

# Zur Fraktionierung von Niederdruckpolyäthylen

Von

**A. Schindler**

Aus dem Camille Dreyfus Laboratory, Research Triangle Institute,  
Durham, North Carolina, USA.

Mit 4 Abbildungen

*(Eingegangen am 17. März 1964)*

Es wurde das Trennvermögen einer einfachen Kolonnenfraktionierung ohne Temperaturgradienten untersucht. Polyäthylen (Marlex 6002) mit einem  $M_w/M_n$ -Verhältnis von 11,3 wurde in sechs Fraktionen aufgetrennt, deren Verteilungsbreiten durch Refraktionierung bestimmt wurden. Für die mittleren Fraktionen wurden  $M_w/M_n$ -Werte unterhalb 1,2 erhalten, wogegen die erste und die beiden letzten Fraktionen etwas breitere Verteilungen aufwiesen.

## Einleitung

Niederdruckpolyäthylene zeigen üblicherweise breite Molekulargewichtsverteilungen, wobei über 10 liegende Verhältniswerte von Gewichts- zu Zahlenmittel der Molekulargewichte nicht ungewöhnlich sind. Obwohl diese Verhältniswerte die Breite der Verteilung in guter Annäherung beschreiben, ist jedoch eine genauere Kenntnis der Verteilungsfunktion in vielen Fällen nötig, um Rückschlüsse auf den Mechanismus und die Kinetik des Polymerisationsvorganges ziehen zu können.

Durch Fraktionierung der Polymeren erhält man Menge und mittleres Molekulargewicht der einzelnen Fraktionen; aus diesen Daten läßt sich unter der Voraussetzung, daß die Molekulargewichtsverteilungen der einzelnen Fraktionen ausreichend eng sind, die Gesamtverteilung einfach berechnen. Die wohl einfachste Auswertung nach *Schulz*<sup>1</sup> setzt dabei voraus, daß bei keiner der Fraktionen Überschneidungen über die Molekulargewichtsmittelwerte der beiden unmittelbar benachbarten Frak-

<sup>1</sup> *G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. 43 B, 47 (1939).*

tionen hinaus auftreten. Unter dieser Bedingung berechnet sich der Gewichtsbruchteil an Polymeren mit Molekulargewichten bis zu dem der  $n$ -ten Fraktion zu

$$J(M) = \sum^n w_i - w_i/2 \quad (1)$$

worin  $w_i$  dem Gewichtsbruchteil der  $i$ -ten Fraktion entspricht. Die Gültigkeit der Schulzschen Auswertungsmethode wurde kürzlich an Hand rechnerisch simulierter Fraktionierungen hypothetischer Polymersysteme untersucht<sup>2, 3</sup>.

Die experimentell bequemste Fraktioniermethode, die verhältnismäßig einfach automatisiert werden kann, ist die Methode der fraktionellen Lösung nach *Desreux* und *Spiegels*<sup>4</sup>. Der mit Polymerem überzogene Träger, z. B. Sand, Celite etc., wird in einer Säule auf konstanter Temperatur gehalten, und das Polymere wird mittels eines Lösungsmittel—Fällungsmittel-Gemisches von graduell zunehmendem Lösungsmittelgehalt eluiert. In diesem Fall verläuft die Fraktionierung in einem einzigen Schritt, da jeder einmal gelöste Teil des Gesamtpolymeren unverändert die Kolonne verläßt.

In einer Abänderung des Verfahrens nach *Baker* und *Williams*<sup>5</sup> wird zusätzlich zum Lösungsmittelgradienten ein Temperaturgradient angewandt. Da hierbei ein Teil des bei höherer Temperatur gelösten Polymeren im kälteren Teil der Kolonne wieder in Form einer Gelphase ausgeschieden und auf dem Träger festgehalten wird, stellt sich an jeder Stelle der Kolonne ein Verteilungsgleichgewicht zwischen der ruhenden Gelphase und der bewegten Solphase ein, so daß die Fraktionierung über viele Gleichgewichtsschritte verläuft. Eine theoretische Behandlung dieser Methode wurde kürzlich von *Schulz* gegeben<sup>6</sup>.

Neuere Arbeiten<sup>7, 8</sup> über die Fraktionierung kinetisch wohl definierter Polystyrole nach der *Baker—Williams*-Methode demonstrierten ihr hohes Trennvermögen. Im Falle von Polyäthylen ist eine Überprüfung experimentell erhaltener Verteilungsfunktionen mittels theoretisch berechneter nicht möglich, da die erforderlichen theoretischen Grundlagen zur Zeit noch nicht bekannt sind. Das Trennvermögen einer Fraktionier-

<sup>2</sup> *L. H. Tung*, *J. Polymer Sci.* **61**, 449 (1962).

<sup>3</sup> *C. Booth* und *L. R. Beason*, *J. Polymer Sci.* **42**, 81 (1960).

<sup>4</sup> *V. Desreux* und *M. C. Spiegels*, *Bull. soc. chim. Belg.* **59**, 476 (1950); *V. Desreux*, *Rev. trav. chim. Pays-Bas* **68**, 789 (1959).

<sup>5</sup> *C. A. Baker* und *R. J. P. Williams*, *J. Chem. Soc. [London]* **1956**, 2352.

<sup>6</sup> *G. V. Schulz*, *P. Deussen* und *A. G. R. Scholz*, *Makromol. Chem.* **69**, 47 (1963).

<sup>7</sup> *J. W. Breitenbach*, *H. G. Burger* und *A. Schindler*, *Mh. Chem.* **93**, 160, 733 (1962).

<sup>8</sup> *G. V. Schulz* und *R. V. Figini*, *Makromol. Chem.* **57**, 220 (1962).

methode kann daher in diesem Fall nur durch Refraktionierung von Fraktionen ermittelt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde eine solche Untersuchung ausgeführt, wobei eine Fraktionierkolonne ohne Temperaturgradienten verwendet wurde.

### Experimentelles

Die in Abb. 1 gezeigte Fraktionierkolonne besteht aus einem ungefähr 100 cm langen Glasrohr von etwa 4 cm Durchmesser, das am oberen Ende einen Kugelschliff trägt und am unteren Ende durch ein Nadelventil mit Teflonspindel verschlossen ist. Die Kolonne ist in ihrer ganzen Länge mit einem Heizmantel umgeben und wird durch siedendes Butylacetat auf konstanter Temperatur gehalten. Ungefähr 20 cm vom unteren Ende befindet sich eine ringförmige Einbuchtung am Innenrohr, auf der eine perforierte Teflonscheibe ruht. Im Zentrum dieser Scheibe ist ein dünnes Rohr (rostfreier Stahl) befestigt, das bis zum oberen Ende der Kolonne reicht. Die Verschlusskappe der Kolonne trägt Zuleitungen für  $N_2$  und Lösungsmittel.

Beim Füllen der Kolonne wird zuerst Filterpapier und eine dünne Lage Asbestfasern auf die Teflonscheibe gebracht. Darauf folgt eine Lage (10 bis 15 cm) reines Celite, eine Lage mit Polymerem überzogenes Celite und nochmals eine Lage von ungefähr 15 cm Länge an reinem Celite. Zum Abschluß wird etwas grober Sand aufgebracht, um Aufwirbeln durch zufließendes Lösungsmittel zu verhindern. Alles Celite wird trocken eingefüllt und mit einem passenden Stempel leicht zusammengepreßt. Die derart vorbereitete Säule wird dann von ihrem unteren Ende mit Methylcarbitol (Diäthylenglykol-monomethyläther) gefüllt.

Das Lösungsmittel—Fällungsmittel-Gemisch von graduell zunehmendem Lösungsmittelgehalt wird von einem

Mischgefäß mit konstantem Mischvolumen geliefert. Da die Durchfließgeschwindigkeit des Lösungsmittelgemisches maximal nur 2 ml/min beträgt, kann seine Verweilzeit in der Kolonne vor Erreichung des Polymeren als völlig ausreichend für eine thermische Gleichgewichtseinstellung angesehen werden, weshalb von einer Heizung des Mischgefäßes abgesehen werden konnte. Das Mischvolumen kann durch passende Wahl der Länge des Zuleitungsrohrs verändert werden.

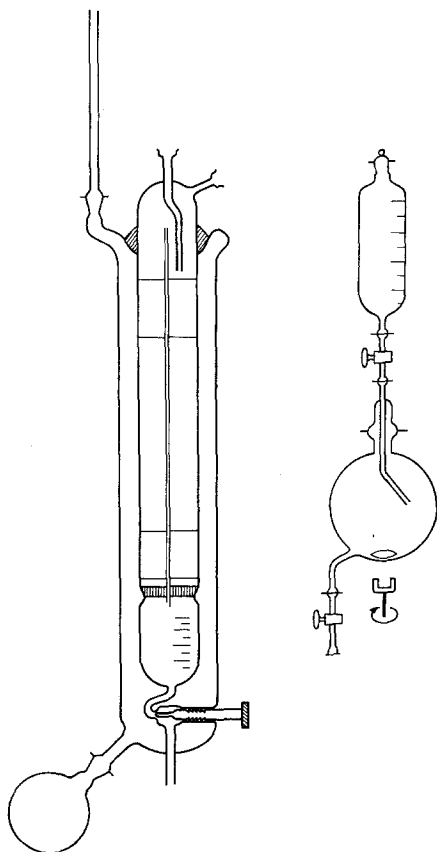


Abb. 1. Skizze der Fraktionierkolonne

Zur Fraktionierung von 2 g Polymerem wurde das Mischvolumen auf 1800 ml eingestellt, wobei das Anfangsverhältnis von Methylcarbitol zu Xylol vom Molekulargewicht der Probe abhing. Unverdünntes Xylol wurde in allen Fällen als Lösungsmittel verwendet. Um die Möglichkeit eines oxydativen Abbaus, der bei Polyäthylen sehr leicht auftritt, zu verringern, wurden alle Flüssigkeiten vor Gebrauch entgast und mit etwa 0,02% t-Butylhydrochinon versetzt.

Bei der Aufbringung des Polymeren auf den Träger ist zu beachten, daß die Abscheidung des Polymeren selektiv erfolgt, wobei die höhermolekularen Anteile zuerst abgeschieden werden sollen<sup>9, 10</sup>. Die Aufschlämmung von 100 g Celite in einer Lösung von 2 g Polymerem in 250 ml Xylol wurde daher langsam von 140° auf 60° abgekühlt, die weitere Abkühlungsgeschwindigkeit ist dann völlig belanglos.

Die Lösungen der eluierten Polymerfraktionen wurden im unteren Teil der Kolonne gesammelt und portionenweise in kaltes Methanol einlaufen gelassen. Die Volumina der einzelnen Portionen wurden so gewählt, daß jede Fraktion etwa gleiche Mengen an Polymerem enthielt. Die isolierten Fraktionen wurden durch Viskositätsmessungen in Dekalin bei 135° und einer Konzentration (1,0 g/l) charakterisiert. Da es sich in dieser Arbeit nur um vergleichende Messungen handelte, wurden keine Korrekturen für die Scherabhängigkeit angebracht und aus den erhaltenen Viskositätswerten die Molekulargewichte direkt nach<sup>11</sup>

$$(\ln \eta_r)/c = 4,6 \cdot 10^{-4} M^{0,73} \quad (2)$$

berechnet, worin  $\eta_r$  der reduzierten Viskosität entspricht.

## Resultate und Diskussion

Zur Untersuchung der Trennschärfe einer einfachen Kolonnenfraktionierung von Polyäthylen wurde als Polymeres Marlex 6002 gewählt, das wegen seines relativ hohen Molekulargewichts und seines niederen Verzweigungsgrades besonders geeignet erschien. Infrarotanalyse ergab, daß das Polymere per 1000 Methylengruppen 1,28 Methylgruppen und 1,20 Doppelbindungen enthielt, wobei 95% der Doppelbindungen Vinylgruppen waren. Unter der Annahme einer endständigen Vinylgruppe per Kette berechnet sich das Zahlenmittel des Molekulargewichts zu  $12,4 \cdot 10^3$ . Aus kryoskopischen Messungen in Hexachlorbenzol ergab sich in guter Übereinstimmung damit ein Wert von  $13,7 \cdot 10^3$ .

In einer ersten Fraktionierung, deren Ergebnisse in Tab. 1 zusammengefaßt sind, wurde die Molekulargewichtsverteilung durch Auftrennung in 28 Fraktionen ermittelt. Die graphische Darstellung der Ergebnisse als volle Kreise im logarithmischen Wahrscheinlichkeitsnetz der Abb. 2

<sup>9</sup> H. Wesslau, Makromol. Chem. **26**, 96 (1958).

<sup>10</sup> A. S. Kenyon und I. O. Salyer, J. Polymer Sci. **43**, 427 (1960).

<sup>11</sup> P. M. Henry, J. Polymer Sci. **36**, 3 (1959).

zeigt, daß die Molekulargewichtsverteilung über einen großen Bereich gut durch eine *Wesslau*-Verteilung<sup>9</sup> der Form

$$H(M) = (1/\beta \sqrt{\pi}) (1/M) \exp [-(1/\beta)^2 \ln^2 (M/M_0)] \quad (3)$$

angenähert wird. Da jedoch die experimentelle Verteilung von der durch die integrierte Form der Gl. (3) verlangten Geraden an beiden Enden abweicht, wurden die Durchschnittsmolekulargewichte nicht aus den beiden Parametern der Gl. (3), sondern durch entsprechende Aufsummierung der Molekulargewichte der einzelnen Fraktionen berechnet (Gl. 4, 5).

$$M_n = 1/\Sigma (w_i/M_i) \quad \text{und} \quad M_w = \Sigma w_i M_i \quad (4, 5)$$

Für das Zahlenmittel des Molekulargewichts ergab sich dabei ein Wert von  $13,2 \cdot 10^3$ , für das Gewichtsmittel ein Wert von  $1,5 \cdot 10^5$ .

Tabelle 1. Zusammenstellung der Meßdaten und ihrer Auswertung für die erste Fraktionierung von Marlex 6002

Fraktion	% Polymer	$J(M)$	$\eta_s$	$M_i \cdot 10^{-3}$
1	2,95	1,47	0,0091	1,4
2	3,36	4,62	0,0150	2,8
3	3,06	7,83	0,0199	4,1
4	2,08	10,40	0,0239	5,2
5	2,64	12,76	0,0290	6,7
6	3,30	15,83	0,0344	8,5
7	4,05	19,51	0,0441	11,8
8	3,98	23,53	0,0492	13,6
9	3,36	27,20	0,0545	16,0
10	3,81	30,78	0,0654	20,0
11	4,40	34,88	0,0764	24,5
12	5,17	39,66	0,0910	31,0
13	3,30	43,89	0,0960	35,5
14	3,63	47,36	0,113	42,1
15	3,95	51,15	0,128	47,9
16	4,27	55,26	0,148	58,8
17	4,11	59,46	0,178	73,4
18	4,47	63,75	0,204	88,0
19	1,93	66,94	0,239	106,5
20	3,79	69,80	0,256	116,5
21	4,58	73,99	0,337	162,0
22	2,20	77,38	0,381	187,0
23	3,65	80,30	0,446	225,0
24	5,10	84,67	0,631	330,0
25	4,34	89,40	1,036	550,0
26	3,26	93,21	1,233	655,0
27	3,19	96,43	1,396	730,0
28	2,03	99,03	1,757	900,0

In einer zweiten Fraktionierung wurde das Polymere in nur 6 Fraktionen getrennt, um ausreichende Mengen für eine Refraktionierung zu erhalten. Die aus den, in Tab. 2 zusammengefaßten, Daten erhaltene Verteilung ist durch offene Kreise in Abb. 2 wiedergegeben, wobei sich zeigt, daß eine Auftrennung in nur 6 Fraktionen zu einer guten Wiedergabe der Gesamtverteilung ausreicht.

Zur Refraktionierung der 6 erhaltenen Fraktionen wurden jeweils zwei derselben, die durch zwei dazwischen liegende Fraktionen getrennt

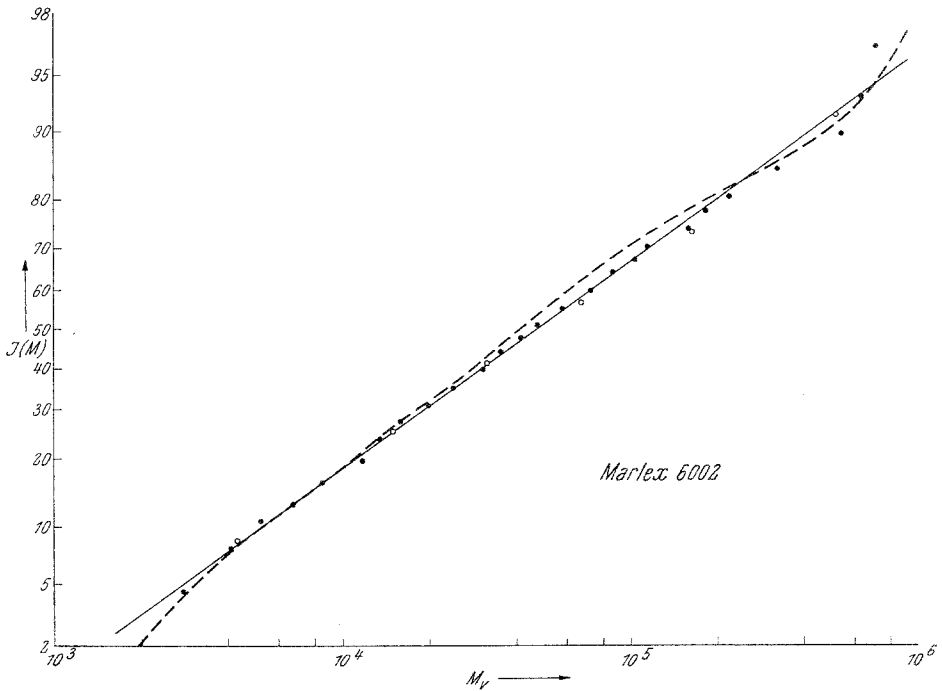


Abb. 2. Integrale Molekulargewichtsverteilung von Marlex 6002  
 (● Meßdaten der Tab. 1, ○ Meßdaten der Tab. 2,  
 Gesamtverteilung erhalten durch Aufsummierung der Fraktionen)

Tabelle 2. Zusammenstellung der Meßdaten und ihrer Auswertung für die zweite Fraktionierung von Marlex 6002

Fraktion	% Polymer	$J(M)$	$\tau_g$	$M_i \cdot 10^{-3}$
I	17,03	8,51	0,021	4,3
II	15,65	25,85	0,053	15,2
III	17,04	41,20	0,094	32,3
IV	13,36	56,54	0,168	69,0
V	19,46	73,09	0,337	163,5
VI	17,21	91,42	0,992	530,0

waren, vereint, da angenommen werden konnte, daß unter diesen Bedingungen keine nennenswerte Überlappung der untersuchten Fraktionen vorliegen würde. Die graphische Darstellung der Ergebnisse (volle Kreise in Abb. 3) zeigt, daß diese Annahme berechtigt war, da die Molekulargewichtsverteilungen der kombinierten Fraktionen aus jeweils zwei Teilen bestehen, die durch einen Wendepunkt mit nahezu horizontaler

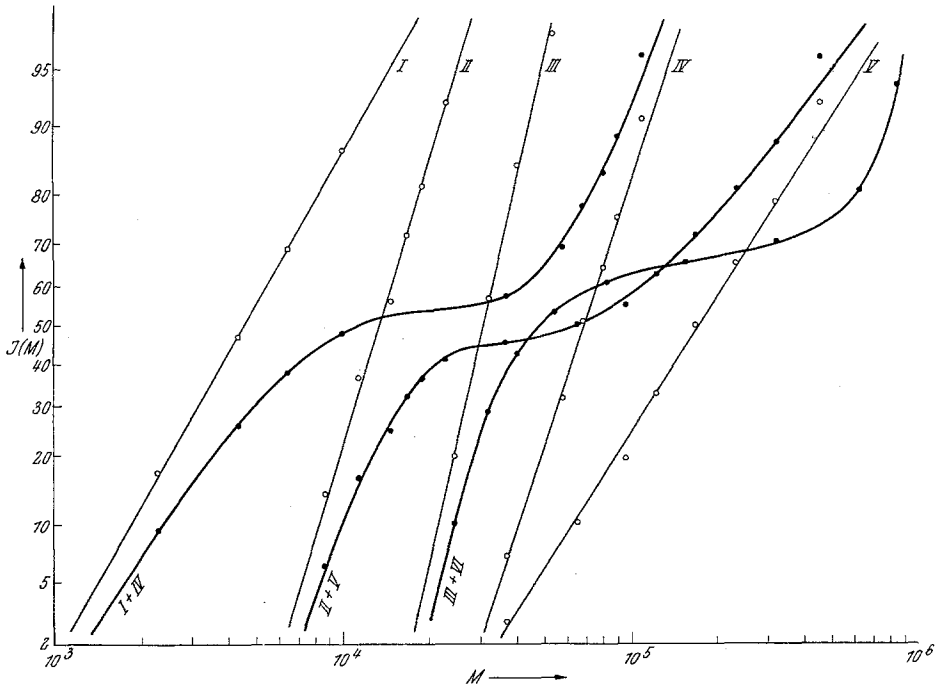


Abb. 3. Integrale Molekulargewichtsverteilungen der kombinierten Fraktionen  
(● Werte für kombinierte Fraktionen, ○ Werte für Einzelfraktionen)

Tangente getrennt sind. Die experimentellen Daten der Fraktionierungen kombinierter Fraktionen sind in den Tab. 3 bis 5 gebracht.

Die geringe Überlappung der kombinierten Fraktionen vereinfachte die Auswertung erheblich, da nur jeder Zweig der Gesamtverteilung für sich auf 100% normiert zu werden brauchte. Die sich daraus ergebenden Werte sind als offene Kreise in Abb. 3 dargestellt, und es zeigt sich, daß für alle Fraktionen mit Ausnahme der letzten (VI) im logarithmischen Wahrscheinlichkeitsnetz Gerade erhalten werden, so daß die Gültigkeit der Gl. (3) zur Darstellung der Molekulargewichtsverteilungen der Fraktionen angenommen werden kann. Aus den Neigungen der Geraden und den Molekulargewichten für den Wert 0,5 der Integralfunktionen erhält man die beiden die jeweilige Verteilung bestimmenden Parameter  $\beta$

und  $M_o$ . Die Verteilungsbreite, ausgedrückt durch das Verhältnis  $M_w/M_n$ , berechnet sich dann aus

$$M_w/M_n = \exp(\beta^2/2) \quad (6)$$

Tabelle 3. Zusammenstellung der Meßdaten und ihrer Auswertung für die kombinierten Fraktionen I und IV  
(Fraktion I: 55,0 Gew.%)

Fraktion	% Polymer	$\eta_s$	$M_i \cdot 10^{-3}$	$J(I + IV)$	$J(I)$	$J(IV)$
1	19,00	0,013	2,3	9,50	17,3	
2	13,64	0,021	4,4	25,82	47,0	
3	10,61	0,028	6,5	37,94	69,0	
4	9,08	0,046	10,0	47,78	86,9	
5	11,80	0,104	37,0	58,22		7,1
6	10,82	0,147	58,0	69,53		32,2
7	6,52	0,166	67,5	78,20		51,2
8	5,33	0,190	80,0	84,13		64,7
9	4,85	0,208	90,0	89,24		76,0
10	8,34	0,246	110,0	95,85		91,0

Tabelle 4. Zusammenstellung der Meßdaten und ihrer Auswertung für die kombinierten Fraktionen II und V  
(Fraktion II: 44,6 Gew.%)

Fraktion	% Polymer	$\eta_s$	$M_i \cdot 10^{-3}$	$J(II + V)$	$J(II)$	$J(V)$
1	12,52	0,035	8,7	6,26	14,0	
2	7,86	0,043	11,4	16,45	36,8	
3	9,39	0,052	14,8	25,08	56,2	
4	4,78	0,057	16,8	32,17	72,0	
5	3,75	0,060	19,0	36,43	81,5	
6	5,94	0,072	22,8	41,23	92,5	
7	4,13	0,104	37,0	46,22		2,9
8	4,19	0,162	65,5	50,38		10,5
9	5,99	0,221	97,0	55,48		19,7
10	8,97	0,269	123,0	62,69		33,2
11	10,10	0,348	168,0	72,49		50,5
12	7,38	0,462	233,0	81,23		66,1
13	6,65	0,611	317,0	88,25		79,0
14	8,36	0,857	455,0	95,76		92,5

In Tab. 6 sind für die ersten fünf Fraktionen die für ihre Verteilungen charakteristischen Werte  $M_o$ ,  $\beta$  und  $M_w/M_n$  zusammengestellt. Fraktion VI ließ sich nicht durch eine Verteilung entsprechend Gl. (3) darstellen und konnte daher nicht auf diese Art ausgewertet werden. Ihre Verteilungsbreite wurde aus den Fraktionierdaten mittels der Gl. (4) und



(5) berechnet. In der letzten Spalte der Tab. 6 sind die Viskositätsmittelwerte der Molekulargewichte berechnet nach

$$M_v = M_o \exp(0,73 \beta^2/4) \quad (7)$$

zum Vergleich mit den experimentellen Werten der Tab. 2 mit aufgenommen. Für Fraktion VI wurde  $M_v$  durch den nach Gl. (5) berechneten Wert von  $M_w$  ersetzt.

Tabelle 5. Zusammenstellung der Meßdaten und ihrer Auswertung für die kombinierten Fraktionen III und VI (Fraktion III: 50,6 Gew. %)

Fraktion	% Polymer	$\eta_s$	$M_i \cdot 10^{-3}$	$J$ (III + VI)	$J$ (III)	$J$ (VI)
1	20,39	0,076	24,5	10,20	20,1	
2	17,28	0,093	32,0	29,03	57,2	
3	10,94	0,113	40,5	43,14	85,0	
4	10,16	0,140	54,0	53,69	97,0	9,1
5	5,41	0,194	82,0	61,48		21,7
6	3,80	0,324	155,0	66,08		31,0
7	5,79	0,630	320,0	70,87		40,8
8	14,42	1,14	625,0	80,98		61,3
9	11,77	1,57	840,0	94,08		88,0

Wie die Werte in Spalte 4 der Tab. 6 zeigen, wurden etwa 50% des Ausgangspolymeren in drei Fraktionen mit  $M_w/M_n$ -Werten unterhalb 1,2 erfaßt. Berücksichtigt man die hohe Polydispersität des Ausgangs-

Tabelle 6. Charakteristische Daten der Molekulargewichtsverteilungen der Fraktionen I bis VI

Fraktion	$M_o \cdot 10^{-3}$	$\beta$	$M_w/M_n$	$M_v \cdot 10^{-3}$
I	4,5	0,988	1,63	5,3
II	13,3	0,521	1,15	14,4
III	30,0	0,394	1,08	30,9
IV	68,0	0,567	1,18	72,0
V	172,0	1,120	1,87	217,0
VI	—	—	2,68	450,0

polymeren mit  $M_w/M_n = 11,3$ , so kann ein solches Trennvermögen für eine einstufige Fraktioniermethode als zufriedenstellend angesehen werden. Der relativ hohe  $M_w/M_n$ -Wert der ersten Fraktion dürfte prinzipieller Natur sein, da ja diese Fraktion immer alle Molekulargewichte von den niedersten an enthalten muß. Durch eine Verkleinerung der ersten Fraktion ist daher eine wesentliche Verschärfung wohl kaum

zu erwarten, doch würde dadurch ein größerer Prozentteil an Polymerem in den Bereich guten Trennvermögens fallen. Eine ähnliche Überlegung dürfte, zumindest teilweise, auch für die Erklärung der hohen Unschärfe der letzten Fraktion zutreffen. Die Mengenanteile der beiden letzten Fraktionen waren sicherlich zu hoch gewählt, da ihre Molgewichtsbereiche schon im sehr flach auslaufenden Teil der differentiellen Verteilungs-

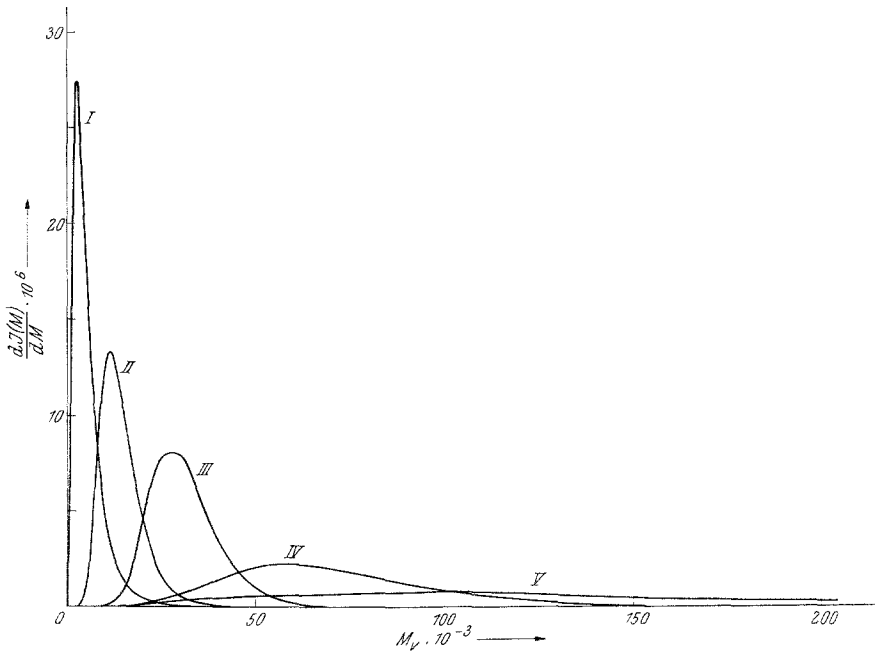


Abb. 4. Differentielle Molekulargewichtsverteilungen der ersten fünf Fraktionen, berechnet aus den Verteilungsparametern der Tab. 6

funktion liegen. Mit einer Auftrennung in mehrere kleinere Fraktionen wäre daher ein besseres Trennvermögen auch für die höhermolekularen Anteile zu erwarten.

Mittels der experimentell bestimmten Parameter  $M_0$  und  $\beta$  wurden die differentiellen Verteilungen der Fraktionen berechnet, die in Abb. 4 graphisch dargestellt sind. Es zeigt sich dabei, daß eine ziemlich starke Überlappung der Fraktionen auftritt. Wegen der starken Überlappung weicht auch die durch Aufsummierung der Fraktionen erhaltene integrale Gesamtverteilung, dargestellt als unterbrochen gezeichnete Kurve in Abb. 2, von der mittels der *Schulz*schen Methode berechneten etwas ab. Man muß aber dabei berücksichtigen, daß bei Annahme logarithmischer Normalverteilungen zur Darstellung der Verteilungen der Fraktionen

der höchstmolekulare Anteil letzterer überbetont wird, wodurch beim Aufsummieren eine Abweichung vom Resultat der *Schulzschen* Auswertung vorgetäuscht werden kann.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Trennvermögen einer einfachen Kolonnenfraktionierung ohne Temperaturgradienten ausreicht, um auch bei Polymeren hoher Polydispersität eine repräsentative Verteilungsfunktion mittels der *Schulzschen* Auswertungsmethoden zu erhalten.

Vorliegende Arbeit wurde im Research Center, Koppers Company, Inc., Monroeville, Pennsylvania, begonnen. Für die Ermöglichung ihrer Beendigung sei der Camille and Henry Dreyfus-Foundation an dieser Stelle gedankt.