

### 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  $^{13}\text{C}$ -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  $\text{dn}/\text{dc}$  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  $\text{dn}/\text{dc}$  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  $\text{NaNO}_3$  bis 0,3 m  $\text{NaNO}_3$  an allen Proben untersucht. Für die geringste Elektrolytkonzentration (0,01 m) konnten dabei höhere Molmassen als bei 0,1 und 0,3 m  $\text{NaNO}_3$  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
<b>Ultraschall</b>	$R_G = 4,50 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,56}$	$[\eta] = 2,40 \cdot 10^{-1} \cdot M^{0,68}$
<b>Oxidation</b>	$R_G = 8,35 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,51}$	$[\eta] = 2,04 \cdot 10^0 \cdot M^{0,53}$

Eine vergleichende Untersuchung der Methylhydroxyethylcellulosen mit der asymmetrischen Fluß Feld-Fluß Fraktionierung gekoppelt mit einem Streulicht- und Konzentrationsdetektor (aF<sup>4</sup>/MALLS/DRI) zeigte im Vergleich zur Größenausschlußchromatographie (SEC/MALLS/DRI) höhere Molmassen (MHEC 3002 aF<sup>4</sup>: 430.000 g/mol; SEC: 318.000 g/mol). Dieses ist auf die geringere Beanspruchung der Proben auf der aF<sup>4</sup> (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.