

Die Fraktionierung von Polymethylmethacrylaten nach dem Molekulargewicht durch Gegenstromverteilung*

Von P. v. TAVEL, J. WÄLCHLI und H. RÜFENACHT

Theodor-Kocher-Institut der Universität, Freiestraße 1, 3012 Bern

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

Summary

A polydisperse sample of polymethylmethacrylate with an average molecular weight of 168 000 has been fractionated by countercurrent distribution into fractions of different molecular weight using a phase pair prepared from acetone, *n*-hexane and water. A special automatic countercurrent distribution centrifuge was used. The method gives the molecular weight distribution. The resolution of the method is discussed. The average molecular weight calculated from the distribution curve corresponds to the weight average measured in the unfractionated methacrylate.

1. Einleitung

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung ist ein wesentlicher Teil der Charakterisierung eines hochmolekularen Stoffes. Die Gebrauchseigenschaften synthetischer Polymere sind oft nicht nur vom mittleren Mole-

kulargewicht abhängig, sondern auch vom Mengenverhältnis der verschiedenen Polymerisationsgrade, d. h. von der Molekulargewichtsverteilung. Diese gibt Hinweise auf die Polymerisationskinetik. Schließlich ist es wichtig, Polymerproben möglichst einheitlichen Polymerisationsgrades zu gewinnen, um die Beziehungen zwischen der Konstitution eines Polymeren und seinen physikalischen Eigenschaften exakt zu ermitteln.

Zur Fraktionierung hochmolekularer Stoffe nach dem Molekulargewicht werden hauptsächlich drei Verfahren angewandt: die fraktionierte Fällung, die fraktionierte Lösung und die Gelfiltration. Die ersten Verfahren sind zeitraubend. Das letzte erfordert Gele definierter Porosität, die dem Molekularvolumen der zu trennenden Komponenten entspricht. Sie ermöglichen die Fraktionierung nur in einem beschränkten Intervall.

* Eingegangen am 22. Dezember 1972.

Tabelle 1. Verteilungskoeffizienten von Polymethylmethacrylaten von verschiedenem Molekulargewicht im zweiphasigen Grundsystem aus Aceton, *n*-Hexan und Wasser ohne und mit Zugabe von 0,6% (v/v) Benzol. Phasendichteunterschied 0,03 g/ml

| Nr. | \bar{M} | Grundsystem | | Grundsystem + 0,6% Benzol | |
|-----|-----------|------------------------|------------------|---------------------------|------------------|
| | | Verteilungskoeffizient | Verhältnis | Verteilungskoeffizient | Verhältnis |
| 1 | 64 000 | $K_1 = 0,35_5$ | — | $K_1 = 0,71$ | — |
| 2 | 178 000 | $K_2 = 0,21$ | $K_1/K_2 = 1,67$ | $K_2 = 0,46$ | $K_1/K_2 = 1,55$ |
| 3 | 300 000 | $K_3 = 0,11$ | $K_1/K_3 = 3,17$ | $K_3 = 0,27$ | $K_1/K_3 = 2,57$ |
| 4 | 680 000 | $K_4 = 0,07$ | $K_1/K_4 = 5,0$ | $K_4 = 0,10_6$ | $K_1/K_4 = 6,74$ |

Ein selten angewandtes Verfahren ist die multiplikative Verteilung in flüssigen Phasenpaaren (Gegenstromverteilung). Es hat den Vorzug, daß die ganze Fraktionierung in Lösung stattfindet. Nach der Brönstedtschen Beziehung¹ $K = e^{\lambda M/RT}$ sollte es für die Molekulargewichtsfractionierung besonders günstig sein. K bedeutet den Nernstschen Verteilungskoeffizienten, das Verhältnis der Konzentrationen in den Phasen. λ ist eine Konstante für eine polymerhomologe Reihe und das gewählte Lösungsmittelsystem. Da das Molekulargewicht in der Potenz von e erscheint, müßte K sehr empfindlich davon abhängen.

Der praktischen Durchführung von multiplikativen Verteilungen makromolekularer Stoffe stehen aber wesentliche Hindernisse im Wege. In der Regel sind Hochpolymere nicht in zwei Lösungsmitteln löslich, die sich gegenseitig nur beschränkt mischen und Phasenpaare bilden. Man muß die zweiphasigen Systeme aus mindestens drei Lösungsmitteln zusammensetzen. Darin verteilen sich hochmolekulare Stoffe in der Regel sehr einseitig in die eine oder andere Phase. Die Trennung von Komponenten, die sich in derselben Phase anreichern, können nur erfolgreich durchgeführt werden, wenn mindestens ein Verteilungskoeffizient zwischen 0,1 und 10 liegt. Fast kritische Phasenpaare sind vorteilhaft, weil sich hochmolekulare Verbindungen darin gleichmäßiger verteilen als in unkritischen. In der Literatur sind vereinzelt solche Trennungen beschrieben^{2,3,4}.

V. BIERI⁵ hat nach geeigneten Phasenpaaren für die Verteilung von Polymethacrylsäureestern gesucht und beschrieben, wie man zweckmäßig zweiphasige Lösungssysteme ermitteln kann. Für Polymethylmethacrylate hat sich ein Phasenpaar aus Aceton (70% v/v) als Polymerlösungsmittel, *n*-Hexan (22%) und Wasser (8%) zur Scheidung in zwei Phasen, als geeignet erwiesen. In diesem System reichert sich der Methylester in der unteren, wasserhaltigen Phase an, der Äthylester in der oberen, hexanreichen Phase. Die Verteilung der Methacrylate ist um so einseitiger, je mehr die Zusammensetzung der Phasen von der kritischen abweicht und, in Übereinstimmung mit der Brönstedtschen Beziehung, je höher das Molekulargewicht ist. Tabelle 1 zeigt die Verteilungskoeffizienten für verschiedene Molekulargewichte und deren Verhältnis. Es ist bemerkenswert, daß durch kleine Zugaben von Benzol (0 bis 1%) beim Methylester, von Essigsäure (bis 2%) beim Äthylester das Verteilungsgleichgewicht soweit verschoben werden kann, daß das

Polymere vollständig in die Gegenphase übertritt. Die Gleichgewichtsmittellage ($K=1$) wird bei einer bestimmten Zusatzmenge erreicht, die vom Molekulargewicht des Polymeren nicht abhängig ist, wohl aber von der chemischen Konstitution der Estergruppen.

Mit diesen zweiphasigen Systemen ist es deshalb möglich, Polymethacrylate entweder nach dem Molekulargewicht oder nach ihren Estergruppen zu fraktionieren. Im ersten Fall verteilt man multiplikativ in Phasenpaaren konstanter Zusammensetzung, im zweiten wird die Lösung des Gemisches in einer Phase mit Gegenphase extrahiert, deren Gehalt an Zusatzkomponente (Benzol oder Essigsäure) allmählich erhöht wird. Copolymere haben Verteilungskoeffizienten, die zwischen denjenigen der Homopolymeren liegen.

In dieser Arbeit geben wir als vorläufige Mitteilung ein Beispiel, wie ein Polymethylmethacrylat nach dem Molekulargewicht fraktioniert werden kann. Ein Beispiel einer Fraktionierung nach chemischer Zusammensetzung ist bei anderer Gelegenheit veröffentlicht worden⁶.

2. Die multiplikative Verteilung

Liegen die Verteilungsschwerpunkte zweier Komponenten in verschiedenen Phasen und beträgt das Verhältnis ihrer Verteilungskoeffizienten mehr als etwa 10, so lassen sie sich im Scheidetrichter trennen. Ist das Verhältnis größer als etwa 2 und liegt ein Verteilungskoeffizient zwischen etwa 0,2 und 5, so gelingt die Trennung noch mit multiplikativer Verteilung. Hierzu wird die mobile Phase eines Phasenpaares, in dem das Gemisch gelöst ist, in ein neues zweites Verteilelement mit stationärer Gegenphase transferiert und im ersten Glas die mobile Phase ersetzt. Nach dem Einstellen des Verteilungsgleichgewichtes und Scheidenlassen der Phasen kann der Prozeß mit beiden Phasenpaaren wiederholt werden. Für jeden Verteilungsschritt ist ein neues Verteilelement erforderlich, es sei denn, man stelle nach einer Anzahl von

¹ J. N. BRÖNSTED, *Z. physik. Chem. (Bodenstein-Band)* 1931, 257.

² K. E. ALMIN, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 936; *ibid.* 13 (1959) 1263, 1278, 1287, 1293.

³ J. WALTHER, Dissertation, Bern 1952.

⁴ P. V. TAVEL, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1576; *ibid.* 51 (1968) 1526.

⁵ V. BIERI, Dissertation, Bern 1972; *Makromol. Chem.* 149 (1971) 63.

⁶ P. V. TAVEL, *Chimia* 26 (1972) 187, und V. BIERI, Dissertation, Bern 1972.

Verteilungsschritten jeweils die mobile Spitzenphase als «Fraktion» beiseite. Die Trennung des Komponenten-gemisches schreitet proportional zur Wurzel aus der Transferzahl fort. Die Lösungen verdünnen sich aber mit jedem Verteilungsschritt, weshalb die Gemischzerlegung nicht beliebig fortgesetzt werden kann. Zur Durchführung multiplikativer Verteilungen verwendet man Craigsche Apparate oder Verteilkolonnen, in welchen der Phasentransport schrittweise bzw. kontinuierlich erfolgt. Fast kritische Phasenpaare, wie sie bei der Trennung hochmolekularer Stoffe verwendet werden müssen, scheiden nach dem Mischen zur Gleichgewichtseinstellung oft nur langsam in klare Schichten, weil diese ähnliche Dichte und Oberflächenspannung aufweisen und zuweilen ziemlich viskos sein können. In diesen Fällen erfordern die üblichen Gegenstromverteilungsapparate sehr lange Versuchszeiten. Zweckmäßiger sind dann Verteilkolonnen nach R. SIGNER und H. ARM⁷, in denen die Phasen zum Substanzausgleich nicht vermischt werden, sondern durch Rotation der Kolonne bei großer Phasengrenzfläche schonend gerührt werden. P. V. TAVEL und W. BOLLIGER⁸ haben für die multiplikative Verteilung langsam scheidender Phasenpaare eine Verteilzentrifuge gebaut, mit welcher die Phasensecheidung durch Zentrifugieren in wenigen Minuten erzwungen wird. Die Verteilgefäße sind radial auf einer senkrechten Scheibe angeordnet. Bei langsamer Drehung (12 U/min) werden die Phasen gemischt, bei rascher Drehung (1000 U/min) getrennt. Beide Verteilapparate eignen sich für die multiplikative Verteilung von Polymethacrylaten im Aceton-Hexan-Wasser-System, das sich relativ schnell in klare Phasen scheidet. Für diese Versuche waren beide Apparate gegenüber den früheren Beschreibungen so modifiziert, daß die Lösungsmittel nur noch mit Stahl, Glas und PTFE-Kunststoff (Teflon) in Berührung kamen. Bei der Signerschen Kolonne waren außerdem die Ringe aus Stahl, welche die Kammerwand bilden, durch solche aus Glas ersetzt worden, so daß der Kammerinhalt ständig beobachtet werden konnte.

Die Versuchsbedingungen einer repräsentativen Fraktionierung mit der Verteilzentrifuge sind nachfolgend beschrieben.

Phasenpaare: Aceton 70% v/v
 n-Hexan 22% v/v
 Wasser 8% v/v
 dazu 0,6% Benzol
 Temperatur $21 \pm 1^\circ\text{C}$

Die Mischung zerfällt in zwei Phasen von ungefähr gleichem Volumen; die obere ist hexan-, die untere wasserhaltig. Der Phasendichteunterschied betrug 0,051 g/ml. Der Dichteunterschied der Phasen ist ein praktisches Maß dafür, wie weit die Systemzusammensetzung vom kritischen Punkt entfernt ist⁴. Mit dem Phasenvolumenverhältnis definiert er das 3-Komponenten-System eindeutig und wird mit einem Tauchkörper gemessen. Das Benzol wurde zugefügt, um die Verteilungskoeffizienten näher an 1 zu bringen (vgl. Tabelle 1), d. h. die Verteilung zugunsten der mobilen Phase zu verschieben. Um die Phasengrenzfläche besser beobachten zu können, wurde die untere Phase mit einer Spur alizarinsulfosaurem Natrium leicht angefärbt.

Die 60 Gläser zu 27 ml der Zentrifuge wurden mit 9 ml unterer, stationärer und 18 ml oberer, mobiler Phase beschickt, da sich das Polymere mehr in die untere Phase begibt.

Das Ausgangsgemisch; Das Polymethylmethacrylatpräparat, $\bar{M}_n = 168\,000$, wurde in einem Phasenpaar (Dichteunterschied 0,036 g/ml) zu 1,5% gelöst. Der geringere Dichteunterschied ermöglicht eine höhere Anfangskonzentration an Polymerem. Von diesem System wurden je 9 ml untere und 18 ml obere Phase in die ersten 4 Gläser gegeben.

Multiplikative Verteilung. Mit jedem Verteilungsschritt wurden 12 ml, d. h. $\frac{2}{3}$ des Volumens der oberen Phase, transferiert. Die Phase aus dem 60. Verteilgefäß wurde als Fraktion aufgefangen. Total wurden 300 Transfers ausgeführt, das entspricht 200 theoretischen Verteilungsschritten, in welchen jeweils das ganze mobile Phasenvolumen transportiert worden wäre.

Untersuchung der Fraktionen. In jeder 10. Fraktion wurde der Polymergehalt als Trockenrückstand bestimmt, wobei ein geringer Blindwert von 0,3 mg/25 ml oberer Phase in Abzug kam. Die Molekulargewichte konnten aus der Viskosität über die Staudinger-Beziehung ermittelt werden. Die Staudinger-Indizes wurden nach G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE⁹ berechnet, die Molekulargewichte mit den Konstanten $K = 4,85 \cdot 10^{-6}$ und $a = 0,8$ nach G. V. SCHULZ und G. MEYERHOFF¹⁰. Es mußten stets mehrere Fraktionen zur Viskositätsmessung im Ostwald-Viskosimeter (0,5 ml) zusammengefaßt werden, um genügende Mengen für exakte Bestimmungen zu erhalten.

Das Resultat ist in Abb. 1 zusammengestellt. Auf der Abszisse sind die Fraktionsnummern aufgetragen. Die Ordinaten geben die Polymermengen pro Fraktion und das Molekulargewicht an.

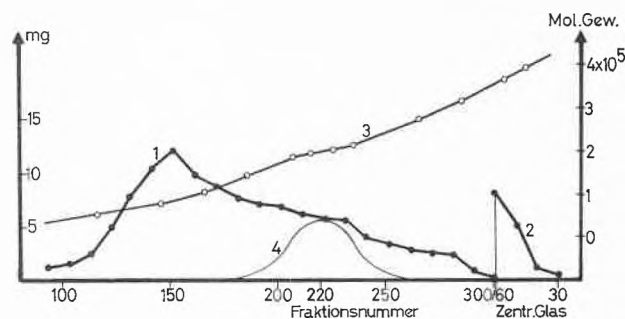


Abb. 1. Gegenstromverteilung des Polymethylmethacrylates, Versuchsbedingungen siehe Text. Kurve 1: Menge pro Fraktion zu 12 ml. 2: Menge pro Phasenpaar in den Verteilgefäßen auf der Zentrifuge (27 ml), vorwiegend in der unteren Phase. 3: Molekulargewicht. 4: Berechnete Idealverteilung für eine reine einheitliche Komponente mit Maximum in Fraktion 220

3. Diskussion der Ergebnisse

1. Die Fraktionierung zeigt eine breite Verteilung des Materials mit einem Schwerpunkt in den frühen Fraktionen. Das Molekulargewicht steigt stetig von 35 000 bis 420 000, über einen Bereich von mehr als 1:10. Außerhalb dieser Grenzen sind noch kleine Mengen von niedrigerem und höherem Molekulargewicht zu vermuten, die sich aber der quantitativen Bestimmung entzogen. Da eine stete Beziehung zwischen Fraktionsnummer und Molekulargewicht besteht, läßt sich aus Abb. 1 die eigentliche Molekulargewichtsverteilungskurve nach Abb. 2 übertragen. Die Wellen zwischen den Fraktionen 180 bis 240 sind vermutlich auf mangelhafte Verteilung zurückzuführen. Die Mo-

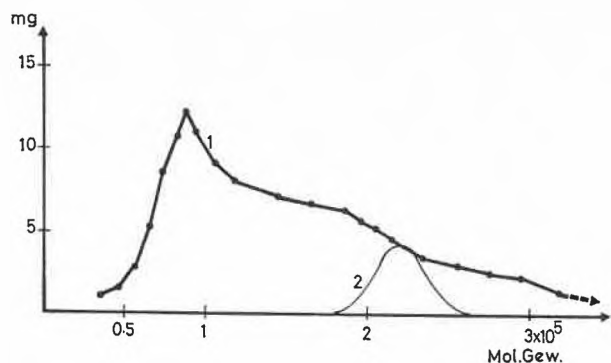


Abb. 2. Molekulargewichtsverteilung, übertragen aus Abb. 1. Kurve 1: Molekulargewichtsverteilung. 2: Berechnete Idealverteilung für eine einheitliche Komponente, Übertragung der Kurve 4 aus Abb. 1. Die Molekulargewichtsverteilung ist beim Molekulargewicht etwa 350 000 abgebrochen. Das höhermolekulare Methacrylat, das in der Zentrifuge verblieb (Abb. 1, Kurve 2) würde, wenn es vollständig eluiert würde, die Kurve nach sehr hohen Molekulargewichten ausklagen lassen

lekulargewichtskurve zeigt an, daß hier Komponenten die Batterie vorzeitig verlassen haben, deren Molekulargewicht über dem Sollwert liegen. Die Fraktionierung erforderte eine Laufzeit der automatischen Verteilzentrifuge von etwa 50 Stunden, wobei etwa 1 g Polymethylmethacrylat zerlegt wurde.

2. Obschon der große Molekulargewichtsunterschied zwischen den ersten und letzten Fraktionen für ein gutes Auflösungsvermögen des Verfahrens spricht, läßt sich dieses erst beurteilen, wenn die Molekulargewichtsverteilung einzelner Fraktionen bekannt ist. Sie ist wegen ihres großen Arbeitsaufwandes experimentell noch nicht überprüft. Der Gegenstromverteilungsprozeß und die bestenfalls zu erwartende Molekulargewichtsverteilung einzelner Fraktionen lassen sich aber berechnen.

Die Verteilung einer einheitlichen Komponente mit einem konzentrationsabhängigen Verteilungskoeffizienten kann nach L. C. CRAIG¹¹ berechnet werden, wenn vorausgesetzt werden darf, daß der Verteilungsprozeß physikalisch ideal verläuft, d. h. der Verteilungskoeffizient durch den Prozeß gleichbleibt, die Verteilungsgleichgewichte stets vollständig eingestellt werden und die Phasenvolumen quantitativ überführt werden. Die Kurve zeigt eine Gaußsche Verteilung, deren Maximum in der Fraktion $F_{\max} = B \frac{1 + KV}{KV}$ liegt.

F_{\max} ist zugleich die Anzahl theoretischer Verteilungsschritte n , die erforderlich sind, damit die Komponente mit dem Verteilungskoeffizienten K die Batterie zu B Verteilungselementen verläßt. V ist das Phasenvolumenverhältnis der Phasenpaare in einem Verteilelement. Die Gaußsche Kurve ist durch den Ausdruck

$$Y_x = \frac{1}{\sqrt{2\pi n/KV}} \cdot e^{-(x^2 KV/2n)}$$

beschrieben. Y_x ist die Menge Komponente in der Fraktion ($F_{\max} \pm x$). Eine solche Kurve ist für Frak-

tion 220 in Abb. 1 gezeichnet und nach Abb. 2 übertragen.

Für eine polymerhomologe Reihe mit gleichen Anteilen von jedem Polymerisationsgrad müßte sich die Gesamtverteilungskurve aus der Summe der Verteilungskurven für jeden Polymerisationsgrad zusammensetzen, die schrittweise verschoben sind und sich weitgehend überlappen würden. Die Molekulargewichtsverteilung einer einzelnen Fraktion müßte daher wieder eine solche Gaußsche Verteilungskurve sein, wie sie in Abb. 2 dargestellt ist, wobei die Fläche unter der Gauß-Kurve proportional der Substanzmenge der Fraktion ist. Variiert diese, so ändern die Ordinatenwerte, nicht aber diejenigen der Abszisse, so daß die mittlere Abweichung der Verteilung gleich bleibt.

Bei diesem Versuch ist die Molekulargewichtsverteilung einzelner Fraktionen breiter, denn 1. mußte das Polymergemisch in die ersten 4 Gläser gegeben werden, da bei der beschränkten Löslichkeit im Phasenpaar (etwa 1,5%) in einem Glas allein nicht genügend Material zur Fraktionierung hätte gebracht werden können; 2. weicht der angewandte Verteilungsprozeß vom Craigschen dadurch ab, daß mit jedem Schritt nur $\frac{2}{3}$ des mobilen Phasenvolumens transferiert werden konnten (vgl. ⁸), wodurch die Gaußsche Verteilung einzelner Fraktionen leicht verbreitert wird; 3. sind die Verteilungskoeffizienten für das Methacrylat nicht ganz konzentrationsunabhängig; 4. variiert das Phasenvolumenverhältnis eines Phasenpaares mit der Polymerkonzentration.

Die experimentelle Messung der Polydispersität einzelner Fraktionen mit der Ultrazentrifuge oder durch Wiederverteilung ist beabsichtigt.

3. *Mittlere Molekulargewichte*: Aus der gewonnenen Verteilung lassen sich die Gewichts-, Viskositäts- und das numerische Molekulargewichtsmittel \bar{M}_w , \bar{M}_η , \bar{M}_n berechnen.

$$\bar{M}_w \text{ ist definiert durch } \frac{\sum(w_i \cdot M_i)}{\sum w_i},$$

$$\bar{M}_\eta \text{ durch } \left(\frac{\sum w_i M_i^a}{\sum w_i} \right)^{1/a}.$$

Für $a = 0,8$, dem Wert für Polymethylmethacrylat¹⁰, ist \bar{M}_w nur wenig größer als \bar{M}_η .

$$\bar{M}_n \text{ ist } \frac{\sum w_i}{\sum(w_i/M_i)}.$$

w_i bedeutet den Gewichtsanteil an Species i mit dem Molekulargewicht M_i .

⁷ R. SIGNER und H. ARM, *Chemiker-Ztg.* 95 (1971) 519.

⁸ P. V. TAVEL und W. BOLLIGER, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 278.

⁹ G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, *J. prakt. Chem. NF* 158 (1941) 130.

¹⁰ G. MEYERHOFF und G. V. SCHULZ, *Makromol. Chem.* 7 (1951) 294.

¹¹ L. C. CRAIG and D. CRAIG, *Separation and Purification*, Part I, 2nd edition, in A. WEISSBERGER (ed.), *Technique of Organic Chemistry*, p. 149-332, Interscience Publishers, New York 1956.

Die bestimmten Werte betragen:

$$\bar{M}_w = 160\,000, \bar{M}_\eta = 155\,000 \text{ und } \bar{M}_n = 117\,000.$$

Das unfraktionierte Präparat zeigte ein viskosimetrisch bestimmtes mittleres Molekulargewicht von $\bar{M}_\eta = 168\,000$. Das Verhältnis $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,37$.

4. Der Versuch zeigt, daß durch multiplikative Gegenstromverteilung in geeigneten Phasenpaaren die Molekulargewichtsverteilung polymerhomologer Reihen ermittelt werden kann. Für jede hochmolekulare Verbindung muß freilich das geeignete Phasenpaar ex-

perimentell gesucht werden. Für die Polymethacrylate und Polyacrylate eignet sich das verwendete Phasenpaar aus Aceton, *n*-Hexan und Wasser. Es ist anzunehmen, daß für Polymere mittlerer Polarität brauchbare zweiphasige Systeme gefunden werden können, nicht aber für unpolare (z. B. Polyäthylene).

Der Lonza AG, Fribourg, danken wir für die Polymethacryl-Präparate, Herrn Prof. Dr. R. SIGNER für seine Anregungen und sein Interesse an der Fraktionierung hochmolekularer Stoffe mit flüssigen Phasenpaaren, ferner für die zur Verfügung gestellte Verteilkolonne, mit welcher dieselbe Fraktionierung durchgeführt werden konnte.