten der Degradation von Polymeren unterscheiden sich sehr stark in ihrer Selektivität. Im Gegensatz zum Ultraschallabbau bleibt bei anderen Methoden der polymere Charakter der Ausgangssubstanz im Produkt des Abbaus nicht erhalten¹. Dieses sollte auch einen Einfluß auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen haben. Aus diesem Grund wird im folgenden eine Molmassenreihe, die durch einen oxidativen Abbau erhalten wurde, mit einer Ultraschall-Reihe verglichen. In Abbildung 5.2.3.4-2 sind die Elutionsdiagramme der ultraschall- und oxidativ-abgebauten MHEC 3002 dargestellt. Die Differenz der gewichtsmittleren Molmassen ist mit 34.000 gegen 28.000 g/mol verhältnismäßig gering, wenn sie mit der Form der Elutionsdiagramme bezüglich der Modalität der Signale verglichen wird. Während die oxidativ abgebaute Probe eine deutliche Bimodalität zeigt, erkennt man beim Ultraschallabbau einen monomodalen Verlauf. Bei letzterem ist die Verteilungsbreite mit 1,17, gegenüber 2,01 deutlich geringer.

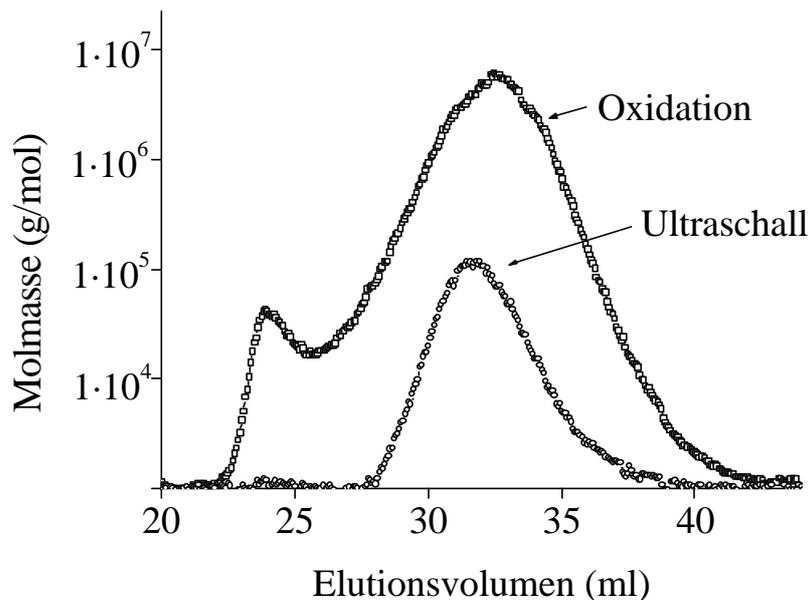


Abbildung 5.2.3.4-2: Vergleich der Elutionsdiagramme der ultraschall- bzw. oxidativ abgebauten Probe MHEC 3002. Dargestellt ist jeweils das Streulichtsignal des 90° Winkels, sowie die Molmassengerade.

Diese Unterschiede zeigen, daß der oxidative Abbau zu einer Veränderung des Charakters der Probe führt. Aus der monomodalen Ausgangsprobe (siehe Kap. 5.2.2) wurde ein bimodal

¹ N.Schittenhelm; W.-M. Kulicke (2000)

verteilt. Statt einer gleichmäßig abgebauten Struktur liegen hier neben niedermolekularen Abbauprodukten noch hochmolekulare Methylhydroxyethylcellulosen vor. Ein Vergleich der ermittelten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (Tabelle 5.2.3.4-4) erscheint deshalb nicht sinnvoll.

Tabelle 5.2.3.4-4: Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Methylhydroxyethylcellulose in Abhängigkeit vom Degradationsverfahren.

Degradationsmethode	R_G -M-Beziehung	$[\eta]_{\text{exp / calc}}$ -M-Beziehung
Oxidativ	$R_G=8.35 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.51}$	$[\eta]_{\text{exp}}=9.52 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0.88}$ $[\eta]_{\text{calc}}=2.04 \cdot 10^0 \cdot M^{0.53}$
Ultraschall 1 ¹	$R_G=4.50 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.56}$	$[\eta]_{\text{calc}}=2.40 \cdot 10^{-1} \cdot M^{0.68}$
Ultraschall 2 ²	$R_G=3.80 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.53}$	$[\eta]_{\text{calc}}=1.70 \cdot 10^{-1} \cdot M^{0.60}$
Ultraschall 3 ³	$R_G=5.60 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.57}$	$[\eta]_{\text{calc}}=4.10 \cdot 10^{-1} \cdot M^{0.78}$

Aufgrund der Uneinheitlichkeit der Probe durch den oxidativen Abbau sollte zur Aufstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ausschließlich das aufwendigere Verfahren des Ultraschallabbaus eingesetzt werden. Zwar variieren auch die drei R_G -M-Beziehungen (Ultraschall 1-3) der Tabelle 5.2.3.4-4, dies ist aber vermutlich auf die verschiedenen Probensätze zurückzuführen. Außerdem fehlen dort nähere Angaben zu den Probensätzen, sowie den Meßparametern (Temperatur, Lösungsmittel etc.), die für einen Vergleich unverzichtbar sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Einfluß von Löseverfahren, Probenkonzentration und Elektrolytgehalt auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für die vorliegende nahezu neutrale Probenreihe gering ist. Die Zahlenwerte für die Konstanten schwanken zumeist aufgrund der gewählten Mittelwertbildung über mehrere Messungen. Für die Aufweitungsparameter wurden im allgemeinen gute Übereinstimmungen erhalten.

Allerdings zeigt der Vergleich der experimentellen und kalkulierten $[\eta]$ -M-Beziehungen sehr deutliche Abweichungen der Meßwerte. Das Degradationsverfahren führt bei den genannten Meßparametern zu signifikanten Unterschieden. Ein uneinheitlicher Abbau der Proben durch Oxidation läßt einen Vergleich mit ultraschall-abgebauten Substanzen nicht sinnvoll erscheinen.

¹ P. Pfefferkorn (2001)

² A. Jacobs (1995)

³ S. Bartsch (1998)

5.2.4 Erste Untersuchungen der Methylhydroxyethylcellulosen mittels Fluß Feld-Fluß Fraktionierung

Die Feld-Fluß Fraktionierung (Kap. 4.1.2) ist eine modernere Methode zur Trennung von Substanzen als die Größenausschlußchromatographie (Kap. 4.1.1). Bei einfachen Systemen, wie Dextran, Pullulan und Albumin läßt sich diese Methode ohne größere Schwierigkeiten anwenden. Theoretisch sollte dies auch bei komplexeren Proben wie der hier vorliegenden MHEC-Probenreihe möglich sein, allerdings zeigen sich dabei häufig Probleme. Im Gegensatz zur Größenausschlußchromatographie müssen bei den Feld-Fluß Fraktionierungsmethoden die Meßparameter deutlich aufwendiger ermittelt werden. Sind die optimalen Meßbedingungen gefunden, liefert die Untersuchung häufig ein differenzierteres Bild der Proben (z.B. Aggregatanteile). Im Rahmen ersten Untersuchungen der Methylhydroxyethylcellulosen wurden diese mit einer *asymmetrischen Fluß Feld-Fluß Fraktionierung* (aFFFF bzw. aF⁴) untersucht, die mit einem Streulicht- und Konzentrationsdetektor (MALLS/DRI) gekoppelt wurde. In Abbildung 5.2.4-1 ist das Elutionsdiagramm der Probe MHEC 3002 wiedergegeben.

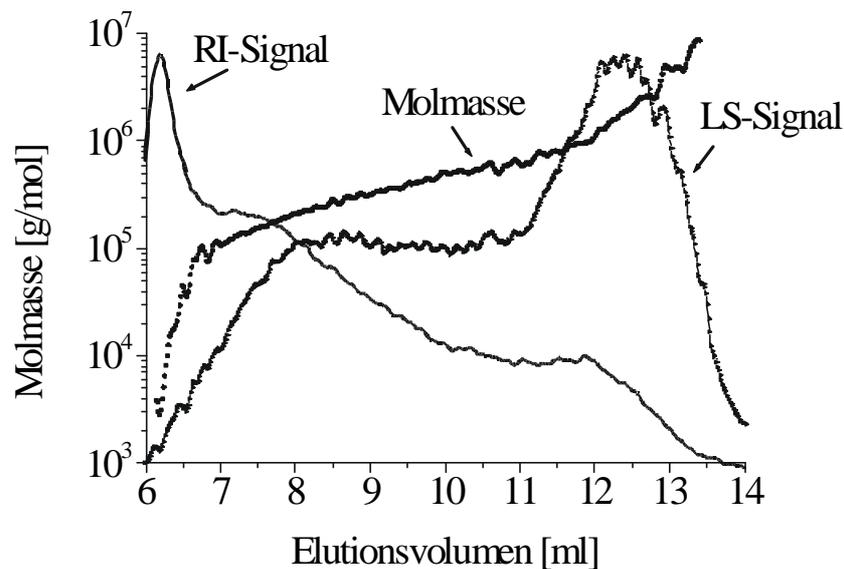


Abbildung 5.2.4-1: Elutionsdiagramm einer aFFFF/MALLS/DRI-Messung der Probe MHEC 3002. Meßbedingungen: 0.1 m NaNO₃ + 200 ppm NaN₃, $\dot{V}_x = 1.5 \text{ ml/min}$, $\dot{V}_{out} = 1 \text{ ml/min}$, $V_{inj} = 50 \mu\text{l}$, $c = 1.8 \text{ mg/ml}$, $T = 298 \text{ K}$.

Dargestellt sind das Streulicht-, das Konzentrationssignal, sowie die Molmassenkurve. Da die Elutionszeitpunkte und Injektionskonzentrationen zwischen Größenausschlußchromato-

graphie und aF^4 -Messung stark variieren, ist die gemeinsame Darstellung in einem Diagramm nicht sinnvoll. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.2.4-2 die entsprechende Messung mit den TSK-Gel-Säulen aufgeführt. Während die SEC-Messung den in Abschnitt 5.2.2.1 besprochenen monomodalen Verlauf von Streulicht- und Konzentrationssignal zeigt, ergibt sich für die aF^4 -Messung ein davon abweichendes Bild (Abbildung 5.2.4-1).

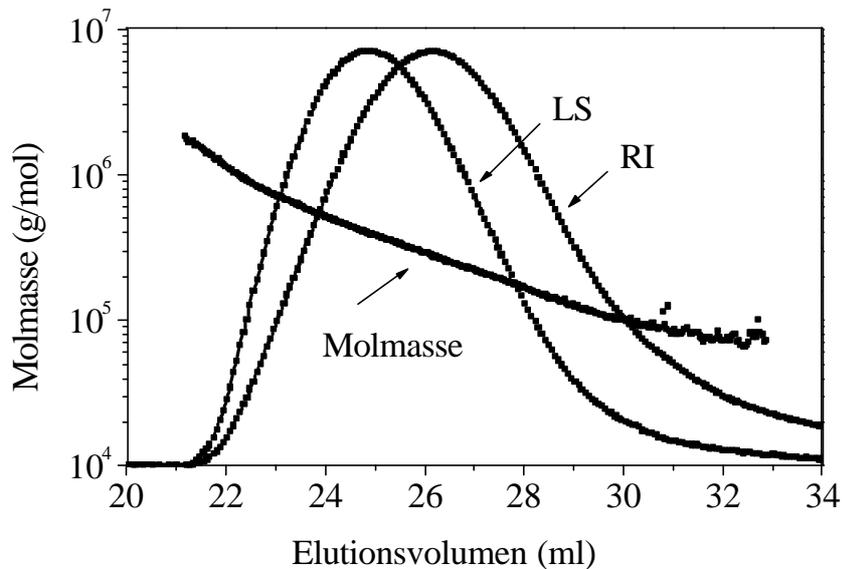


Abbildung 5.2.4-2: Elutionsdiagramm der MHEC 3002 auf TSK-Gel-Säulen.

Obwohl der Elutionsbereich mit ca. 8 ml fast 50 Prozent kleiner als bei der SEC ist, erhält man eine deutlich bessere Auflösung. Das LS-Signal zeigt eine breite Bimodalität der MHEC 3002 und der konzentrationsensitive Detektor läßt sogar drei Peaks erkennen. Da keines der Signale basisliniengetrengt ist, ist trotzdem nur die Ermittlung der Molmasse über den gesamten auswertbaren Bereich möglich. Für die aF^4 -Messung ergibt sich eine gewichtsmittlere Molmasse von 430.000 g/mol und ein Trägheitsradius von 71 nm. Diese Ergebnisse liegen somit über den Werten der SEC-Bestimmung ($M_w = 318.000$ g/mol bzw. $R_{Gz} = 67.4$ nm). Während die Molmasse rund ein Drittel höher ist, wird ein um „nur“ 5 Prozent größerer Trägheitsradius ermittelt. Diese liegt daran, daß bei knäueiförmigen Polymeren der Radius nicht in gleichem Maße wie die Molmasse ansteigt.

Auch hinsichtlich der Dispersität M_w/M_n ist eine deutliche Änderung von 1,80 (SEC) auf 3,56 (aF^4) festzustellen. Es kann daher vermutet werden, daß eine höhere Molmasse vorliegt, da es ohne stationäre Phase nicht zur Degradation bzw. Rückhaltung hochmolekularer Bestandteile kommt. Ein Konzentrationseinfluß auf die Ergebnisse kann ebenfalls ausgeschlossen werden. Zwar wurde die SEC-Lösung in einer höheren Konzentration (2,2 mg/ml, anstatt 1,8 mg/ml)

angesetzt und auch deutlich mehr in das Chromatographie-System injiziert (250µl, im Vergleich zu 50µl der aF⁴) als bei der Fluß Feld-Fluß Fraktionierung, durch den starken Verdünnungseffekt der Größenausschlußchromatographie (Kap. 5.2.3.2) ist insgesamt aber von einer geringeren Konzentration in der SEC auszugehen. Ein Überladungseffekt der Säulensysteme kann daher ausgeschlossen werden. Vielmehr zeigen sich hier die Vorteile der modernen Trennmethode: bessere Fraktionierung der Proben bei geringerer mechanischer Beanspruchung und niedrigerer Injektionskonzentration.

Die Abweichungen von der Monomodalität lassen sich anschaulich durch die differentielle und kumulative Darstellung des Elutionsdiagramms verdeutlichen (Abbildung 5.2.4-3).

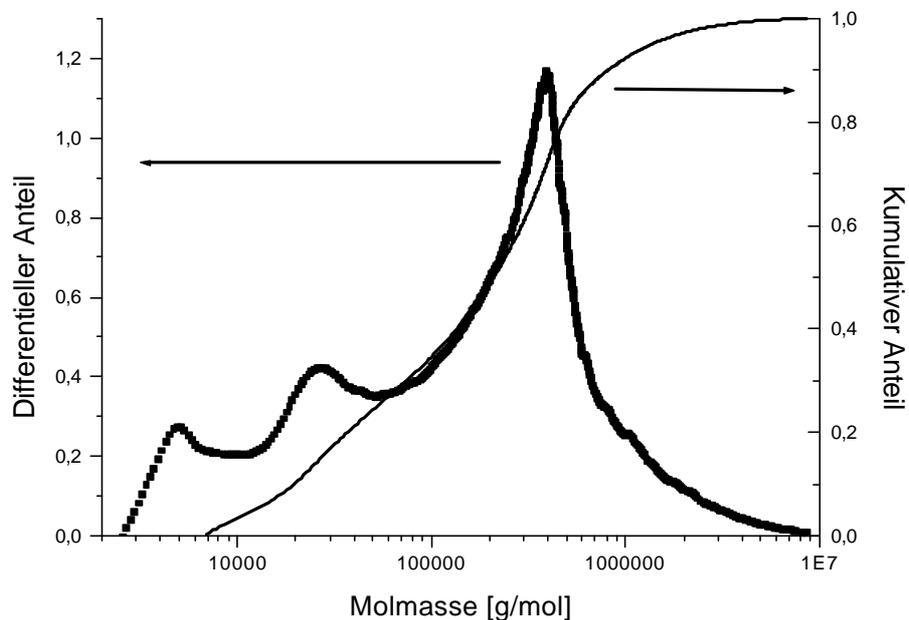


Abbildung 5.2.4-3: Abbildung der kumulativen und differentiellen Darstellung der Probe MHEC 3002 aus der Messung mittels asymmetrischer Fluß Feld-Fluß Fraktionierung.

Die differentielle Darstellung zeigt einen trimodalen Verlauf für das Elutionsdiagramm der Probe, der nicht bis zur Basislinie aufgelöst werden konnte. In der kumulativen Darstellung ist im niedermolekularen Bereich ein etwas unruhiger Verlauf erkennbar, der die verschiedenen Lösungsstrukturen der MHEC 3002 als Bereiche unterschiedlicher Steigungen wiedergibt. Die Vergleichsabbildung der Größenausschlußchromatographie (Abbildung 5.2.4-4) läßt keine Mehrfachmodalität der Probe erkennen.

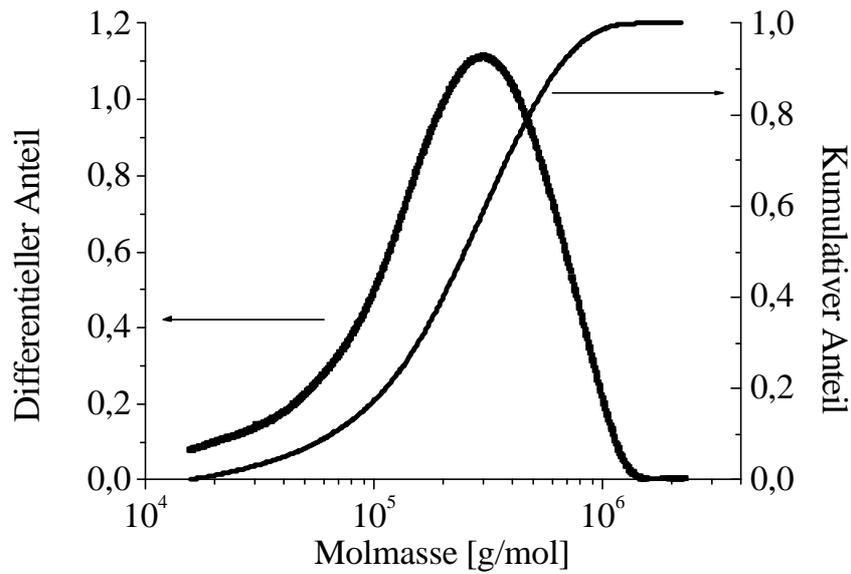


Abbildung 5.2.4-4: Darstellung der differentiellen und kumulativen Darstellung der MHEC 3002 nach Messung auf den TSK-Gel-Säulen.

Die Meßergebnisse an der Methylhydroxyethylcellulose 3002 auf den verschiedenen Fraktionierungseinheiten sind zum Vergleich in Tabelle 5.2.4-1 zusammengefaßt.

Tabelle 5.2.4-1. Vergleich der Ergebnisse von Fluß Feld-Fluß Fraktionierung (aF^4) und Größenausschlußchromatographie (SEC) am Beispiel von MHEC 3002.

	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n	R_{Gz} (nm)
aF⁴	121.000	430.000	1.477.000	3,56	71,0
SEC (TSK)	177.000	318.000	479.000	1,80	67,4

5.2.5 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse an den MHEC-Proben

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, wie stark verschiedene Parameter die Ermittlung der Molmasse und Teilchengröße, sowie deren Verteilung am Beispiel eines Methylhydroxyethylcellulose-Probensatzes beeinflussen.

Für die Untersuchungen mittels Größenausschlußchromatographie ist die Auswahl der Trennmatrix, d.h. des Säulenfüllmaterials der erste wichtige Schritt, um die Eignung der Chromatographie-Säulen für einen bestimmten Probensatz zu untersuchen. Daneben spielt die Auswertemethode eine zweite wesentliche Rolle. Im Rahmen der Untersuchungen wurden drei Verfahren (relativ, eingeschränkt relativ und absolut) eingesetzt, von denen sich die absolute Auswertung mit Hilfe der Lichtstreuung als die Methode der Wahl herausstellte. Der Einfluß der Auswertemethode auf die zu ermittelnden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wurde deutlich. Neben den apparativen und mathematischen Fragestellungen wurden auch verschiedene Probenparameter untersucht. Hierzu gehörte als erstes das Löseverfahren, mit dem Ziel die Gesamtprobe möglichst ohne eine Veränderung in Lösung zu überführen. Vier Varianten wurden in die Untersuchungen einbezogen. Dabei stellte sich heraus, daß der Autoklavenaufschluß zur Degradation führte und daher ungeeignet für die hier geforderte Aufgabenstellung ist. Die anderen drei Verfahren (Standard, Nachsalzen und Heißwasser) führten bei leichten Abweichungen jeweils zu ähnliche Ergebnissen. Die Variation der Probenkonzentrationen zeigte über einen relativ großen Bereich nur geringe Einflüsse auf die zu bestimmenden Molekülparameter. Es wurde hierbei darauf geachtet, daß die Derivate unterhalb des Bereiches der kritischen Konzentration vermessen wurden, auch wenn die Proben z.T. höher konzentriert angesetzt wurden. Überladungseffekte und Überlappungseffekte konnten daher ausgeschlossen werden. Da der Anteil ladungstragender Gruppen des Probensatzes nicht bekannt war, wurden die Messungen bei drei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen durchgeführt. Die Bestimmungen zeigten nur einen geringen Einfluß der Elektrolytkonzentration. Daher und aus einer Überschlagsrechnung über den pH-Wert der wäßrigen Celluloselösungen, kann von einem nahezu neutralen Probensatz ausgegangen werden. Die geringen Schwankungen spiegelten sich auch in sehr ähnlichen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wieder. Lediglich bei den Degradationsverfahren (Oxidativ bzw. Ultraschall) ergaben sich deutlichere Unterschiede.

Interessante Ergebnisse zeigten die ersten Untersuchungen mit Hilfe der asymmetrischen Fluß Feld-Fluß Fraktionierung. Ein exemplarischer Vergleich der Ergebnisse der Methode mit denen der Größenausschlußchromatographie zeigte deutliche Abweichungen für die ermittelten Polymergrößen.

5.3 Untersuchungen von Assoziativverdickern auf Basis hydrophob-modifizierter Hydroxyethylcellulose

Auf Basis der im vorherigen Kapitel untersuchten Einflußparameter wurde nachfolgend eine Untersuchung an einer Reihe von hydrophob-modifizierten Hydroxyethylcellulosen (hmHEC), die als Assoziativverdicker eingesetzt werden, unter optimierten Bedingungen durchgeführt.

Als eine von vielen verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten von wäßrigen Polymerlösungen soll hier der Einsatz als Verdickungsmittel genannt werden. Dieser beruht auf der viskositätserhöhenden Wirkung der Polymere und spielt daher eine große wirtschaftliche Rolle. Die viskoelastische Wirkung wird beispielsweise bei Latexfarben, Nahrungsmitteln, Kosmetika, Baumaterialien und in der Erdölförderung ausgenutzt¹. Im Bereich der Lacke werden dabei je nach Anwendung Verdicker auf Basis von Wasser oder organischen Lösungsmitteln eingesetzt. Zu den wichtigsten organischen Verdickern gehören die hydrierten Ricinusöle, bei den wäßrigen Varianten seien die chemisch modifizierten Polysaccharide wie Cellulose, Stärke und Guar genannt. Speziell für Latexfarben dominierten über Jahrzehnte nicht-ionische Celluloseether, wie Hydroxyethylcellulose (HEC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Methylhydroxypropylcellulose (MHPC) oder Ethylhydroxyethylcellulose (EHEC), mit einem weltweiten Verbrauch von ca. 35.000 t/a den Markt². Bei ihnen handelt es sich um sogenannte Wasserphasenverdickungsmittel, die nur die Wasserphase verdicken. Diese traditionellen Celluloseether traten durch das Aufkommen von auf Polyurethan (HEUR)³ oder auf Acrylat (HASE)⁴ basierenden Verdickern etwas in den Hintergrund. Bei den HEUR-Verdickern handelt es sich um Modellsubstanzen aus linearen Polyethylenglykolen mit endständigen hydrophoben Gruppen. Hingegen ist die Gruppe der HASE-Verdicker von technischer Bedeutung bei Innenraumfarben. Sie basieren auf Methacrylsäure und Ethylacrylat und werden aufgrund ihres geringen Preises häufig eingesetzt. Um der Konkurrenzsituation entgegenzutreten zu können, wurden die traditionellen Celluloseether zu den sogenannten hydrophob-modifizierten Celluloseethern weiterentwickelt. Hierbei handelt es sich um Systemverdickungsmittel, die dem Lack durch Wechselwirkung mit anderen Lackbestandteilen Viskosität verleihen. Diese, auch als Assoziativverdicker bezeichneten Cellulosederivate, wurden erstmals von *Sau* und *Landoll*⁵

¹ Wolff Walsrode AG

² T. Brock, M. Grotheklaes, P.Mischke, *Lehrbuch der Lacktechnologie*, Vincentz Verlag Hannover (1998)

³ HEUR = hydrophobically modified ethoxylated urethanes

⁴ HASE = hydrophobically modified alkali-swelling emulsions

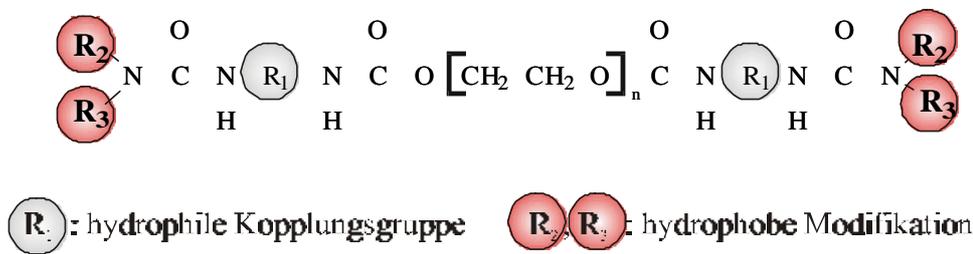
⁵ A.C. Sau; L.M. Landoll (1989)

durch Umsetzung von Celluloseethern mit C₈ bis C₂₀-Alkylsubstituenten erhalten. In Abbildung 5.3-1 sind die verschiedenen Arten von modernen Verdickern nochmals zusammengefaßt.

1. Hydrophobically modified alkali-swellaable emulsions (HASE)



2. Polyurethanverdicker (PUR)



3. Hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose (HMHEC)

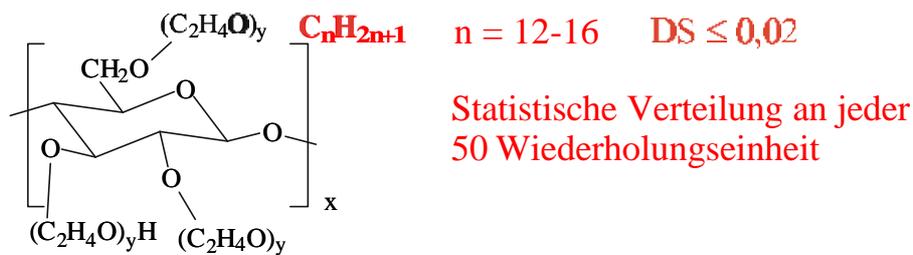


Abbildung 5.3-1: Zusammenfassung der Grundstrukturen verschiedener Verdickungsmittel. Dargestellt sind die HASE-, PUR- und hmHEC--Systeme.

Da es sich bei der Cellulose um ein Naturprodukt handelt, beeinflusst ihre Quelle und Gewinnung die Qualität und physikalischen Eigenschaften der Produkte. Daneben spielen bei den Farbeigenschaften, der Verdickungseffizienz, der Spritzresistenz, dem Ablaufwiderstand, der Wasserretention und weiteren Eigenschaften die molekularen Parameter wie Wahl des Substituenten, Substitutionsgrad und Molmasse eine wesentliche Rolle für den technischen Einsatz.

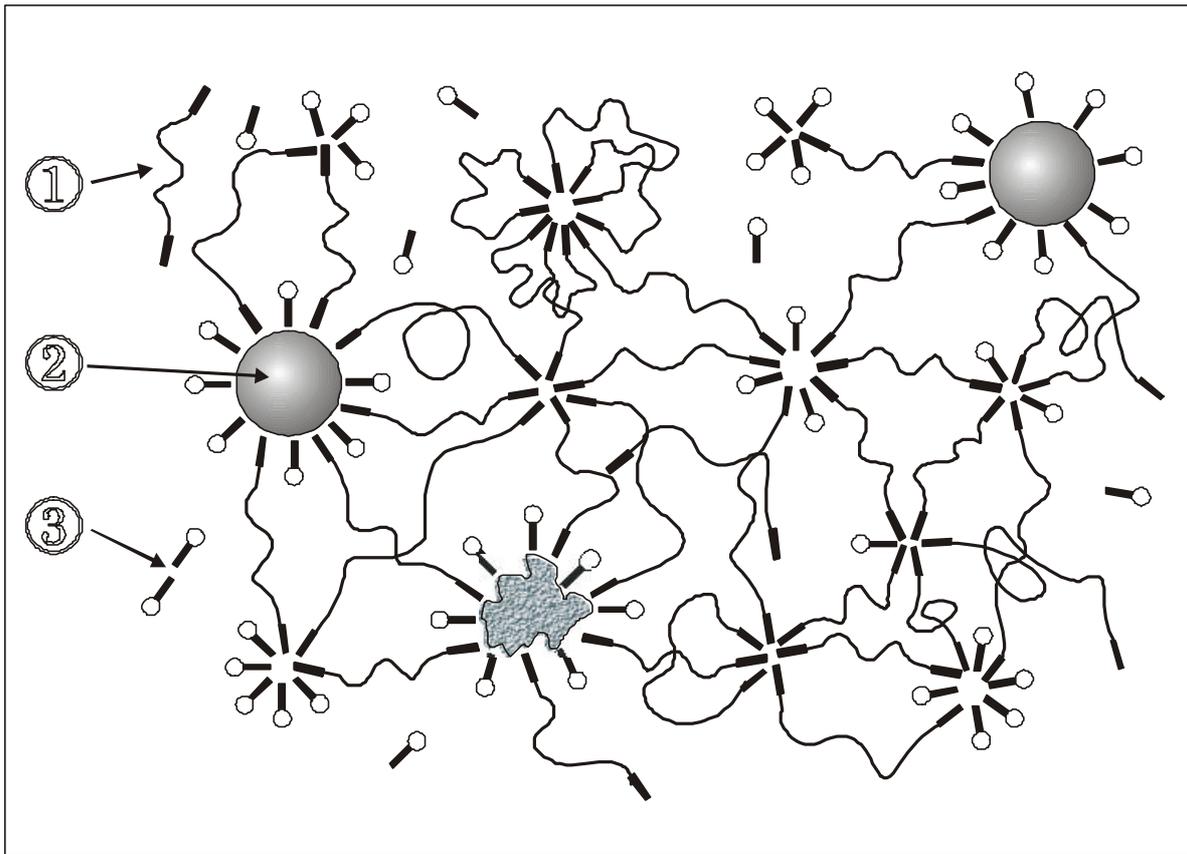


Abbildung 5.3-2: Verdickungsmechanismus eines Assoziativverdickers (1). Dargestellt sind verschiedene Micellen aus Tensidmolekülen (3) und/oder hydrophob-modifizierten Resten, sowie Farb- und Bindemittelpartikel (2).

Die Wirkungsweise der Assoziativverdicker wird in Abbildung 5.3-2 schematisch dargestellt. Während bei herkömmlichen Verdickern nur eine Verdickung der Wasserphase (Wasserphasenverdicker) möglich ist, können wie aus der Abbildung zu erkennen ist, Assoziativverdicker vielfältigere Möglichkeiten der Systemverdickung nutzen. So ist eine Ausbildung von Micellen und Mischmicellen aus hydrophoben Gruppen und Tensidmolekülen möglich. Aus den Micellen herausragende Gruppen haben nun die Möglichkeit in Wechselwirkung mit Partikeln (z.B. Farbmolekülen, Bindemitteltelchen) oder anderen Micellen zu treten. Diese Verknüpfungen wirken somit als Knotenpunkte eines dreidimensionalen Netzwerkes und bewirken schon bei geringen Anteilen an hydrophoben Gruppen (unterhalb von 1 Gew.%) eine deutliche Verdickung des Systems.

Dieses Verhalten wird auch durch die Abbildung 5.3-3 verdeutlicht, in der die Viskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit aufgetragen ist. Bei gleicher Einsatzkonzentration liegt die Viskosität der hydrophobierten Hydroxyethylcellulose für eine identische mechanische Belastung (Schergeschwindigkeit) deutlich oberhalb der eines traditionellen Celluloseethers vergleichbarer Molmasse.

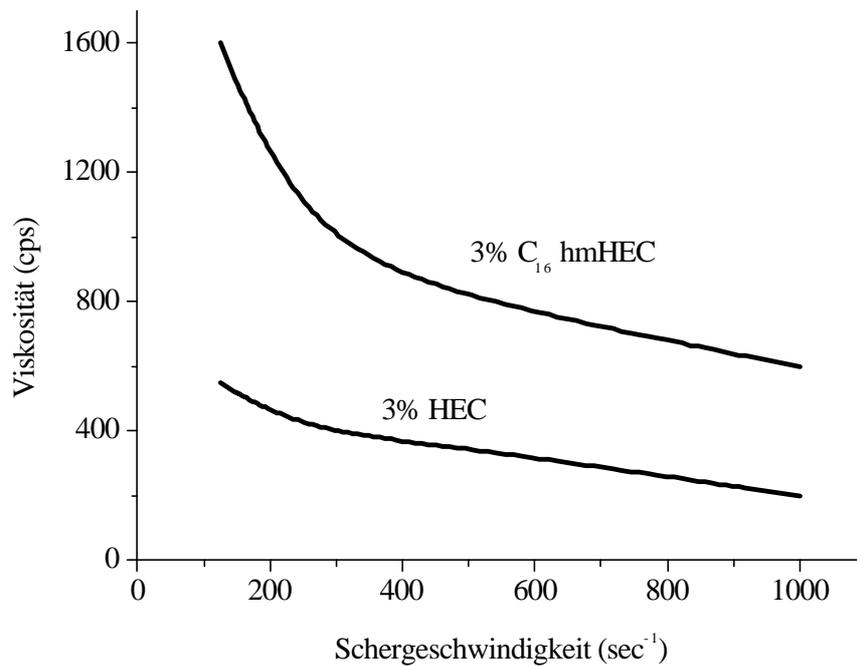


Abbildung 5.3-3: Schematische Darstellung der Viskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit für 3 %-ige Lösungen von HEC und hmHEC gleicher Molmasse.¹

Neben dem beschriebenen viskositätserhöhenden Effekt zeichnen sich die assoziativen Celluloseether zusätzlich zu den Eigenschaften traditioneller Verdickungsmittel auch durch eine breite Skala von Farbsystemen sowie verbessertem Verlauf, Deckkraft und Widerstand gegen Spritzen aus. Zusammenfassend lassen sich die Vorteile der Assoziativverdicker wie folgt darstellen¹:

¹ A.C. Sau, L.M. Landoll (1989)

- Verringerung der Spritzneigung
(Bei gleicher Konzentration wie nicht-assoziative Verdicker haben sie eine höhere Viskosität. Da höhere Molmassen eine größere Spritzneigung bedeuten, verringert sich diese bei den assoziativen Verdickern für eine gegebene Viskosität und Konzentration aufgrund der geringeren Molmasse.)

- Geringere mechanische Degradation (aufgrund der geringeren Molmasse)

- Höhere Viskosität bei höheren Schergeschwindigkeiten

- Niedrigere Viskosität bei geringeren Schergeschwindigkeiten

¹ J.E. Glass (2001)

5.3.1 Ziel der Untersuchungen an hydrophob-modifizierten Celluloseethern

Die supramolekularen Strukturen der Assoziativverdicker sind heutzutage noch nicht vollständig verstanden. Aufgrund der oben beschriebenen Vorteile der assoziativen Celluloseether wurden in unserer Arbeitsgruppe ausführliche rheologische Untersuchungen an ausgewählten Cellulosederivaten durchgeführt.¹ Das Ziel dieser Bemühungen ist das genauere Verständnis des dilatanten Verhaltens dieser Strukturen. (Unter Dilatanz wird die Viskositätssteigerung einer Lösung bei steigender Schergeschwindigkeit verstanden.) Hierbei ergaben sich einige interessante Unterschiede im rheologischen Verhalten der eingesetzten hydrophob-modifizierten Hydroxyethylcellulosen. Insgesamt wurden fünf Proben (*hmHEC 1* bis *hmHEC 5*) in die Untersuchungen einbezogen. Da die molekularen Parameter wie Molmasse und Teilchengröße, sowie deren Verteilungen einen großen Einfluß auf das rheologische Profil haben, wurden aus diesem Grund Untersuchungen mit Hilfe der gekoppelten Anlage SEC/MALLS/DRI durchgeführt. Zum besseren Verständnis des unterschiedlichen Verhaltens der Proben werden zuerst kurz die Rheologie-Untersuchungen beschrieben, bei denen diese Unterschiede entdeckt wurden. Danach folgen die Streulichtmessungen und eine Korrelation der Ergebnisse aus beiden Bereichen.

Rheologie

Die Rheologie wird als die Lehre vom Fließen bezeichnet. Mit ihrer Hilfe wird versucht zu erklären, wann unter welchen Umständen und wie Materialien deformiert werden, wann sie fließen und welche äußere Kraft dazu benötigt wird. Im allgemeinen gestatten rheologische Untersuchungen die Charakterisierung des inneren Substanzaufbaus und können zu einem vertieften Verständnis der Fluide beitragen. Darüber hinaus wird versucht, Vorhersagen über das Verhalten der Fluide unter prozeßtechnisch relevanten Bedingungen abzuleiten. So lassen sich für technische Aspekte Informationen gewinnen, die sowohl zur Produktverbesserung als auch zur Optimierung von Verarbeitungsparametern herangezogen werden können.² Für die genaue Erklärung der unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden wird auf die weiterführende Literatur verwiesen.³ Nur die für den weiteren Verlauf wichtigen Methoden des stationären Scherfließens und der Schwingungs- oder Oszillationsmessung seien etwas genauer beschrieben.

¹ M. Laschet (*in Vorbereitung*)

² Lapasin (1995)

³ Kulicke (1986)

Beim stationären Scherfließen handelt es sich um die gebräuchteste Beanspruchungsform für fluide Systeme. Dabei wird untersucht, wie ein Fluid auf eine durch eine Meßgeometrie übertragene Kraft reagiert. Die aufgenommene Meßkurve wird als Fließkurve bezeichnet. Für NEWTON'sche Fluide, wie z.B. Wasser oder Öl, ist die Scherviskosität η eine Konstante, während sie für nicht-NEWTON'sche Fluide eine Funktion der angelegten Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ ist. Das bedeutet, daß sich der Widerstand, den das Fluid gegen die von außen angelegte Kraft zeigt, von der angelegten Schergeschwindigkeit abhängig ist.

Bei den Fließkurven der nicht-NEWTON'schen Fluide beobachtet man bis zu einer sogenannten kritischen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{\text{krit.}}$ eine konstante Viskosität, die als Ruhescherviskosität bezeichnet wird. Kommt es oberhalb dieser kritischen Schergeschwindigkeit zu einem Abfall der Viskosität der Lösung, wird das entsprechende Verhalten als strukturviskos oder pseudoplastisch bezeichnet. Wenn es mit zunehmender Schergeschwindigkeit zu einer Viskositätssteigerung kommt, so spricht man von Dilatanz.¹

Mit Oszillationsmessungen können viskoelastische Proben im Gegensatz zum Scherfließen zerstörungsfrei untersucht werden. Das Fluid wird dabei einer geringen Scherdeformation ausgesetzt und reagiert mit einer phasenverschobenen Antwortfunktion. Diese Phasenverschiebung zwischen Vorgabe- und Antwortfunktion ermöglicht es, die viskosen und elastischen Eigenschaften der untersuchten Substanz getrennt zu erfassen. Als Grenzfälle seien hier ein maximaler Phasenwinkel δ von 90° genannt, der rein viskosem Fließen entspricht und bei Wasser oder Öl gefunden wird. Die minimale Phasenverschiebung von $\delta = 0^\circ$ zeigen rein elastische Substanzen, wie z.B. hochvernetzte Harze oder eine ideale Stahlfeder. Die hierzu aus den experimentellen Daten ermittelten Parameter heißen Speichermodul G' (beschreibt den elastischen Anteil) und Verlustmodul G'' (beschreibt den viskosen Anteil)².

Es wurden insgesamt fünf hydrophob-modifizierte Hydroxyethylcellulosen (hmHEC), im folgenden als *hmHEC 1 – 5* bezeichnet, untersucht. Dabei handelte es sich um die Labormuster *hmHEC 1- 3*, sowie zwei kommerziell erwerbliche Proben (*hmHEC 4* und *5*). Die Fließkurven der fünf Muster sind in Abbildung 4.3.1-1 dargestellt.

¹ W.-M. Kulicke (1986)

² T. Mezger,(2000)

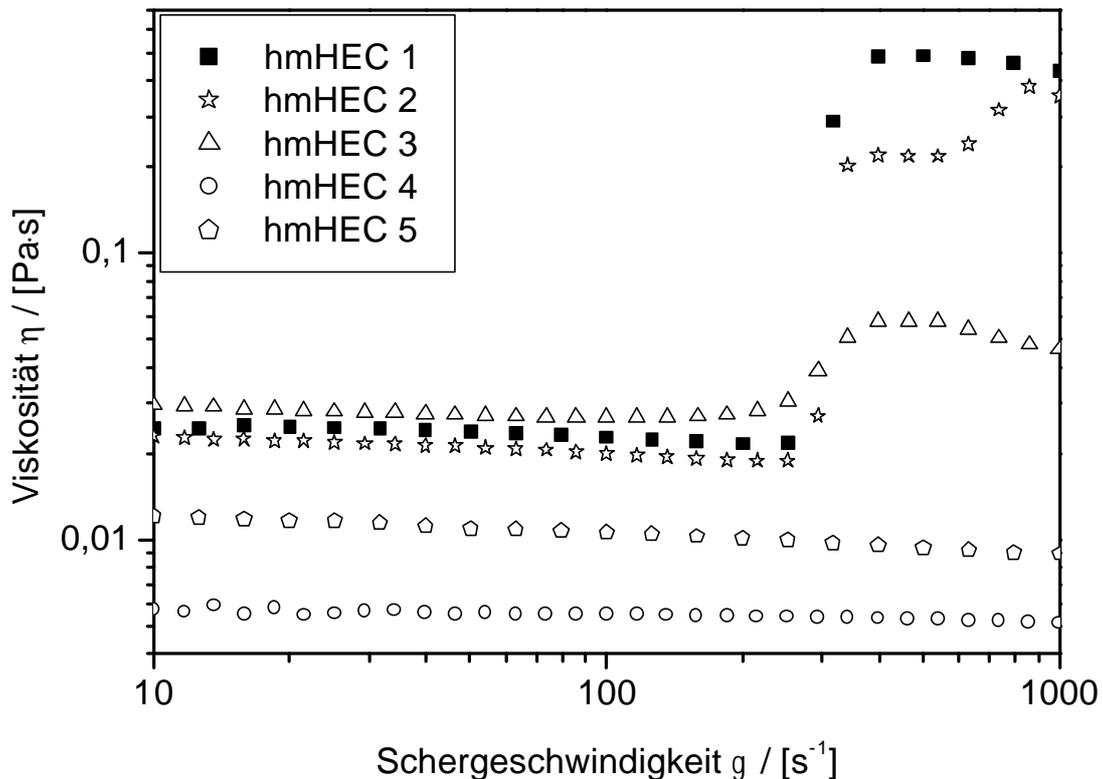


Abbildung 4.3.1-1: Fließkurven der fünf hmHEC-Proben. Die Messungen wurden bei dem zweifachen der kritischen Micellenkonzentration cmc^{*1} von SDS (cmc^{*} von SDS = 8.2 mmol/l) durchgeführt ($T = 283$ K).

Es zeigt sich dabei, daß die Muster hmHEC 1 bis 3 ein dilatantes Verhalten aufweisen. Das Ausmaß der Dilatanz ist jedoch für die drei Proben verschieden. Den größten Dilatanz-Faktor² mißt man bei hmHEC 1, den geringsten für hmHEC 3. Im Gegensatz zu den Mustern 1 bis 3 zeigen die hmHEC 4 und 5 keine Dilatanz. Zur Erklärung dieser Divergenz ist daher der Vergleich von Schwingungs- und Schermessungen hilfreich, durch deren Einsatz Unterschiede im Verhalten sichtbar gemacht werden können. Daher wurden dynamische Oszillationsexperimente durchgeführt³. Durch den Vergleich der verschiedenen rheologischen Meßmethoden sollte ein möglicher Zusammenhang zwischen innerem Aufbau und makroskopischen Eigenschaften der Substanzen abzuleiten sein. So ist z.B. die empirische

¹ kritische Micellenkonzentration cmc^{*} : Konzentration oberhalb derer ein Tensid Micellen ausbildet.

² Dilatanz-Faktor: Ergibt sich durch das Verhältnis der maximalen Viskosität zur Ruhescherviskosität einer Fließkurve.

³ Laschet (in Vorbereitung)

COX-MERZ-Regel für homogene Systeme bekannt, die einen Zusammenhang zwischen der komplexen Schwingungsviskosität $[\eta^*]$ aus dem Oszillationsexperiment und der Scherviskosität η der stationären Schermessung postuliert.¹:

$$\mathbf{h}(\mathbf{g}) = |\mathbf{h}^*(\boldsymbol{\omega})|, \mathbf{g}[\text{s}^{-1}] = \boldsymbol{\omega}[\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (\text{Gleichung 5.3.1-1})$$

Demnach stimmen die Viskositätsfunktionen des Oszillations- und Scherexperiments überein, wenn die Schergeschwindigkeit \mathbf{g} gleich der Kreisfrequenz $\boldsymbol{\omega}$ ist. In Abbildung 5.3.1-25.3.1-2 ist die Überprüfung der COX-MERZ-Regel am Beispiel der hmHEC 1 exemplarisch dargestellt.

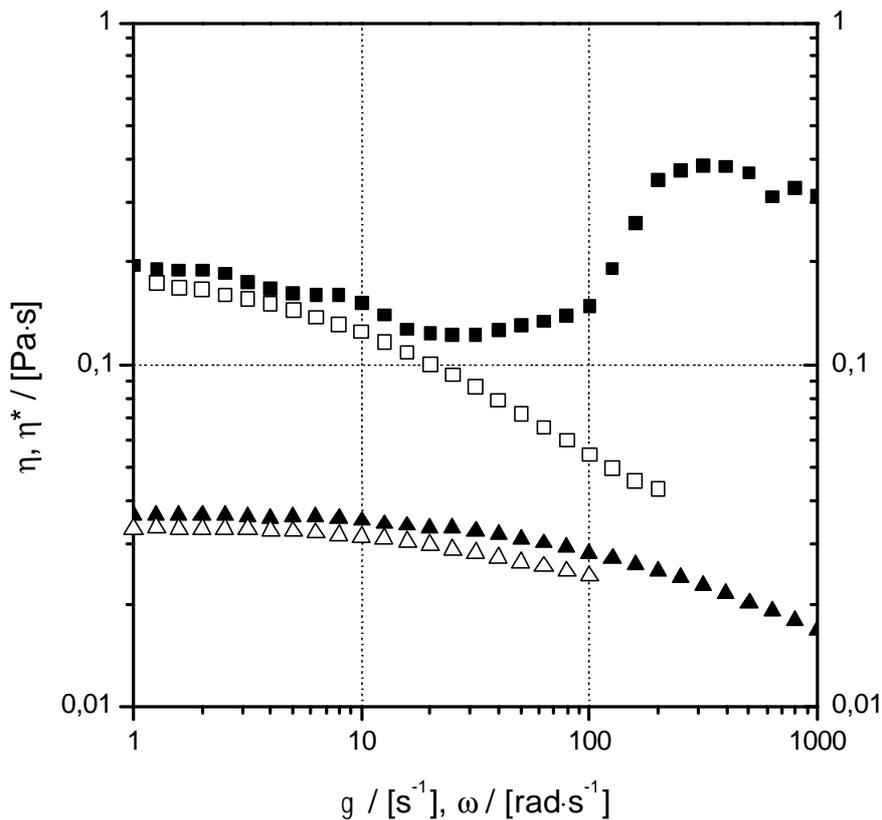


Abbildung 5.3.1-2: Auftragung der Schwingungs- (offene Symbole) und Scherviskosität (geschlossene Symbole) einer 0,4 %-igen hmHEC 1 (Quadrate) und Hydroxyethylcellulose-Lösung (Dreiecke) in 1,5-facher cmc^* von SDS ($T = 283 \text{ K}$).

¹ W.P. Cox; E.H. Merz (1958)

Dabei fällt auf, daß die COX-MERZ-Regel im Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten (bis ca. 10 s^{-1}) erfüllt ist, d.h. die Kurven der Schwingungs- und Scherviskosität liegen nahezu übereinander. Bei höheren Schwingungsgeschwindigkeiten, aber noch unter der Ruhescherviskosität, trennen sich die Kurvenzüge voneinander. Des weiteren liegt die Scherviskosität oberhalb der Schwingungsviskosität. Normalerweise ist es umgekehrt. Die Nichterfüllung der COX-MERZ-Regel im nicht-NEWTON'schen Bereich könnte durch die Ausbildung von Überstrukturen (supramolekularen Strukturen) erklärt werden^{1,2}. Da die hmHEC-Proben 1 bis 3 dilatantes Verhalten zeigten, ist nur bei ihnen diese empirische Regel im Bereich großer Schergeschwindigkeiten nicht erfüllt. Für die Muster 4 und 5 gilt die COX-MERZ-Regel über den gesamten Meßbereich.

Um einen Einblick zu erhalten, ob die Molmassen und Teilchengrößen der Celluloseether diese beobachteten Eigenschaften erklären können, wurden die im nächsten Abschnitt geschilderten umfangreichen Untersuchungen mit Hilfe der gekoppelten Anlagen SEC/MALLS/DRI durchgeführt.

¹ W.-M. Kulicke (1986)

² W.-M. Kulicke, R.S. Porter (1980)

5.3.2 Ergebnisse der SEC/MALLS/DRI-Untersuchungen

Um die rheologischen Ergebnisse auf Basis supramolekularer Strukturparameter interpretieren zu können, wurden die fünf hmHEC-Proben ($DS < 0.05$) mit Hilfe der gekoppelten Anlage SEC/MALLS/DRI untersucht. Es zeigte sich dabei, daß die Proben wie auch bei den rheomechanischen Ergebnissen generell in zwei Gruppen eingeteilt werden können. Die erste Gruppe stellen die Labormuster hmHEC 1 bis 3 dar. Die Elutionsdiagramme zeigen sowohl im Streulicht- als auch im Konzentrationssignal einen monomodalen Verlauf. Die Proben hmHEC 4 und 5 zeichnen sich dagegen durch mono- bzw. bimodale Streulicht- und multimodale Konzentrationssignale aus. Aufgrund dieser Unterschiede werden die beiden Gruppen getrennt voneinander diskutiert.

Zur Ermittlung der absoluten Molmassen- und Molmassenverteilungen war die vorherige Bestimmung des Brechungsindexinkrementes erforderlich. Es ergab sich hierbei ein Wert von $0,123 \text{ cm}^3/\text{g}$ für die hydrophob-modifizierten Celluloseether.

Proben hmHEC 1 bis 3

Das vergleichbare rheologische Verhalten der Proben spiegelt sich auch in den Elutionsdiagrammen wieder (Abbildung 5.3.2-1), die einen ähnlichen Verlauf zeigen.

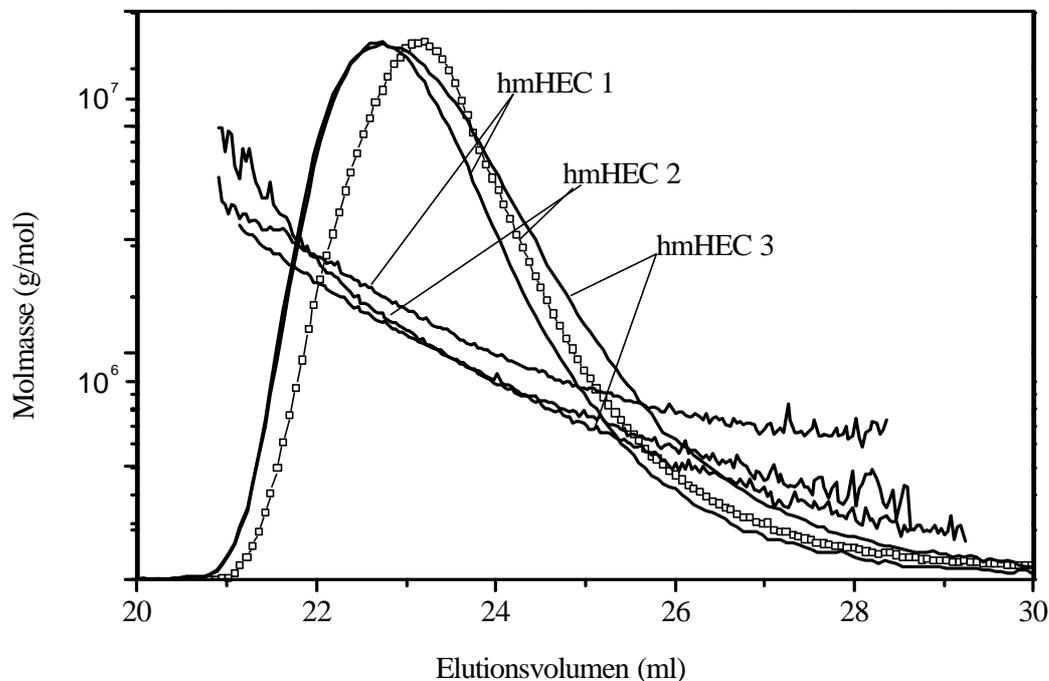


Abbildung 5.3.2-1: Elutionsdiagramme der hydrophob-modifizierten Celluloseether 1 bis 3. Dargestellt ist jeweils das Streulichtsignal, sowie der Molmassenverlauf.

Für alle Muster zeigen sich sowohl im Streulicht-, als auch im nicht abgebildeten Konzentrationssignal monomodale Verläufe. Es ergeben sich gewichtsmittlere Molmassen von $1,09 \cdot 10^6$ (hmHEC 3) bis $1,41 \cdot 10^6$ (hmHEC 1) g/mol und Trägheitsradien zwischen 89 und 94 nm. Ein etwas anderes Bild zeigt sich bei der Betrachtung der differentiellen Verteilungskurven (Abbildung 5.3.2-2).

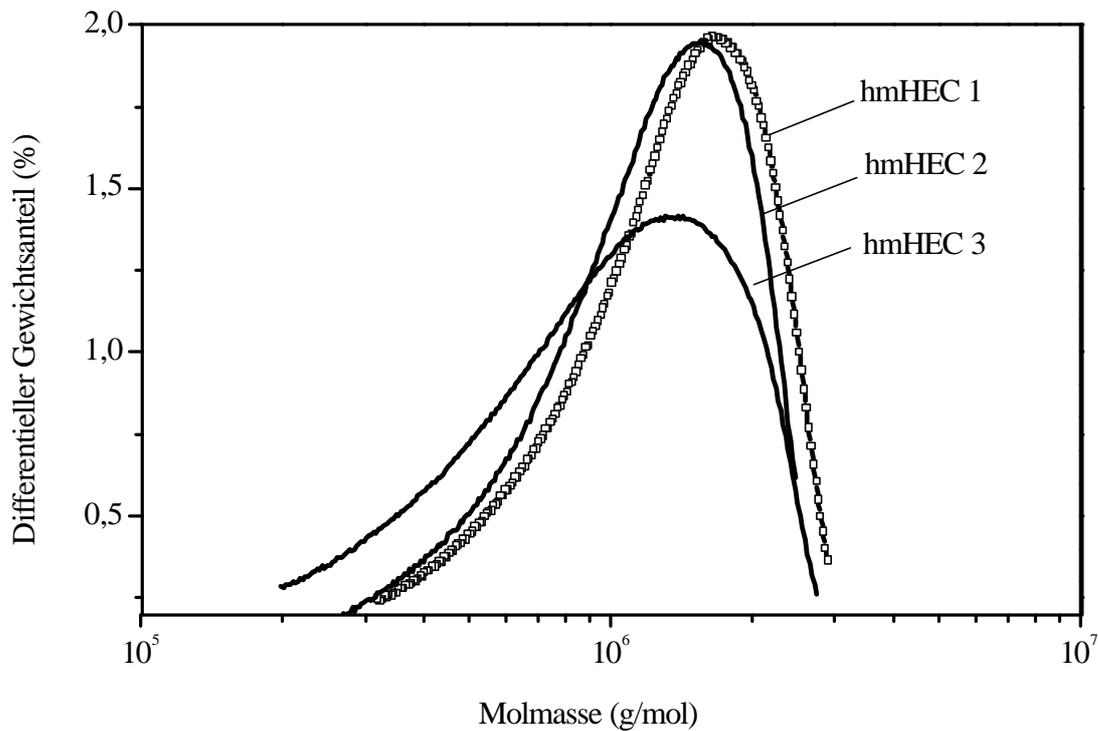


Abbildung 5.3.2-2: Differentielle Darstellung der Molmassen von hmHEC 1 bis 3.

Die Abbildung zeigt einen deutlichen niedermolekularen Anteil bei Probe 3. Für die Dispersität M_w/M_n wurde ein Wert von 1,46 ermittelt. Im Gegensatz dazu zeigen die Proben hmHEC 1 und 2 einen annähernd gleichen Verlauf. Dies zeigt sich auch bei den Dispersitäten die jeweils zu 1,22 bestimmt wurden. Eine Zusammenfassung der Auswertung findet sich in Tabelle 5.3.2-1.

Tabelle 5.3.2-1: Ergebnisse der Proben hmHEC 1 bis 3.

	hmHEC 1	hmHEC 2	hmHEC 3
M_n [g/mol]	1.160.000	1.050.000	750.000
M_w [g/mol]	1.410.000	1.250.000	1.090.000
M_z [g/mol]	1.630.000	1.490.000	1.420.000
M_w / M_n	1,22	1,22	1,46
R_{Gz} [nm]	94	90	89
Aufweitung n	0,50	0,48	0,47
Wiederfindung [%]*	86	85	84

* Unter Wiederfindung versteht man den Anteil zwischen injizierter und der in der Meßapparatur detektierten Probenkonzentration.

Proben hmHEC 4 und 5

Diese beiden Proben zeigten kein dilatantes Verhalten in den rheologischen Untersuchungen. Auch ihre Elutionsdiagramme unterscheiden sich erheblich von denen der hmHEC's 1 bis 3.

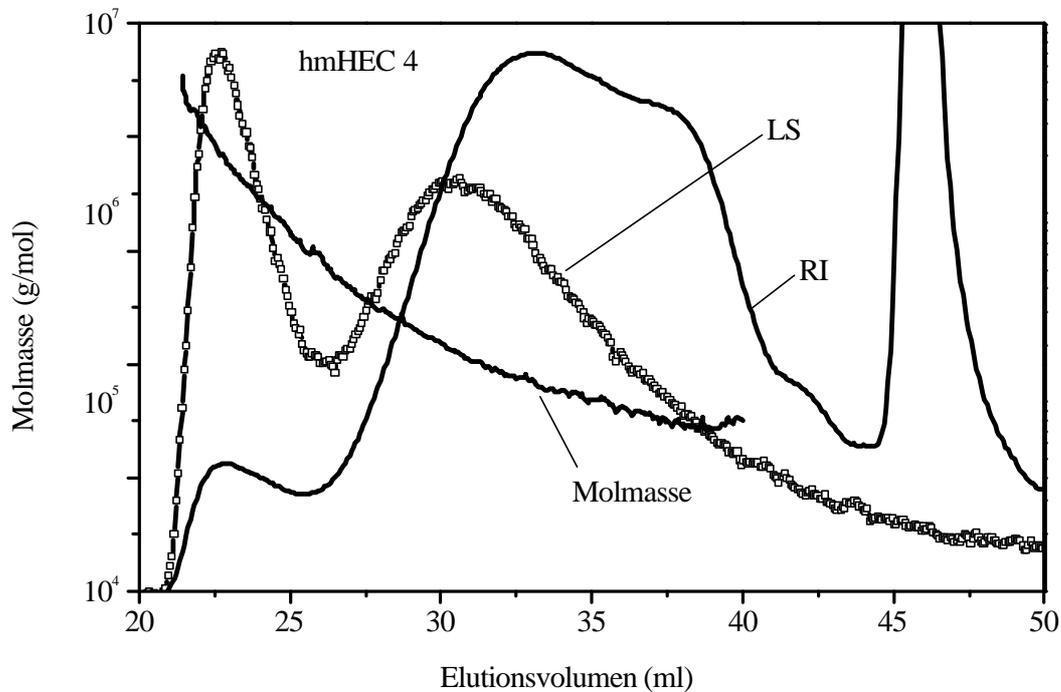


Abbildung 5.3.2-3: Elutionsdiagramm der hmHEC 4. Dargestellt sind das Streulicht- und Konzentrationsignal (LS bzw. RI), sowie die Molmassenkurve.

Für hmHEC 4 ist in *Abbildung 5.3.2-3* zu erkennen, daß das Streulichtsignal eine Bimodalität und der Konzentrationsverlauf eine Multimodalität mit vier Signalen zeigt. Keines der beiden Detektorsignale ergibt basisliniengetrennte Peaks. Während die Bimodalität des Streulichtsignals recht deutlich zu erkennen ist, können drei der vier Signale des Konzentrationsdetektors nur als Schultern in einem sehr breiten Peak detektiert werden. Des weiteren ist keine Trennung dieses Signals vom Salzpeak (ab 45 ml) vorhanden. Aufgrund der beschriebenen Beobachtungen wurde die Messung zunächst komplett, ohne Rücksicht auf die Modalitäten, ausgewertet. Dabei ergab sich eine Molmasse M_w von $2,46 \cdot 10^5$ g/mol und ein Trägheitsradius R_{Gz} von 85,4 nm. Diese Auswertung gibt allerdings nicht die Komplexität der Probe in ausreichendem Maße wieder. Daher wurde die Gesamtmessung zusätzlich in zwei Bereiche (hoch- und niedermolekular) unterteilt und separat ausgewertet. Hierbei ergaben sich für den hochmolekularen Teil (21,4 – 25,5 ml) eine gewichtsmittlere Molmasse von $1,34 \cdot 10^6$ g/mol und ein Trägheitsradius von 99 nm. Für den niedermolekulare Teil (25,5 – 40 ml) wurde eine Molmasse von $1,36 \cdot 10^5$ g/mol bestimmt und ein Trägheitsradius von 41 nm. Eine weitere Auswertung im Bereich von 40 ml bis zum Beginn des Salzpeaks ergab aufgrund der geringen Signalintensitäten keine sinnvollen Ergebnisse. Die vollständigen Ergebnisse sind in *Tabelle 5.3.2-2* zusammengefaßt.

Tabelle 5.3.2-2: Ergebnisse der hmHEC 4-Messung.

	hmHEC 4 komplett (21,4 – 40 ml)	hochmolekularer Bereich (21,4 – 25,5 ml)	niedermolekularer Bereich (25,5 – 40 ml)
M_n [g/mol]	125.000	1.170.000	109.000
M_w [g/mol]	246.000	1.340.000	136.000
M_z [g/mol]	910.000	1.530.000	168.000
M_w/M_n	1,97	1,15	1,24
R_{Gz} [nm]	85	99	41
Aufweitung n	0,50	0,59	~0,40
Wiederfindung [%]	< 50	< 2	< 50

Der hochmolekulare Teil entspricht damit weitgehend den Proben hmHEC 1 bis 3, wobei sein Anteil an der Gesamtprobe mit weniger als zwei Prozent sehr gering ist.

In Abbildung 5.3.2-4 ist das Elutionsdiagramm des fünften hmHEC-Musters (hmHEC 5) dargestellt. Man erkennt ein monomodales Streulichtsignal mit einer sehr breiten niedermolekularen Flanke. Der Elutionsverlauf des Konzentrationssignals zeigt wie schon bei hmHEC 4 eine Multimodalität mit vier Peaks bzw. Schultern. Auch hier kann der niedermolekularste Peak nicht vom Signal totaler Permeation (Salzpeak) abgetrennt werden.

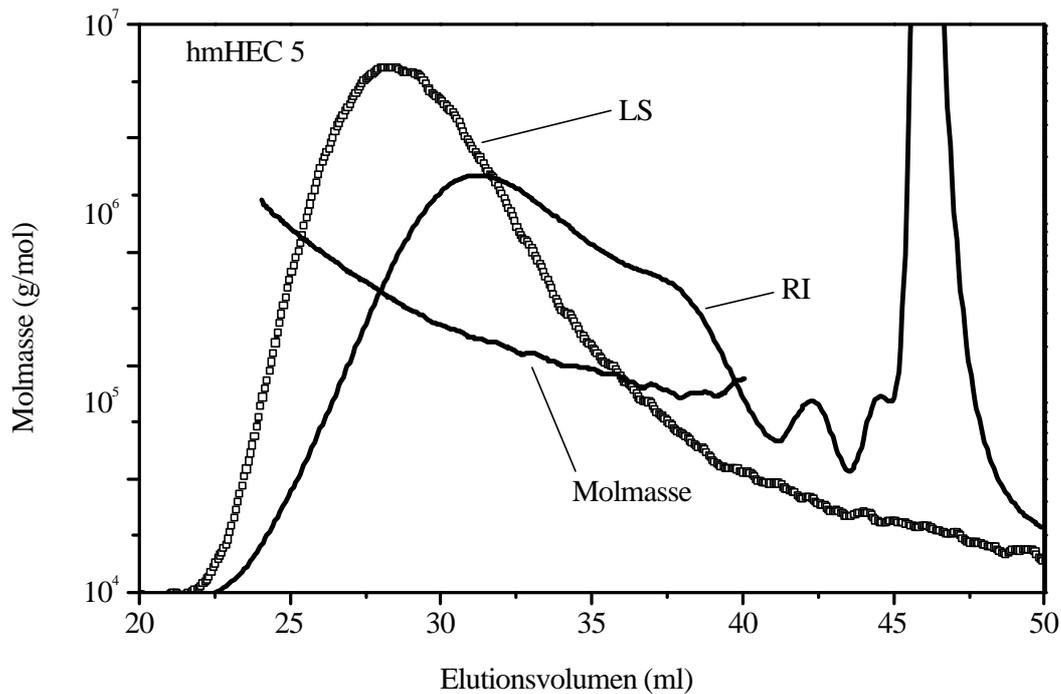


Abbildung 5.3.2-4: Streulicht- und Konzentrationsverlauf der Probe hmHEC 5. Dargestellt ist außerdem noch der Molmassenverlauf.

Eine Auswertung über den gesamten Elutionsverlauf ergibt eine Molmasse von $2,34 \cdot 10^5$ g/mol, sowie einen Trägheitsradius von 48 nm. Da in diesem Fall keine Multimodalität des Streulichtsignals sichtbar ist, muß eine sinnvolle Auswertung einzelner Teilbereiche der Messung entfallen. Die zu erwartenden Molmassen der hochmolekularen Flanke wären wahrscheinlich geringer ausgefallen, als bei hmHEC 4, da im Streulichtsignal erst bei höheren Elutionsvolumina ein Peak zu erkennen ist. Würde man die Elutionsdiagramme beider Messungen übereinander legen, so träte dieser Unterschied deutlich zu Tage. Die Tabelle 5.3.2-3 faßt die Ergebnisse für die hmHEC 5 nochmals zusammen.

Tabelle 5.3.2-3: Ergebnisse der hmHEC 5-Messung.

	hmHEC 5 (komplett)
M_n [g/mol]	177.000
M_w [g/mol]	234.000
M_z [g/mol]	300.000
M_w/M_n	1,40
R_{Gz} [nm]	47
Aufweitung n	0,41
Wiederfindung [%]	< 50

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Proben hmHEC 1 bis 3 alle:

- einen monomodalen Verlauf des Streulicht- und Konzentrationssignals zeigen,
- gewichtsmittlere Molmassen im Bereich oberhalb von 1.000.000 g/mol besitzen,
- Trägheitsradien zwischen 90 und 100 nm aufweisen,
- Messungen mit sehr großen Wiederfindungsraten ermöglichen,
- dilatantes Verhalten im nicht-Newtonschen Bereich zeigen.

Für die Proben hmHEC 4 und 5 gilt andererseits:

- mono- oder bimodale Streulichtsignale und multimodale Konzentrationssignale,
- gewichtsmittlere Molmassen von ca. 240.000 g/mol (komplette Proben) mit geringen hochmolekularen Anteilen,
- Trägheitsradien unterhalb von 50 nm,
- sehr schlechte Wiederfindungsraten,
- kein besonderes Verhalten im nicht-Newtonschen Bereich.

Die Ergebnisse der Streulichtmessungen, in Kombination mit der Rheologie, lassen vermuten, daß das dilatante Verhalten der Muster 1-3 auf die deutlich höheren gewichtsmittleren Molmassen zurückzuführen ist. Zwar besitzt auch die hmHEC 4 Anteile mit so großen Molmassen, aber ihr Anteil ist mit unter 2 % an der Gesamtprobe offensichtlich zu gering, um

die Ausbildung supramolekularer Strukturen und damit die Dilatanz hervorzurufen. Des weiteren konnte festgestellt werden, daß das Ausmaß der Dilatanz, der sogenannte Dilatanz-Faktor, am größten für die Probe 1 mit der höchsten Molmasse war.

Ob die verschiedenen Molmassen der Proben auf die Cellulosequellen, die Synthese der hydrophob-modifizierten Cellulosen oder eine Mischung verschiedener Zellstoffe zurückzuführen ist, kann nicht festgestellt werden, da weder Informationen über den Ausgangszellstoff noch die Synthesen vorliegen. Vergegenwärtigt man sich, daß beispielsweise Baumwoll-Linters als Ausgangsprodukt einen viel größeren durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP) aufweist als Holzcellulose¹, dann könnte dieses eine mögliche Erklärung sein. Ein weiterer Grund für das Auftreten der Dilatanz könnte der Derivatisierungsgrad sein. Dieser soll in zukünftigen Untersuchungen mittels quantitativer NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Des weiteren könnten ergänzende rheo-optische Messungen und der Einsatz der Fluß Feld-Fluß Fraktionierung zusätzliche Informationen liefern.

¹ T. Brock, M. Grotheklaes, P.Mischke, *Lehrbuch der Lacktechnologie*, Vincentz Verlag Hannover (1998)

6. Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausführliche Untersuchungen zur Bestimmung der Molmasse und Molmassenverteilung verschiedener wasserlöslicher Polysaccharide durchgeführt. Zur Ermittlung dieser Parameter wurden Relativ- und Absolutmethoden, wie die Größenausschlußchromatographie, asymmetrische Fluß Feld-Fluß Fraktionierung und statische Lichtstreuung einzeln oder gekoppelt eingesetzt.

Aufgrund der großen Bedeutung, die die relative Größenausschlußchromatographie im Bereich der organischen Lösungsmittel zu einer zuverlässig einsetzbaren Analysemethode werden ließ, nimmt das Interesse zu, dieses auch auf Wasser als Elutionsmittel zu übertragen. Im Rahmen eines Ringversuches des Deutschen Instituts für Normung (DIN), mit dem Ziel zertifizierte Referenzmaterialien für Molmassen und Molmassenverteilungen zu erhalten, wurden ein neutrales Polymer, sowie zwei Polyelektrolyte mit Hilfe der relativen Größenausschlußchromatographie untersucht. Der Vergleich der Ergebnisse mit denen einer Absolutbestimmung mit Hilfe der Lichtstreuung zeigte für das neutrale Polymer eine gute Übereinstimmung der Messungen, aber gravierende Abweichungen bei den Ergebnissen der Polyelektrolyte.

Aufgrund der großen Abweichungen der Ergebnisse des Ringversuches, sollte an einem technisch eingesetzten Satz von Methylhydroxyethylcellulosen (MHEC) der Einfluß verschiedener experimenteller Parameter auf die Bestimmung der Molmasse und Molmassenverteilung untersucht werden. Im Rahmen des Projektes konnten die Nachteile der Relativmethode, die aus der Kalibrierung resultieren, gegenüber der absoluten Auswertung deutlich gemacht werden. Die fehlerbehaftete Kalibrierung der Chromatographiesäulen zeigte sich in viel zu hohen Molmassen und starken Abweichungen in den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Zusätzlich zur Auswertemethode konnte der Einfluß der eingesetzten Trennmatrix auf die Ergebnisse gezeigt werden.

Eine aufwendige Untersuchung verschiedener Parameter der Probenvorbereitung beinhaltet die Variation der Löseverfahren, und der Proben- und Elektrolytkonzentration. Dabei wurde auch der Einfluß auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bestimmt. Für die Löseverfahren ergab sich, daß der z.B. bei schwerlöslichen Stärkeproben verwendete Autoklavenaufschluß für die vorliegenden Cellulosederivate ungeeignet ist. Es zeigte sich eine deutliche Degradation der Proben. Für das *Nachsalz-* und *Heißwasser-Verfahren* ergab sich bei vergleichbaren Molmassen eine gegenüber der *Standard-Methode* um durchschnittlich einen Tag verkürzte Lösedauer. Die Probenkonzentration zeigte in Abhängigkeit von der Molmasse einen Viskositätseffekt auf den SEC-Säulen, der sich in einer scheinbaren Multimodalität der

Elutionsdiagramme äußerte. Eine aufgrund des geringen Polyelektrolytcharakters der Methylhydroxyethylproben durchgeführte Variation des Elektrolytgehaltes des Lösungsmittels besaß nur einen geringen Einfluß auf die Ergebnisse.

Bei vergleichenden Untersuchungen der MHEC mittels der asymmetrischen Fluß Feld-Fluß Fraktionierung ergaben sich größere Molmassen. So wurde für die MEHC 3002 eine gewichtsmittlere Molmasse von 430.000 g/mol (aF^4) im Gegensatz zu 318.000 g/mol (SEC) bestimmt. Das Elutionsdiagramm zeigte außerdem eine Mehrfachmodalität, die auf eine bessere Fraktionierung und schonendere Trennung hochmolekularer Probenbestandteile als bei der Größenausschlußchromatographie zurückgeführt werden kann.

Die bei den Untersuchungen der Methylhydroxyethylcellulosen gewonnenen Erkenntnisse wurden exemplarisch auf einen Satz hydrophob-modifizierter Hydroxyethylcellulosen (hmHEC) mit interessanten rheologischen Eigenschaften angewendet. Hierbei konnte gezeigt werden, daß das dilatante Verhalten eines Teils der als Assoziativverdicker eingesetzten Proben durch deren Molmasse und Molmassenverteilung hervorgerufen wird.

Da im Rahmen dieser Arbeit nicht alle interessanten Fragestellungen beantwortet werden konnten, empfiehlt sich für zukünftige Untersuchungen vor allem ein ausführlicherer Vergleich der MHEC-Proben mit Hilfe der Größenausschlußchromatographie und der Fluß Feld-Fluß Fraktionierung. Insbesondere der Einsatz einer weiteren, in jüngster Zeit modernisierten asymmetrischen F^4 -Anlage sollte, sobald sie fehlerfrei betrieben werden kann, hierfür
geeignet

7 Anhang

7.1 Experimenteller Teil

7.1.1 Fehlerbetrachtung

Bei der Fehlerbetrachtung kann grundsätzlich zwischen verschiedenen Fehlerarten unterschieden werden, den groben, systematischen und zufälligen oder statistischen Fehlern. Als grobe Fehler bezeichnet solche, die durch falsches Ablesen von Meßwerten oder durch Verwendung eines beschädigten Instrumentes entstehen. Die systematischen Fehler beruhen auf der Anwendung ungenauer Meßverfahren und fehlerhafter Meßinstrumente. Das Ergebnis wird dadurch immer nur in eine Richtung beeinflusst, d.h. alle Messungen enthalten den gleichen Fehler und sind daher miteinander vergleichbar. Sowohl grobe als auch systematische Fehler sind vermeidbar und lassen sich daher nicht mit den Mitteln der mathematischen Statistik erfassen.

Die statistischen Fehler sind zufällige Fehler. Sie sind stets regellos verteilt und bewirken eine Streuung der Ergebnisse in verschiedene Richtungen. Auch bei sorgfältigster Vorgehensweise sind sie unvermeidbar. Im Gegensatz zu vermeidbaren Fehlern lassen sie sich allerdings mit Hilfe der Statistik (*Fehler- und Ausgleichsrechnung*) beschreiben¹.

Die bei der Bestimmung der Molmassen und Teilchengrößen mittels Lichtstreuung auftretenden Fehler lassen durch Betrachtung der dafür eingesetzten Auswertgleichung beschreiben:

$$\frac{K \cdot c}{R_{\Theta}} = \frac{1}{P_{\Theta} \cdot M} + 2A_2 \cdot c \quad \text{mit} \quad K = \frac{4 \cdot \mathbf{p}^2 \cdot n_1^2}{N_L \cdot \mathbf{I}_0^4} \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$$

Als erstes kann der Gleichung entnommen werden, daß die Konzentration der eingesetzten Probe eine wichtige Rolle spielt. Hier können Fehler bei der Einwaage durch die Waage bzw. falsches Ablesen und nicht Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgehaltes der Probe gemacht werden. Dieser Fehler kann je nach Trockengehalt circa 5 Prozent betragen. Die optische Konstante K enthält als weitere potentielle Fehlerquellen das Brechungsindexinkrement. Dieses ist neben der Einwaagegenauigkeit noch von vielen weiteren Parametern abhängig. Aufgrund der Tatsache, daß dieser Wert quadratisch in die Auswertgleichung eingeht, ist bei der Bestimmung besondere Sorgfalt nötig. Das dn/dc sollte unter den identischen

¹ L. Papula (1990)

Bedingungen (Temperatur, Wellenlänge des Lasers, Elektrolytkonzentration, u.a.) wie die spätere Streulichtmessung durchgeführt werden. Aufgrund dieser Einflußgrößen ist ein Fehler von 10 Prozent bei der dn/dc -Bestimmung realistisch. Des weiteren hängt im Bereich der gewichtsmittleren Molmasse von unter 20.000 g/mol das Brechungsindexinkrement auch von der Molmasse ab. Für Polyelektrolyte muß aufgrund der Vorzugssolvatation auch eine vorherige Gleichgewichtsdialyse durchgeführt werden, da allein hierdurch der Fehler im Bereich von 20 Prozent liegen kann.

Zur Bestimmung der reduzierten Streuintensität ist ein großer apparativer Aufwand nötig. In handelsüblichen Geräten wird daher nicht der Absolutwert, sondern ein relativer Wert gemessen. Für Standardsubstanzen, z.B. Toluol, sind die Absolutwerte bekannt und der Literatur zu entnehmen. Die relative Streuintensität eines solchen Standards wird bei einem Winkel von 90° gemessen und mit Hilfe einer Kalibrierkonstanten mit dem bekannten Absolutwert korreliert. Des weiteren sei auf den Unterschied des Wertes der reduzierten Streulichtintensität zwischen Europa und den USA hingewiesen.

Schwankungen des Streulichtsignals führen zu weiteren Meßunsicherheiten. In der Literatur sind daher relative Fehler von Lichtstremessungen mit bis zu 10 Prozent beschrieben²

Zusammenfassend lassen sich durch die geschilderten Einflußgrößen Fehler im Bereich von mehr als 50 Prozent ermitteln. Somit müssen die Ergebnisse dieser *Absolutmethode* immer unter Berücksichtigung des Beschriebenen betrachtet werden. Allerdings sind die möglichen Fehler nicht so groß wie bei den *Relativmethoden* mit vorherigen Kalibriermaßnahmen.

7.1.2 Lösungs-und Elutionsmittel

Zum Ansetzen des Lösungsmittels wurde entionisiertes Wasser eingesetzt. Dieses war zuvor zur Entfernung von Staub- und Schmutzpartikeln durch eine Aktivkohle- und zwei Ionenaustauscher-Säulen (Adsorber, Universal und Research, Novodirect, Kehl/Rh., Deutschland) gereinigt worden. Anschließend folgte die Filtration über einen Anodisc-Filter der Porengröße 0,02 μm (Whatman International Ltd., Maidstone, England) oder einen Cellulosefilter der Porengröße 0,1 μm (Sartorius, Göttingen).

² T. Dumelow; S.R. Holding; L.J. Maisey (1983)

Probenvorbereitung

Die Proben wurden in einer Konzentration von 0.2 bis 0.8 Gew.% in 0.1 molarer Natriumnitrat-Lösung (mit 200 ppm Natriumazid als Bakterizid) angesetzt und zum Homogenisieren für 24 bis 96 Stunden auf den Schütteltisch gestellt. Um die Größenausschlußchromatographie-Säulen vor ungelösten Bestandteilen zu schützen wurden die Lösungen unmittelbar vor den Messungen zentrifugiert (60 min., 13.000 U./min., Biofuge).

7.1.3 NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance 400 der Firma Bruker (Rheinstetten, Deutschland) aufgenommen. Zur Aufnahme der Hochauflösungsspektren wurde ein 10 mm SEX- ^{13}C - ^1H -Dual-Probenkopf mit einem ^2H -Lock benutzt. Die IGATED-Spektren wurden bei einer Meßfrequenz von 100 MHz und einer Entkopplerfrequenz von 400 MHz aufgenommen. Das Relaxationsdelay betrug 10 s und die Pulslänge 9 μs . Als Referenz der chemischen Verschiebung diente Trimethylsilylpropionsäure- d_4 -Natriumsalz (TSP, $\delta = -2.78$). Die Auswertung der Spektren wurde auf einem Personal-Computer mit Windows NT-Betriebssystem der Firma Microsoft (Seattle, USA) und der Software WIN-NMR (1D) der Firma Bruker Frantzen Analytik (Bremen, Deutschland) vorgenommen. Zur Probenpräparation wurden die Substanzen in ein 25 ml-Braunglas eingewogen und Deuteriumoxid als Lösungsmittel in der notwendigen Menge zugegeben. Als interne Referenz wurden 20 mg TSP verwendet. Die Lösungen wurden bei 50 °C homogenisiert und bei gleicher Temperatur vermessen.

7.1.4 Ultraschallabbau

Die Molmassenreduzierung durch Ultraschall erfolgte mit einem Sonifier W-450 der Firma Branson Schallkraft GmbH (Heusenstamm, Deutschland) mit einem $\frac{3}{4}$ -Zoll Titanresonator. Das Probenvolumen betrug 200 ml, die eingesetzte Polymermasse 1.0 g, die Beschallzeit 120 Minuten. Durch Thermostatisierung mit einem Ethanol-Bad wurde die Temperatur der beschallten Lösung unter 30 °C gehalten (Temperaturvorwahl -25 °C). Der Titanantrieb wurde mit einer Zentrifuge des Typs Z-383 der Firma Hermle (Wehingen, Deutschland) innerhalb von 30 Minuten bei 15.000 U./min. abgetrennt. Die ultraschallabgebaute Probe wurde nach der Gefriertrocknung als voluminöser Feststoff erhalten.

7.1.5 Viskosimetrie

Die viskosimetrischen Untersuchungen wurden mit einem Ubbelohde-Kapillarviskosimeter des Typs Ic der Firma Schott (Hofheim a. Ts.) in einem Scherbereich von $500 - 1500 \text{ s}^{-1}$ und einer Temperatur von 298 K durchgeführt. Die Durchlaufzeiten wurden per Lichtschranke mit einem Viscoboy der Firma Lauda (Lauda, Königshofen) ermittelt.

7.1.6 IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Infrarot-Spektren wurde ein dünner Film der Probe auf einem Irtran-Fenster erzeugt. Die Messung erfolgte mit einem Nicolet FT-IR-Spektrometer der Firma Nicolet Instrument Corporation. Es wurden 32 Scans bei einer Helium-Neon-Laser-Wellenlänge von 633 nm aufgenommen. Zur Datenauswertung wurde das Programm EZ Omnic Version 4.1a der Firma Nicolet Inst. Corp. eingesetzt.

7.1.7 Größenausschlußchromatographie

Die Fraktionierung der Proben erfolgte mit drei verschiedenen GPC-Säulensätzen. Der *PL aquagel-OH*-Satz (Polymer Laboratories, Waltrop, Deutschland) bestand aus einer Vorsäule (guard column $15\mu\text{m}$) und drei Hauptsäulen (PL-aquagel-OH 40, 50 und 60). Das Säulenfüllmaterial basiert auf mit Divinylbenzol quervernetztem Polystyrol.

Tabelle 1 Spezifikationen der PL aquagel-OH Säulen

	PL aquagel-OH 40	PL aquagel-OH 50	PL aquagel-OH 60
Partikelgröße [μm]	15	15	15
Dimension [mm]	300 x 7.5	300 x 7.5	300 x 7.5
Anwendungsbereich (PEO/PEG M_w) lt. Hersteller	10.000 – 200.000	50.000 – 1.000.000	200.000 - >10 mio
Bodenzahl [1/m]	> 15.000	> 15.000	> 15.000
PH-Bereich	2 – 12	2 – 12	2 – 12

Der zweite Säulensatz, die PSS Suprema-Säulen (Polymer Standard Service, Mainz, Deutschland), setzten sich aus der Vorsäule (guard column 10 μ m) und den vier Trennsäulen (Suprema 30, 100, 1.000 und 3.000) zusammen. Das Säulenfüllmaterial besteht aus einem auf Polymethacrylat-basierendem Polymer.

Tabelle 2 Spezifikationen der PSS Suprema-Säulen

	Suprema 30	Suprema 100	Suprema 1.000	Suprema 3.000
Partikelgröße [μm]	10	10	10	10
Dimension [mm]	300 x 8	300 x 8	300 x 8	300 x 8
Anwendungsbereich (PEO/PEG M_w) lt. Hersteller	bis 30.000	bis 120.000	5.000- 1-2mio	10 bis 20 mio
Bodenzahl [1/m]	>20.000	>20.000	>20.000	20.000
PH-Bereich	2 – 12	2 – 12	2 – 12	2 - 12

Als dritter Satz wurde das TSK-System von TosoHaas (Stuttgart, Deutschland) eingesetzt (TSK-Gel PW_{XL}: G6000PWXL, G5000PWXL, G4000PWXL, G3000PWXL und die guard column 12 μ m). Das Säulenfüllmaterial besteht aus einem auf Polymethacrylat-basierendem Polymer.

Tabelle 3 Spezifikationen der TSK-Gel PW_{XL}-Säulen

	G6000PWXL	G5000PWXL	G4000PWXL	G3000PWXL
Partikelgröße [μm]	13	10	10	6
Dimension [mm]	300 x 7.8	300 x 7.8	300 x 7.8	300 x 7.8
Anwendungsbereich (PEO/PEG M_w) lt. Hersteller	40.000 bis 8.000.000	4.000 bis 1.000.000	2.000 bis 300.000	bis 50.000
Bodenzahl Säule	>7.000	>10.000	>10.000	>16.000
PH-Bereich	2 – 12	2 – 12	2 – 12	2 - 12

Die Temperierung der Säulen (25°C) erfolgte mit Hilfe eines Säulenofens HPLC 21 (Techlab GmbH, Erkerode, Deutschland). Je nach Streuintensität und Konzentration wurden 25 bis 500 μ l der Probenlösung durch einen Autosampler (Series 1100, Hewlett Packard, Waldbron,

Deutschland) in das Chromatographiesystem injiziert. Das Lösungsmittel wurde mit einer Flußgeschwindigkeit von 0.5 ml/min durch eine HPLC-Pumpe (300 C, Fa. Gynkotec) gefördert. Die notwendige Entgasung des Lösungsmittels geschah durch einen Degaser ERC 3315- α (Fa. Knauer, Berlin). Ein inline-Filter (0.02 μ m Anodisc 25, Whatman Int. Ltd., Maidstone, Großbritannien) war zusätzlich unmittelbar vor das Trennsystem geschaltet. Die anschließende Detektion der fraktionierten Probe erfolgte mit einem Lichtstreuophotometer (DAWN F, Wyatt Technology Deutschland) und einem Konzentrationsdetektor Shodex RI SE-51 (Showa-Denko, Tokyo, Japan).

7.1.8 Lichtstreuung und Konzentrationsdetektor

Zur Ermittlung der Molmassen und Trägheitsradien wurden drei Vielwinkel-Lichtstreuophotometer (DAWN F, DAWN DSP bzw. DAWN EOS; alle Wyatt Technology Deutschland), sowie zwei konzentrationssensitive Detektoren (Shodex RI SE-51 bzw. OPTILAB DSP) eingesetzt. Die Streulichtdaten wurden dabei simultan unter 15 verschiedenen Winkeln im Bereich von circa 22° bis 158° aufgenommen. Die Kalibrierung der Lichtstreuophotometer erfolgte mit Toluol (reinst), die Normalisierung mit niedermolekularen Dextran-Standards als isotroper Streuer. Die Kalibrierung der konzentrationssensitiven Detektoren erfolgt mit einer Reihe verschieden konzentrierter Kochsalz-Lösungen. Zur Datenaufnahme und Auswertung wurde die Software *ASTRA* (Wyatt Technology Deutschland) eingesetzt.

7.1.9 Fluß Feld-Fluß Fraktionierung

Zur Fraktionierung wurde ein asymmetrischer Kanal der Firma Consensus (Oberhilbersheim, Deutschland) eingesetzt. Bei der Trenn-Membran (Typ YM-10, Amicon)handelte es sich um regenerierte Cellulose. Der eingesetzte Spacer hatte eine Höhe von 350 μ m. Die Steuerung der Anlage erfolgte mit dem Programm *AFFF_e* (Consensus, Oberhilbersheim). Mit Hilfe eines Injektionsventils wurden zwischen 20 und 100 μ l der Probenlösung injiziert. Die Messungen erfolgten bei einer Temperatur von 298 K.

7.1.10 Gleichgewichtsdialyse

Zur Vermeidung einer Vorzugssolvatation wurden circa 0.5 g Probe in 70 g Lösungsmittel (0.1 m NaNO₃ + 200 ppm NaN₃) innerhalb von 96 Stunden auf dem Schütteltisch gelöst. Die Lösungen wurden danach zur Gleichgewichtsdialyse in Dialyseschläuche (*Spectra/Por M_w* Cut-off 6.000 – 8.000 g/mol, Fa. Serva Feinbiochemica Heidelberg, Deutschland) überführt und 36 Stunden gegen das Lösungsmittel dialysiert. Zur Ermittlung der genauen Konzentration wurden anschließend geringe Teile einer jeden Probe entnommen und der Probengehalt bestimmt.

7.2 Sicherheitshinweise

Natriumazid

Gefahrenhinweis: T+ - sehr giftig beim Verschlucken (entwickelt bei Berührung mit Säure
sehr giftige Gase)

R-Sätze: 28-32, S-Sätze: 28.1-45

Therm. Zersetzung (K): 573

Entsorgung: 23

WGK: 2 – wassergefährdender Stoff

MAK mg/m³: 0,07

Natriumnitrat

Gefahrenhinweise: O – bandfördernd

R-Sätze: 8, S-Sätze: 16-41

Schmelzpunkt (K): 582, therm. Zersetzung (K): 653

Entsorgung: 14

WGK: 1 – schwach wassergefährdender Stoff

Toluol

Gefahrenhinweise: Xn – gesundheitsschädlich, F – leichtentzündlich,
fruchtschädigender Stoff: C

R-Sätze: 11-20, S-Sätze: 16-25-29-33

Schmelzpunkt (K): 178, Siedepunkt (K): 384, Flammpunkt (K): 279, Explosionsgrenze: 1,2-7

Vol-%, Zündtemperatur (K): 807

Entsorgung: 1 (halogenfreie Lösungsmittel)

WGK: 2 – wassergefährdender Stoff

MAK mg/m³: 190, MAK ml/m³: 50

7.3 Abkürzungen und Symbole

<i>a</i>	Exponent der Mark-Houwink-Beziehung
<i>A</i>	Fläche
<i>A_i</i>	<i>i</i> -ter Virialkoeffizient
aFFF	assymmetrische Fluss-Feldfluss-Fraktionierung
AGU	Anhydroglucoseeinheit
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
<i>c</i>	Konzentration
<i>c₀</i>	Konzentration an der Akkumulationswand
<i>d</i>	Durchmesser
(<i>dn/dc</i>)	Brechungsindexinkrement
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient
<i>D_T</i>	thermischer Diffusionskoeffizient
DIN	Deutsches Instiut für Normung
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DRI	Differentialrefraktometrie
DS	durchschnittlicher Substitutionsgrad
DSD	Duales System Deutschland
FFF	Feld-Fluß Fraktionierung (field-flow fractionation)
FFFF	Fluß Feld-Fluß Fraktionierung (flow field-flow fractionation)
ha	Hektar
HETP	Height Equivalent to a Theoretical Plate
hm	hydrophob-modifiziert
$\sqrt{h^2}$	Fadenendabstand
<i>I</i>	Intensität
<i>I₀</i>	Primärstrahlintensität
IGATED	Invers Gated
IR	Infrarot-Spektroskopie
<i>k</i>	Boltzmann-Konstante
<i>k_η</i>	Konstante in der [η]- <i>M</i> -Beziehung
<i>k_R</i>	Konstante in der <i>R_G</i> - <i>M</i> -Beziehung
<i>K</i>	optische Konstante (Streulichtkonstante)
<i>K_{SEC}</i>	Verteilungskoeffizient
<i>l</i>	Schichtlage
<i>L</i>	Kanallänge
LALLS	Kleinwinkel-Laser-Lichtstreuung (Low-Angle Laser Light-Scattering)
LS	Lichtstreuung bzw. Streulicht-
Lsg	Lösung
<i>m_i</i>	Massepunkt <i>i</i>
<i>M</i>	Molmasse
<i>M_n</i>	zahlenmittlere Molmasse
<i>M_w</i>	gewichtsmittlere Molmasse
<i>M_z</i>	z-mittlere Molmasse
<i>M_w/M_n</i>	Polydispersität
MALLS	Vielwinkel-Laser-Lichtstreuung (Multi-Angle Laser Light-Scattering)
MHEC	Methylhydroxyethylcellulose
MS	molarer Substitutionsgrad
<i>n</i>	Brechungsindex oder Teilchenzahl
<i>N</i>	Teilchenanzahl
<i>N_L</i>	Loschmidt-Konstante

NMR	Kernresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
p	Druck
$P_{\hat{e}}$	Streufunktion
ppm	parts per million
q	Streuvektor
r	Detektorabstand
	geometrischer Radius
R	Retentionsverhältnis
R_G	Trägheitsradius
r_H	hydrodynamischer Radius
$R_{\hat{e}}$	Streulichtintensität
RI	Refraktometrie
S	Selektivität
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_0	Geschwindigkeit an der Akkumulationswand
u_x	Driftgeschwindigkeit
V	Volumen
V_0	Zwischenkornvolumen oder Totvolumen
V_e	Elutionsvolumen
V_{inj}	Injektionsvolumen
V_P	Porenvolumen
V_R	Retentionsvolumen
V_S	Streuolumen
ν	Aufweitungsparameter
$\bar{\nu}(x) \neq$	mittlere Geschwindigkeit des Lösungsmittels
\bar{n}	Mittlere Geschwindigkeit der Probenkomponente
w	Kanalhöhe
Wh	Wattstunden
WR	Wiederfindungsrate
x	Abstand von der Akkumulationswand
\acute{a}	Polarisierbarkeit
\acute{a}	Axiale Stellung der anomeren Hydroxylgruppe an C-1
\hat{a}	Equatoriale Stellung der anomeren Hydroxylgruppe an C-1
Φ	Flory-Konstante
\times	Viskosität
$[\times]$	Staudinger-Index
\dot{i}	elektrische Mobilität
\tilde{n}	Dichte
\hat{e}	Streuwinkel
\ddot{e}	Wellenlänge
\ddot{e}_0	Wellenlänge im Vakuum
Θ	Theta-Zustand

8. Literatur

- Abragam, A.;** *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1961)
- Adolphi, U.;** „Untersuchung der Lösungsstruktur wasserlöslicher Polysaccharide mittels kombinierter Querflußfraktionierung und Lichtstreuung“; Dissertation Universität Hamburg (1996)
- Arcidiacono, S.;** Kaplan, D.L.; „Molecular weight distribution of chitosan isolated from *Mucor ruoxii* under different culture and processing conditions“ ; *Biotechnol. Bioeng.*; 39 (1993) 281
- Atkins, P.W. (Hrsg.)** *Physikalische Chemie*; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1987) 619
- Balsler, K.;** Iseringhausen, M.; „Celluloseäther“ in E. Bartholome, E. Biekert, H.Hellmann, H. Ley, W.M. Wengert (Eds.); *Ullmann's Encyclopedia Tech. Chem.*, 4.Aufl. Verlag Chemie Weinheim, Vol. A5 Bd. 9 (1975) 192
- Bartsch, S.;** „Charakterisierung kolloidaler Systeme mittels Größenausschlußchromatographie, Querflußfraktionierung und Lichtstreuung“; Dissertation Universität Hamburg (1998)
- Bayer AG,** Internet-Seite der Firma Bayer: www.bayer.de (2000)
- Benoit, H.;** Grubisic, Z.; Rempp, P.; „A universal calibration for gel permeation chromatography“; *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*; 5 (1967) 753
- Beri, R.G.;** Walker, J.; Reese, E.T.; Rollings, J.E.; „Characterization of chitosans via coupled size-exclusion chromatography and multiple-angle laser light-scattering technique“; *Carbohydrate Res.*; 238 (1993) 11
- Bird, R.B.;** Armstrong, R.C.; Hassager, O.; *Dynamics of polymeric liquids*; John Wiley, New York (1977) 169
- Brant, D.A.,** Burton, B.A., in *Solution Properties of Polysaccharides*, D.A. Brant, ACS Symposium Series, 150, American Chemical Society, Washington, DC, (1981)
- Brock, T.;** Grotheklaes, M.; Mischke, P.; „Lehrbuch der Lacktechnologie“, Vincentz Verlag Hannover (1998)
- Brüssau, R.;** Goetz, N.; Mächtle, W.; Stölting, J.; „Characterization of Polyacrylate Samples“; *Tenside Surf. Det.*; 28 (1991) 6

- Burchard, W.;** „Light Scattering Techniques“ in *Physical Techniques for the Study of Food Biopolymers*; S.B. Ross-Murphey (Ed.), Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall (1984) 151
- Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten,** Internetseite www.verbraucherministerium.de (2000)
- Burchard, W.;** „Static and Dynamic Light Scattering from dilute Polymer Solutions“; *Adv. in Polym. Sci.*; 48 (1983)
- Caldwell, K.D.;** „Field-Flow Fractionation“; *Anal. Chem.*; 60 (1988) 959A
- Casassa, E.F.;** *J. Phys. Chem.*; 75 (1971) 3929
- Casassa, E.F.;** *J. Polym. Sci.*; Part A-2, 10 (1972) 381
- Casassa, E.F.;** „Equilibrium distribution of flexible polymer chains between a macroscopic solution phase and small voids“; *J. Polym. Sci.*; Part B, 5 (1967) 773
- Cölfen, H.; Antonietti, M.;** „Field-Flow Fractionation Techniques for Polymer and Colloid Analysis“ in *Adv. Polym. Sci.*; 150 (1999) 67
- Cox, W.P.; Merz, E.H.;** „Correlation of dynamic and steady flow viscosities“; *J. Polym. Sci.* 28 (1958) 619
- Debye, P.;** „Light scattering in solutions“; *J. Appl. Phys.*; 15 (1944) 338
- Debye, P.;** *Phys. Coll. Chem.*; 51 (1947) 18
- Debye, P.;** *J. Chem. Phys.*; 31 (1959) 680
- Debye, P.;** *J. Phys. Colloid Chem.*; 51 (1971) 18
- Derome, A. E.;** *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Pergamon Press, Oxford (1995)
- DIN 55672-3** Gelpermeationschromatographie (GPC) Teil 3: Normenentwurf für Wasser als Elutionsmittel
- Dönges, R.;** „Entwicklungen in der Herstellung und Anwendung von Celluloseethern“; *Das Papier*; 12 (1997) 653
- Dow Chemical;** „Leitfaden für die Produktauswahl: Methocel – Cellulosederivate für die Lebensmittelindustrie“ Produktbroschüre
- DSD:** Duales System Deutschland. Name der Gesellschaft die das Wertstoffrecycling betreibt.
- Dumelow, T.; Holding, S.R.; Maisey, L.J.;** *Polym. Commun.*, 24, (1983) 307

- Eggersdorfer**, M.; „Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in Energiewirtschaft und Chemie“; *Spektrum der Wissenschaft*; 6 (1994) 96
- Einstein**, A.; „Eine neue Bestimmung der Moleküldimension“; *Ann. Phys.*; 19 (1906) 289
- Einstein**, A.; „Theory of Opalescence of Homogeneous Liquids and Mixtures of Liquids in the Vicinity of the Critical State“, in Colloid Chemistry; *Ann. Phys.*; 33 (1910) 1275
- Einstein**, A.; „Berichtigung zu meiner Arbeit: Eine neue Bestimmung der Moleküldimension; *Ann. Phys.* 34 (1911) 591
- Elias**, H.G.; „Makromoleküle: Struktur, Eigenschaften, Synthesen, Stoffe, Technologie“; 4. Auflage, Hüttig und Wepf Verlag, Heidelberg (1981)
- Ernst**, R.R.; Bodenhausen, G.; Wokaun, A.; *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, Oxford (1994)
- FH Giessen**; Internetseite der Fachhochschule Giessen zum Thema Kohlenhydrate; www.fh-giessen.de
- Flory**, P.J.; Fox, T.G.; „Treatment of intrinsic viscosities“; *J. Am. Chem. Soc.*; 73 (1951) 1904
- Flory**, P.J.; „Die Konformation linearer Makromoleküle (Nobel-Vortrag)“; *Angew. Chem.*; 22 (1975) 787
- FNR**, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.; Internetseite www.fnr.de (2001)
- Freifelder**, D.; „Applications to biochemistry and molecular biology“ in *Phys. Biochem.*; WH Freeman and Co., San Francisco; Chapter 13 (1982)
- Fribolin**, H.; *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH Verlag Weinheim (1992)
- Fukushima**, E.; Roeder, S. B. W.; *Experimental Pulse NMR – a Nuts and Bolts Approach*, Addison-Wesley, Reading Massachusetts (1994)
- Giddings**, J.C.; „A new separation concept based on a coupling of concentration and flow nonuniformities“; *Sep. Sci.*, 1 (1966) 123
- Giddings**, J.C.; Kucera, E.; Russel, C.P.; Myers, M.N.; *J. Phys. Chem.*; 72 (1968) 4397
- Giddings**, J.C.; „Nonequilibrium Theory of Field-Flow Fractionation“; *J. Chem. Phys.*; 49 (1968) 81
- Giddings**, J.C.; Yang, F.J.; Myers, M.N.; „Theoretical and Experimental Characterization of Flow Field-Flow Fractionation“; *Anal. Chem.*; 48 (1976) 1126
- Giddings**, J.C.; Yang, F.J.; Myers, M.N.; „Flow Field-Flow Fractionation: a versatile new separation method“; *Science*; 193 (1976) 1244

- Giddings, J.C.;** „Displacement and Dispersion of Particles of Finite Size in Flow Channels with Lateral Forces. Field-Flow Fractionation and Hydrodynamic Chromatography“; *Sep. Sci. Technol.*; 13 (1978) 241
- Giddings, J.C.;** Myers, M.N.; „Steric Field-Flow Fractionation: A new method for separating 1-100 µm Particles“; *Sep.Sci. Technol.*; 13 (1978) 637
- Giddings, J.C.;** Graff, K.A.; Caldwell, K.D.; Myers, M.N.; „Field-Flow Fractionation: Promising approach for the separation and characterization of macromolecules“ *ACS Advances in Chemistry Series*; No. 203; C.D. Craver (Ed.), (1983) 257
- Giddings, J.C.;** „Hyperlayer Field-Flow Fractionation“; *Sep. Sci. Technol.*; 18 (1983) 765
- Giddings, J.C.;** „Separation using perpendicular flow, F(+): field-flow fractionation, chromatography and related methods“; *Unified Separation Science*; J. Wiley & Sons, New York (1991) 189
- Giddings, J.C.;** „Hyperlayer Field-Flow Fractionation: State of Development“; *American Laboratory*; (November 1992) 20D
- Glass, J.E.;** „A Perspective on the History of and Current Research in Surfactant-Modified, Water-Soluble Polymers“; *J. Coatings Tech.*; Vol. 73; 913 (2001) 79
- Gröbe, A.;** in *Polymer Handbook*, Brandrup, J.; Immergut, E.H. (Eds.), 3rd edn., New York: John Wiley (1989) V 117
- Gunderson, J.J.;** Giddings, J.C.; „Comparison of Polymer Resolution in Thermal Field-Flow Fractionation and Size Exclusion Chromatography“; *Anal. Chim. Acta*; 189 (1986) 1
- Gunderson, J.J.;** Giddings, J.C.; „Field-Flow Fractionation“ in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. I. Polymer Characterization; C. Booth and C. Price (Eds.), Pergamon Press, Oxford (1989) 279
- Hasagawa, M.;** Isogai, A.; Ouabe, F.; *Carbohydr. Res.*, 262 (1994) 161
- Hennecke, M.;** Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung, schriftliche Mitteilung (1998)
- Hesse, M.;** Meier, H.; Zeeh, B.; „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2 (1984)
- Hobbythek:** Fernsehsendung des WDR. Information (*Tip 277*) aus der Internet-Seite der Sendereih; www.hobbythek.de
- Hoffmann, M.;** Polymeranalytik, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1977) 225
- Huglin, M.B.;** Light Scattering from Polymer Solutions; Academic Press London/New York (1972) 673

Inaro, Information aus der Internetseite WWW.inaro.de

Jacobs, A.; „Charakterisierung und Erstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen synthetischer und biologischer Polymere und Polyelektrolyte“; Dissertation Universität Hamburg (1995)

Janca, J.; „Field-Flow Fractionation: Analysis of Macromolecules and Particles“; *Chromatographic Science-Series*; 39 (1988)

Janca, J.; Kleparnik, K.; Jahnova, V.; Chmelik, J.; „Progress in Field-Flow Fractionation: Theory, Methodology and Applications“; *J. Liq. Chrom.*; 7 (1984) 1

Karstens, T.; Vortrag „Neue Verfahren zur Herstellung von Chemiezellstoffen“ im Rahmen des Symposiums „Polysaccharid-Chemie: Mit Innovationen in die Zukunft“ Bomlitz (2000)

Kato, T.; Toduya, T.; Nozaki, T.; Takahashi, A.; *Polymer*; 25 (1984) 218

Kato, Y.; Matsuda, T.; Hashimoto, T.; *Journal of Chrom.*; 332 (1985) 39

Kirk, R.E; Othmer, D.R; *Encyclopedia of Chemical Technology*; 4.Aufl., Wiley & Sons, New York (1993)

Klein, J.; Kulicke, W.-M.; Hollmann, J.; „Chromatographie zur Bestimmung der Molmassen- und Teilchengrößenverteilung von Polymeren“ in *Analytiker Taschenbuch*; Springer-Verlag Berlin; 19 (1998) 317

Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W.; in *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Vol. 1 (1998)

Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W.; in *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Wiley-VCH Verlag Weinheim; Vol. 2 (1998)

Kniewske, 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“; *Makromol. Chem.*; 184 (1983) 2173

Krässig, H.A; „Cellulose: Morphologie, Struktur, Zugänglichkeit und Reaktivität“; *Das Papier* 44; 12 (1990) 617

Kratochvil, P.; *Faserforschung und Textiltechnik*; 24 (1973) 5

Kratochvil, P.; „Classical Light Scattering from Polymer Solutions“; A.D. Jenkins (Ed.), Polymer Science Library 5, Elsevier (1987)

van Kreveland, M.E.; van den Hoed, N.; *J. Chrom.*; 83 (1973) 111

- Kulicke, W.-M.; Porter, R.S.;** „Relation between steady shear flow and dynamic rheology; *Rheol. Acta*, 19 (1980) 601
- Kulicke, W.-M.; Böse, N.;** „Bestimmung der Molmassenverteilung sowie der Stabilitätsgrenze von Polyacrylamiden unter Benutzung einer kombinierten Ausschlußchromatographie-Kleinwinkel-Laser-Streulicht-photometer-Anlage“; *Coll. & Polym. Sci.*; 262 (1984) 197
- Kulicke, W.-M.; Hörl, H.-H.;** „Preparation and characterization of a series of poly(acrylamide-co-acrylates), with a copolymer composition between 0 - 96,3 mol% acrylate units with the same degree and distribution of polymerization“; *Coll. & Polym. Sci.*, 263 (1985) 530
- Kulicke, W.-M.;** Kniewske, R.; Müller, R.J.; Prescher, M.; Kehler, H.; „Scherung und Degradation von Polymerlösungen“; *Ang. Makromol. Chem.*; 142 (1986) 29
- Kulicke, W.-M. (Hrsg.);** *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Hüthig & Wepf, Heidelberg (1986)
- Kulicke, W.-M.; Otto, M.; Baar, A.;** *Improved NMR characterization of high-molecular-weight polymers and polyelectrolytes through the use of preliminary ultrasonic degradation*; *Macromol. Chem.* 194 (1994) 751
- Lapasin, R.;** Pricl, S.; Tracanelli, P.; *Rheol. Acta*; 17 (1995) 374
- Laschet, M.;** Dissertation Universität Hamburg (*in Vorbereitung*)
- Laurent, T.C.;** Killander, J.; „A theory of gel filtration and its experimental verification“; *J. Chrom.*; 14 (1964) 317
- Lechner, M.D.;** Nordmeier, E.H.; Gehrke, K.; „Makromolekulare Chemie“, Birkhäuser Verlag Basel (1993)
- Lee, H.-L.;** Reis, J.F.G.; Dohner, J.; Lightfoot, E.N.; „Single-phase chromatography: solute retardation by ultrafiltration and electrophoresis“; *AIChE J.*; 20 (1974) 776
- Litzen, A.;** Wahlund, K.-G.; „Zone Broadening and Dilution in Rectangular and Trapezoidal Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation Channels“; *Anal. Chem.*; 63 (1991) 1001
- Mächtle, W.;** in S.E. Harding (Ed.) „Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science“, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1992)
- Mann, S.;** *Nachwachsende Rohstoffe*, Ulmer Verlag Stuttgart (1998)
- Mezger, T.;** *Das Rheologie-Handbuch*; Curt R. Vincentz Verlag Hannover (2000)
- Moore, J.C.** *Polym. Sci., Part A-1.* 12 (1974) 1151

- Mori, S.;** Barth, H.G.; *Size Exclusion Chromatography*; Springer Berlin (1999)
- Myers, M.N.;** Giddings, J.C.; „Properties of the Transition from Normal to Steric Field-Flow Fractionation“; *Anal. Chem.*; 54 (1982) 2284
- Ogston, A.G.;** „The spaces in a uniform random suspension of fibres“; *Trans. Faraday Soc.*; 54 (1958) 1754
- Ottoy, M.H.;** Varum, K.M.; Christensen, B.E.; „Preparative and analytical size-exclusion chromatography of chitosans, Carbohydrate Polymers“; *Carbohydr. Polym.*, 31 (1996) 253
- Papula, L.;** „Grundzüge der Fehler und Ausgleichsrechnung“ in *Mathematik für Ingenieure* Band 2, Vieweg Verlag Braunschweig, (1990) 455
- Pfefferkorn, P.;** „Bestimmung der Molmassen, der Trägheitsradien und deren Verteilungen von Methylhydroxyethylcellulosen durch die gekoppelte Größenausschlußchromatographie/Lichtstreuung“; Diplomarbeit Universität Hamburg (2001)
- Poche, D.S.;** Ribes, A.J.; Tipton, D.L.; „Characterization of Methocel – Correlation of static Light-Scattering to GPC molar mass Data based on Pullulan Standards“; *J. Appl. Polym. Sci.*; 70 (1998) 2197
- Polymer Handbook;** J. Brandrup und E.H. Immergut (Eds.) 4 (1999)
- Porath, J.;** Flodin, P.; „Gel filtration – a method for desalting and group separation“; *Nature*; 183 (1959) 1657
- Postnova Analytics,** Firmenbroschüre (2000)
- Provdner, T. (Ed.);** „Chromatography of Polymers“; ACS, Washington (1993)
- Ratanathanawongs, S.K.;** Giddings, J.C.; „Particle Size Analysis using Flow-Field Fractionation“ in *Chromatography of Polymers: Characterization by SEC and FFF*; T.Provdner (Ed.); ACS Symposium Series 521 (1993) 13
- Römpp Chemie-Lexikon** CD-Rom Ausgabe, Version 1.0, G. Thieme Verlag, Stuttgart-New York
- Rayleigh, J.W.S.;** *Philos. Mag.*; 47 (1899) 375
- Roessner, D.;** Kulicke, W.-M.; „On-Line Coupling of Flow Field-Flow Fractionation and Multi-Angle Laser Light Scattering“; *J. Chromatogr. A*; 687 (1994) 249

- Russo**, P.S.; Mustafa, M.; Cao, T.; Stephens, L.K.; „Interaction Between Polystyrene Latex Spheres and a Semiflexible Polymer, Hydroxypropylcellulose“; *J. Colloid Interface Sci.*, 122 (1987) 120
- Sau**, A.C.; Landoll, L.M.; „Synthesis and Solution Properties of Hydrophobically Modified (Hydroxyethyl)cellulose“in *Polymers in Aqueous Media – Performance through Association*; J.E. Glass (Ed.) *Adv. in Chem. Ser. 223*, ACS Washington (1989) 343
- Schimpf**, M.E.; Giddings, J.C.; „Characterization of thermal diffusion in polymer solutions by thermal field-flow fractionation: dependence on polymer and solvent parameters“; *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*; 27 (1989) 1317
- Schimpf**, M.E.; „Advances in field-flow fractionation for polymer analysis“; *Trends Polym. Sci.*; 4 (1996) 114
- Schittenhelm**, N.; Kulicke, W.-M.; „Producing homologous series of molar masses for establishing structure-property relationships with the aid of ultrasonic degradation“; *Macromol. Chem. Phys.*; 201 (2000) 1976
- Schleicher**, H.; Loth, F.; Lukanoff, B.; *Acta Polym.*40; 3 (1989) 170
- Smoluchowski**, M.; *Ann. Phys.*; 25 (1908) 205
- Smoluchowski**, M.; *Phil. Mag.*; 23 (1912) 165
- Stacey**, K.A.; *Light-Scattering in Physical Chemistry*, London, Butterworths (1956)
- Tan**, C.; Fung, B.M.; Newman, J.K.; Vu, C.; „Organic Aerogels with Very High Impact Strength“; *Adv.Mat.*; 9 (2001) 644
- Tezuka**, Y.; Imai, K.; Oshima, M.; Chiba, T.; „Determination of substituent distribution in cellulose ethers by means of carbon-13 NMR study on their acetylated derivatives“; *Cellulose*; (1990) 251
- Tezuka**, Y.; Imai, K.; Oshima, M.; Chiba, T.; „Determination of substituent distribution in cellulose ethers by means of carbon-13 NMR study on their acetylated derivatives. 4. O-Methyl-O-hydroxyalkylcelluloses“; *Makromol. Chem.*; 191 (3), (1990) 681
- Thielking**, H.; Roessner, D.; Kulicke, W.-M.; „On-Line Coupling of Flow Field-Flow Fractionation and Multiangle Laser Light Scattering for the Characterization of Polystyrene Particles“; *Anal. Chem.*; 67 (1995) 3229
- 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 Polystyrene Samples“; *Anal. Chem.*; 68 (1996) 1169
- Tieke, B.;** *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, VCH Weinheim (1997) 213
- VCI**, Verband der chemischen Industrie, *Responsible Care Bericht* (1998)
- VCI**, Verband der chemischen Industrie, mündliche Mitteilung lt. Internetseite *www.inaro.de* (1999)
- VCI**, Verband der chemischen Industrie, Umweltbericht (1997)
- Vollhardt, K.P.C.;** *Organische Chemie*, VCH Weinheim (1990) 1065
- Vollmert, B.;** *Grundriß der Makromolekularen Chemie*, E. Vollmert Verlag Karlsruhe , 3 (1979) 1
- Vollmert, B.;** *Grundriß der Makromolekularen Chemie*, Band 1, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe 1988
- Wahlund, K.-G.;** Giddings, J.C.; „Properties of an Asymmetric Flow Field-Flow Fractionation Channel Having One Permeable Wall“; *Anal. Chem.*; 59 (1987) 1332
- Wolff Walsrode AG;** „Walocel C – das Konzept für wäßrige Systeme“ Produktbeschreibung (1990)
- Wolff Walsrode AG;** „Walocel M – Methylhydroxypropylcellulose Methylhydroxyethylcellulose“ Produktbroschüre (1992)
- Wolff Walsrode AG;** „Walsroder NC – Nitrocellulose für hochwertige Lacke und brillante Druckfarben“ Produktbroschüre (1993)
- Wu, A.C.M.;** Bough, A.; Conrad, E.C.; Akiem, K.E.; „Determination of molecular weight distribution of chitosan by high performance liquid chromatography“; *J. Chromatogr.*; 128 (1976) 87
- Wyatt, P.J.;** „Absolute measurements with FFF and light scattering: particles“; *Polym. Mat.Sci. Eng.*; 65 (1991) 198
- Wyatt Technology Deutschland;** Broschüre zur Lichtstreuung und Größenausschlußchromatographie (1994)
- Wyatt Technology.** Unterlagen zum Userforum „GPC-LS-Kopplung: Grundlagen und Praxis“ (1999-1)
- Wyatt Technology.** Produktbroschüre zum DAWN EOS (1999-2)
- Wyatt Technology.** Betriebsanleitung zum Vielwinkellichtstreuphotometer DAWN EOS (1999-3)

Yamakawa, H.; „*Modern Theory of Polymersolutions*“; Harpers and Row, New York (1971)

Yau, W.W.; Kirkland, J.J.; Bly, D.D.; *Modern Size Exclusion Chromatography*; Wiley New York (1979)

Yau, W.W.; Kirkland, J.J.; „Comparison of Sedimentation Field Flow Fractionation with Chromatographic Methods for Particulate and High-Molecular-Weight Macromolecular Characterization“; *Journal of Chrom.*; **218** (1981) 217

Zimm, B. H.; *J. Chem. Phys.*; 13 (1945) 141

Zimm, B. H.; „The scattering of light and the radial distribution function of high polymer solutions“; *J. Chem. Phys.*; 16 (1948) 1093

Zimm, B. H.; *J. Chem. Phys.*; 16 (1948) 1099

Lebenslauf

Persönliches

Name Jörn Beister
Geburtsdatum/ -ort 26. Februar 1971 in Hamburg
Familienstand verheiratet

Schulbildung

77 – 81 Grundschule Tostedt
81 – 83 Orientierungsstufe Tostedt
83 – 87 Realschule Tostedt
87 – 91 Lessing-Gymnasium Harburg

Wehrdienst

07/91 – 06/92 Grundwehrdienst in Lüneburg

Studium

10/92 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hamburg
03/95 Diplomvorprüfung an der Universität Hamburg
01/96 – 03/96 Auslandsaufenthalt im Rahmen eines ERASMUS-Stipendiums
an der Universität von Bangor (Wales, GB)
02/98 Ablegung der mündlichen Diplomhauptprüfung
03/98 – 11/98 Diplomarbeit am Institut für Technische und Makromolekulare
Chemie der Universität Hamburg bei Prof. Kulicke „Synthese
und Charakterisierung von Polysaccharidderivaten“
01/99 – 10/01 Dissertation am Institut für Technische und Makromolekulare
Chemie der Universität Hamburg bei Prof. Kulicke
„Bestimmung von Molmassen, Teilchengrößen und deren
Verteilungen an hydrophob und hydrophil modifizierten
Cellulosederivaten“

Berufstätigkeit

01/99 – 05/01 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg.