

Molekulare Analytik wasserlöslicher Polymere

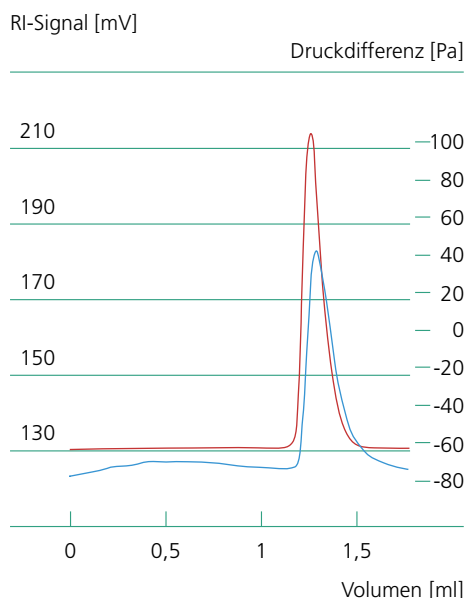
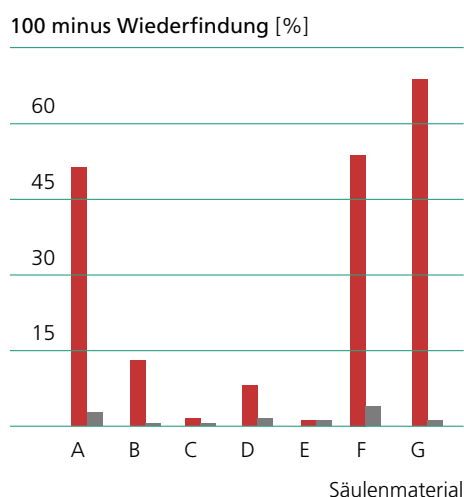


Abb. 1 Validierung des Durchfluss-Membranosometers π/n 1001 der WEG Dr. Bures GmbH: SEC-Analyse von Polystyrolstandards in Tetrahydrofuran (Screeningsäule PSS SDV 10 μ m; Flussrate 0.4 ml/min; Injektionsvolumen 110 μ kl)



■ hydrophob modifiziertes Polykation
■ Poly-2-vinylpyridin

Abb. 2 SEC-Methodenentwicklung: Geeignete Säulen-Analyt-Kombinationen (C bzw. E) lassen sich bspw. durch Quantifizierung der Wiederfindung W, dem Verhältnis von injizierter und nach der Trennung gefundener Probenmenge, ermitteln.

Vielfältige Nutzungsmöglichkeiten

Wasserlösliche Polymere sind vielfach Schlüsselsubstanzen zur Lösung sowohl technologischer Aufgaben als auch komplexer Fragestellungen aus Biologie und Medizin. Typische technische Anwendungen, z. B. von ionisch geladenen wasserlöslichen Polymeren (Polyelektrolyte) umfassen den Einsatz als Flockungs- und Retentionsmittel, Komplexbildner für Schwermetalle, Papieradditive oder als viskositätssteuernde Veredelungskomponente in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen. Darüber hinaus übernehmen wasserlösliche Biopolymere wie Proteine und DNA wichtige Funktionen in physiologischen Systemen.

Obwohl die molekulare Charakterisierung von Polymeren nicht nur als Werkzeug zur Qualitätssicherung und Prozessüberwachung, sondern ebenso gezielt zur Produktentwicklung und zur Aufklärung von Struktur-Wirkungs-Prinzipien genutzt werden kann, ist ihre Durchführung in wässrigen Systemen meist schwierig. Zum einen besitzen besonders die o. g. natürlichen Polymere eine komplexe und schwer erfassbare Struktur, zum anderen erschweren die in Wasser auftretenden hydrophoben und z. T. ionischen Wechselwirkungen sowie H-Brücken die molekulare Analyse von Polymeren in Lösung. Damit ist die eindeutige Interpretation von Messergebnissen nicht immer möglich.

Erst durch Einsatz mehrerer, sich ergänzender Charakterisierungsmethoden oder durch die Entwicklung einer spezifisch wässrigen Polymeranalytik können grund-

legende molekulare Parameter wie z. B. die Molekülgröße präzise erfasst werden. Für solche kombinierte Methoden bieten sich prinzipiell alle gängigen Charakterisierungsmethoden an. Am Beispiel der gekoppelten Größenausschluss-Chromatographie (Size Exclusion Chromatography SEC) lassen sich diese Verfahrensweisen besonders gut verdeutlichen.

Einsatz gekoppelter Charakterisierungsmethoden

Die SEC ist eine weitverbreitete Methode, um die Molmasse und Molmassenverteilung von Polymeren zu bestimmen. Üblicherweise erfolgt die Kalibrierung des chromatographischen Verfahrens mit Hilfe von Referenzmaterialien bekannter Molmasse, deren chemische Struktur und Geometrie möglichst denen der polymeren Probe entsprechen sollten. Nur in diesem Fall ist aus dem direkten Vergleich des Elutionsverhalten von Standard und Analyt die tatsächliche Molmasse der Probe zu ermitteln (Konventionelle Kalibrierung). Gerade in der wässrigen SEC ist die Auswahl an kommerziell erhältlichen Referenzmaterialien begrenzt, so dass häufig Kalibrierungen mit ungeeigneten Strukturen durchgeführt und dadurch fehlerhafte Analyt-Molmassen erhalten werden (Bsp. PEI in Abb. 3). Demgegenüber kann die sogenannte universelle Kalibrierung unterschiedliche Geometrien von Standard und Probe berücksichtigen. In der SEC werden die hierzu zusätzlich erforderlichen Grenzviskositäten meist »online« durch entsprechende Viskosimeter erfasst. Als weitere SEC-Detektoren sind

	Wt. [%] PEG	M_n (KK)	D	M_w (KK)	M_w (UK)	M_w (LS)	M_{app} (UZ)
PEI	0	11000	1,49	16400	50100	49800	52200
PEG-g-PEI	12	14200	1,87	26600	69000	95700	54600

Abb. 3 Konventionelle Kalibrierung (KK); Universelle Kalibrierung (UK) mit Poly-2-vinylpyridin-Standards; Absolute Molmassen-Bestimmung durch Lichtstreuung (LS); Ultrazentrifugation (UZ).

derzeit Lichtstreu-Geräte im Einsatz. Diese können Molmassen direkt, ohne eine vorangegangene Kalibrierung unmittelbar nach der chromatographischen Trennung messen. Allerdings sind auch hier probenspezifische Einschränkungen zu treffen. Beispielsweise werden in der Lichtstreuung im Allgemeinen nur scheinbare Molmassen erhalten, wenn das zu analysierende (Co-)Polymer einen von der Molekülgröße abhängigen chemischen Aufbau besitzt (Bsp. PEI-g-PEG in Abb. 3). Neue Detektor-Entwicklungen auf Basis eines Membranosmometers können diese Anwendungslücke überbrücken, müssen im Hinblick auf wässrige Applikationen aber noch verbessert und validiert werden (Abb. 1 und 2).

Neben der Auswahl geeigneter Detektoren muss in der SEC wie bei anderen chromatographischen Methoden vor allem die Trennung dem jeweiligen Analyten angepasst werden. Speziell bei Polyelektrolyten ist die Minimierung von ionischen Wechselwirkungen, wodurch die Moleküle assoziieren oder auf dem Säulenmaterial adsorbieren können, für die erzielte Güte der SEC-Analyse entscheidend. Die Analysebedingungen lassen sich u. a. durch Variation der Säulenmaterialien, niedermolekulare Eluentenzusätze wie Salz oder die Flussraten optimieren. Abbildung 2 zeigt das Adsorptionsverhalten von einem hydrophob modifizierten Polykationen an verschiedenen kommerziellen Säulenmaterialien (A–G). Als SEC-Standard wurde Poly-2-vinylpyridin (P2VP) eingesetzt. Kleine Balkenlängen entsprechen geringer Adsorption bzw. hohen Wiederfindungsraten.

Alternativ können Polyelektrolyte in ungeladene Spezies und somit in leichter zu untersuchende Strukturen überführt werden, z. B. Hydrolyse von polymeren Ester-Quats zu Polyolen bzw. Alkylierung von Polycarbonsäure. Bisweilen lassen sich auch die ungeladenen Ausgangsstrukturen (Precursor), aus denen Polye-

lektrolyte oftmals synthetisiert werden, für eine indirekte Charakterisierung nutzen.

Analytik nach Maß

Ziel der überwiegend in wässriger Lösung durchgeführten molekularen Charakterisierung wasserlöslicher Polymere ist die präzise Ermittlung von Molekülgrößen und Lösungszustand. Die molekularen Parameter der gelösten Makromoleküle bestimmen die Verarbeitung und Performance in allen technischen Anwendungen wesentlich. Ihre Kenntnis ist bei Produktentwicklungen und bei der Erschließung neuer oder der Optimierung bekannter Anwendungen unerlässlich. Unsere erfahrenen Fachleute entwickeln die hierzu notwendigen Analyseverfahren, passen diese für anspruchsvolle Problemstellungen an und beraten bei der Interpretation der Messdaten. Unser umfangreicher, moderner Gerätepark umfasst neben den gekoppelten SEC-Techniken weiterhin Membran- und Dampfdruckosmometrie, Viskosimetrie, Ultrazentrifugation, verschiedene Lichtstreuungsmethoden (z. B. DLS, SLS) sowie diverse elektrochemische Methoden (z. B. Zetapotential, PEL-Titration). In die Lösung der analytischen Fragestellungen wird die Sachkompetenz unserer Spezialisten aus der Synthese und der Verfahrenstechnik eingebunden. Dies ermöglicht es uns, synthetische Aufgaben wie die Entwicklung von SEC-Referenzmaterialien, als auch Arbeiten zur Gerätevalidierung, so z. B. für neue SEC-Detektoren erfolgreich durchzuführen.

Kontakt



Dr. Stefano Bruzzano

M. Sc. Christoph Wieland
Dipl. Phys. Martin Wähler
Dipl. Ing. (FH) Hans Christian Siebert
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 13 17
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 26 17
E-Mail: stefano.bruzzano@iap.fraunhofer.de

Förderung

BMW-Programm Pro Inno (KF 0020809 K WM2)

Kooperation

Wissenschaftliche Geräte-Entwicklung Dr. Bures GmbH (WGE Dr. Bures)
Polymer Standards Service GmbH (PSS)
Fachhochschule Nürnberg