

Zusammenfassung

Wasserlösliche Polymere auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen, wie z.B. die Polysaccharide, Cellulose und Stärke, gewinnen aufgrund ihrer Umweltverträglichkeit zunehmend an Bedeutung. Insbesondere die CO₂-Neutralität, die physiologische Verträglichkeit und die biologische Abbaubarkeit und ihr vielfältiges Einsatzspektrum z.B. als Fließverbesserer, Kleber, Satbilisator Filmbildner sowie Verdickungsmittel eröffnen Einsatzgebiete in industriellen Anwendungen. Der Einsatz von Hydrokolloiden auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen benötigt eine genaue Charakterisierung, um ein bestimmtes Eigenschaftsprofil einzustellen, da ihre Eigenschaften stark mit der Rohstoffquelle und der chemischen Modifikation variieren. Die Eigenschaften von Polymeren in Lösung werden maßgeblich von der Molmasse, der Teilchengröße und deren Verteilungen beeinflusst.

Polysaccharide und Polysaccharidderivate in wässrigen Lösungen sind bislang nur unvollständig erforscht, da sie komplex aufgebaut sind und zur Ausbildung von Überstrukturen (Aggregate, Assoziate) neigen. Im Rahmen dieser Arbeit sollten ausgewählte wasserlösliche Polysaccharide und Polysaccharidderivate hinsichtlich der Molmasse, der Teilchengröße sowie deren Verteilungen charakterisiert werden. Die Analyse der Substanzen erfolgte mit einer Absolutmethode, einer kombinierten Anlage aus Größenaus-schlusschromatographie *SEC*, Vielwinkellaserlichtstreuung *MALLS* und Konzentrationsdetektion *RI*, die sowohl die gewichtsmittlere Molmasse M_w und den Gyrationradius R_G als auch deren Verteilungen ermittelt. Zusätzlich sollten die Parameter für die Erstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bestimmt werden. Die in dieser Arbeit ermittelten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sind die R_G - M - und $[\eta]$ - M -Beziehungen (Mark-Houwling-Beziehung), die einen Zusammenhang zwischen dem Gyrationradius R_G bzw. dem Staudingerindex $[\eta]$ und der Molmasse beschreiben.

Es wurden Substanzen aus verschiedenen Gruppen von Polysacchariden untersucht. Zu denen gehörten Standards der Pullulane und Dextrane. Bei den Stärkederivaten wurden die Amylopektinderivate Hydroxyethylstärke *HES* und Acetylstärke *AS* untersucht. In der Gruppe der Cellulosederivate wurden Methylcellulose *MC*, Carboxymethylcellulosen *CMC*, Methylhydroxyethylcellulosen *MHEC* und hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulosen *hmHEC* charakterisiert.

Für den Einsatz der Acetylstärken als medizinisches Produkt im Bereich der Blutplasmaersatzmittel ist nicht nur die Molmasse und Molmassenverteilung, sondern auch die Lagerstabilität in Lösung wichtig. Zielsetzung war die Bestimmung der Molmasse und deren Verteilung sowie der Lagerstabilität von 2-O-Acetylstärken in Lösung. Insgesamt wurden 13 Acetylstärken untersucht, die eine gute Lagerstabilität zeigten. Als Methoden kamen die kombinierte Anlage *SEC/MALLS/RI*, Viskosimetrie, *NMR*-Spektroskopie und die enzymatische Essigsäurebestimmung mittels *UV/VIS-Spektroskopie* zum Einsatz.

Zur Erstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wurden 6 Methylcellulosen untersucht, deren DS zwischen 1,8 und 2,1 und deren Staudingerindizes $[\eta]$ zwischen $224 \text{ cm}^3/\text{g}$ und $1017 \text{ cm}^3/\text{g}$ lagen. Die gewichtsmittlere Molmasse variierte von 65.000 g/mol bis 351.000 g/mol . Bei den Carboxymethylcellulosen wurden 8 Proben einer Molmassenreihe mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von 1 im Molmassenbereich von 176.000 g/mol bis $1.157.000 \text{ g/mol}$ charakterisiert. Die ermittelten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Der Einfluss aggregierender Systeme wurden bei 14 Proben hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulosen *hmHEC* mit Unterschieden in der Länge der hydrophoben Alkylkette von 8 bis 22 (C-Atom Anzahl) und im hydrophoben Anteil von 0,10 bis 3,29 Gewichtsprozent untersucht. Es gelang die Charakterisierung von 5 Substanzen.

Bei den 10 Proben der Methylhydroxyethylcellulosen handelte es sich um zwei Gruppen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen von drei modifizierten Zellstoffen. Durch das unterschiedliche Abmischen wurden innerhalb einer Gruppe Proben mit unterschiedlichen Verteilungsbreiten erzeugt. Die Auswirkungen auf die gewichtsmittlere Molmasse, den Gyrationradius und deren Verteilungen wurden bestimmt.

Tabelle 1: Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die im Rahmen dieser Arbeit erstellt wurden.

<i>R_G-M Beziehung</i>		<i>[\eta]-M-Beziehung</i>		<i>25°C</i>	
K_{RG}	ν	$K_{[\eta]}$	a	Lösungsmittel	Verbindung
$2,34 \cdot 10^{-1}$	0,45	$8,82 \cdot 10^{-3}$	0,91	0,1 M NaNO ₃	MC
$2,16 \cdot 10^{-1}$	0,47	$1,06 \cdot 10^{-3}$	1,05	0,1 M NaNO ₃	CMC
$4,67 \cdot 10^{-2}$	0,46	$1,69 \cdot 10^{-1}$	0,46	0,1 M NaNO ₃	Dextrane
$6,19 \cdot 10^{-3}$	0,65	$4,65 \cdot 10^{-4}$	0,95	0,1 M NaNO ₃	Pullulane
$3,22 \cdot 10^{-2}$	0,57	-	-	0,1 M NaNO ₃	λ -Carrageenan