

Ralf Schweins

„Gestaltsänderungen gelöster anionischer Polyacrylatketten in Gegenwart von Erdalkaliionen“

Polymere, die in Wasser unter Dissoziation in Polyanionen und kleine Coionen löslich sind, werden Polyelektrolyte genannt. Aufgrund der Vielzahl an Ladungen entlang der Polymerkette haben sie sowohl den Charakter eines Makromoleküls als auch den eines Elektrolyten.

In der vorliegenden Arbeit wurden Natriumsalze der Polyacrylsäure (NaPA) verschiedenen Molekulargewichts in wässrigen Kochsalzlösungen mit diversen Streumethoden untersucht. Der Zusatz von inertem Kochsalz schirmt die Abstoßung der gleichnamigen Ladungen an der Polyelektrolytkette ab und ermöglicht so die Verknäuelung der Kette. Dabei ist die Menge an Kochsalz entscheidend für die Lösungsmittelqualität.

Mit kombinierter statischer (SLS) und dynamischer (DLS) Lichtstreuung wurde bei einer hochmolekularen Probe die Änderung der Größe sowie der Molekülgestalt in Abhängigkeit vom Kochsalzgehalt verfolgt. Außerdem erlaubte die Messung des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten Aussagen über die Lösungsmittelqualität. Bei einem Kochsalzgehalt von 1,5 M war der zweite osmotische Virialkoeffizient fast Null. Das ist ein Indiz für  $\Theta$ -Bedingungen, bei denen die Polyelektrolytkette als Gauß-Knäuel vorliegt. Ausgehend von den gewonnenen Resultaten wurden mehrere Proben in einem Molekulargewichtsbereich zwischen 80.000 und 3.300.000 g/mol in 0,1 M und in 1,5 M NaCl-Lösung charakterisiert. Aus der gefundenen Molekulargewichtsabhängigkeit der Trägheitsradien sowie der hydrodynamisch effektiven Radien geht hervor, dass ein Kochsalzgehalt von 0,1 M einem guten Lösungsmittel und einer von 1,5 M einem  $\Theta$ -Lösungsmittel entspricht. Die Ergebnisse dienen als Referenzsystem zur Beurteilung der Kollabierungsexperimente.

Als nächstes wurden einige Prozent der Natriumionen durch zweiwertige Erdalkalitionen ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) unter Konstanthaltung der Anzahl an kationischen Ladungen ersetzt. Die Experimente wurden in 1,5 M, 0,1 M und 0,01 M NaCl-Lösung durchgeführt. Die zweiwertigen Kationen binden präferentiell an die Säurefunktionen des Polyacrylats und verursachen eine Kollabierung der Kette. Am Ende eines Kollabierungsprozesses nahmen die Polyacrylate eine Kugelgestalt an. Die Kochsalzmenge beeinflusste dabei den Mechanismus der Kollabierung. Die Untersuchungen in 0,01 M NaCl-Lösung ergaben erste Hinweise darauf, dass hier im Kollabierungsprozess formanisotrope Zwischenstufen angenommen wurden.

Zur Aufklärung dieser Zwischenstufen wurde der Formfaktor, das ist die normierte Streukurve, mit Neutronenkleinwinkelstreuung in Gegenwart von Calciumionen und mit Röntgenkleinwinkelstreuung in Gegenwart von Strontiumionen aufgenommen. Die Streukurven wurden zunächst mit Kugelformfaktoren verglichen. Zur weiteren Interpretation wurde der analytische Ausdruck des Formfaktors einer Perlenkette abgeleitet und mit den experimentellen Formfaktoren verglichen.