

Zusammenfassung

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

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

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

Um die Grenzen der aFFFF zu erkunden und Arbeitstechniken zu erarbeiten, wurden danach partikuläre, molekular-disperse Proben untersucht. Dazu zählen: Dextran, Hydroxyethylstärke, Acetylstärke und andere. Bei der Überprüfung der Leistungsfähigkeit der aFFFF/MALS-DRI mittels verzweigtem Dextran wurden Molmassen von 23.000 bis 640.000 g/mol und Trägheitsradien von 9 bis 22 nm erhalten. Beim Vergleichen der Ergebnisse mit vorherigen Arbeiten und den Literaturdaten konnten gute Übereinstimmungen festgestellt werden. Ausgewählte Proben wurden zusätzlich mit bekannten Methoden zur Untersuchung von molekular-dispersen Lösungen wie Größenausschlusschromatographie und Viskosimetrie, verglichen. Hierbei wurden die Einschränkungen dieser etablierten Methoden bezüglich der anwendungstechnisch relevanten Polyelektrolyte deutlich. Einige der kationischen Polyelektrolyte konnten mit der aFFFF/MALS-DRI-Kopplung umfassend charakterisiert werden.

Zum besseren Vergleich der verbreiteten Methode der relativen Größenausschlusschromatographie mit der aFFFF-Trennmethode, wurde diese Anlage auch mit einem Lichtstreu- und Konzentrationsdetektor (SEC/MALS-DRI) gekoppelt und anhand von theoretischen Überlegungen und praktischen Ergebnissen verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass die aFFFF/MALS-DRI der SEC/MALS-DRI in Bezug auf die Trennleistung nur geringfügig überlegen ist, aber der zu großen Molmassen hin erweiterte Arbeitsbereich und die höhere Flexibilität des Systems Vorteile bietet. Um zu prüfen, ob sich mit der Kopplung aus neuartiger Fraktionierungsmethode und Lichtstreu- und Konzentrationsdetektor anwendungsspezifische Ergebnisse erhalten lassen, wurden kommerziell erhältliche kationische Flockungshilfsmittel (FHM) untersucht. Dazu wurden zuerst die Entwässerungseffektivitäten einer ausgewählten Probenreihe an einer technischen Trübe ermittelt. Es ist wünschenswert, hier einen Zusammenhang zwischen den molekularen Parametern und den Entwässerungseigenschaften der Flockungshilfsmittel herzustellen, da es bis heute keine gesicherten Erkenntnisse über die Zusammenhänge zwischen FHM, Trübe und molekularen Eigenschaften der Probe gibt. Ein spezifisches Entwässerungsproblem muss daher durch eine aufwendige Versuchsreihe gelöst werden. Vorhersagen über die Eignung eines FHM für die Fest/Flüssig-Trennung unbekannter Trüben sind

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

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