

Anwendung der Dünnschicht-Chromatographie bei der Untersuchung makromolekularer Substanzen

Hiroshi INAGAKI*

Eingegangen am 1. Mai, 1969

Thin layer chromatography (tlc) has been applied to studies on the chemical structures of copolymers, as reported in our recent papers. The present article describes first a short survey of these experimental results obtained to date. Two important findings are given. One of these is that tlc combined with the concentration gradient development makes it possible to separate styrene - methyl acrylate copolymers according to the chemical composition without interference of polydispersity in molecular weight. The other is the effect of monomer arrangements in copolymer chain that when copolymers of styrene and methyl methacrylate with three different architectures but an equimolar composition are subjected to tlc, first the random copolymer, and later the alternating copolymer are developed, while the block copolymer remains on the starting line.

Second, the present article deals with a simple mechanism of the chromatographic separation and a possible interpretation of the above observations. A dyad model is introduced to elucidate them in terms of the difference in adsorption forces onto stationary phase which are associated with three types of dyads characteristic of a binary copolymer. On the basis of the dyad model a logical way, in which we deduced an idea that stereoisomeric polymers could be separated with respect to the steric isomerism, is given. The idea was, in fact, realized recently with isotactic and syndiotactic polymethyl methacrylate. Further application of tlc method for characterizing polymeric substances is discussed.

§ 1 Einleitung

Wenn man ein gegebenes Copolymerisat durch seine physikalische Eigenschaft charakterisieren will, dann ist die Heterogenität der chemischen Zusammensetzung ein wichtiger Faktor, außer den anderen Faktoren wie die durchschnittliche Zusammensetzung und das Molekulargewicht des Produktes. Die Kenntnis dieser Heterogenität ermöglicht uns, die Theorie der Copolymerisationskinetik experimentell zu prüfen. Man hat daher bis heute verschiedene experimentelle Methoden entwickelt, um die Zusammensetzungsheterogenität zu erhalten.

Die bisher bekannten Methoden sind:¹⁾ Die Fällungs- und Lösungsfraktionierung,²⁾ die Lichtzerstreuung in verdünnter Lösung,³⁾ die Dichtegradienten-Ultrazentrifugierung,⁴⁾ die kernmagnetische Resonanz⁵⁾ und die Ultrarotspektroskopie.⁶⁾ Jede dieser Methoden hat jedoch immer irgend einen Nachteil. Die erste Methode, d. h. die Fällungsfraktionierung, sollte sich prinzipiell am besten dazu eignen. Dabei muß aber leider in Betracht gezogen werden, daß bei der Fällung eines Copolymerisates zwei Effekte gleichzeitig auftreten, und zwar sind die Zusammensetzungs- und die Molekulargewichtsheterogenität. Ferner ist die für das

* 稲垣博 : Laboratory of Macromolecular Characterization, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto.

Experiment benötigte lange Zeit nachteilig. Durch die Lichtzerstreuung bestimmt man für die Zusammensetzungsheterogenität, ein Maß, in dem aber die Heterogenität mit der Molekulargewichtsverteilung gekoppelt erscheint. Außerdem handelt es sich dabei um das erste und zweite Moment der Verteilungsfunktion in bezug auf die Zusammensetzung, jedoch nicht um das gesamte Profil der Verteilungsfunktion. Andererseits scheint die Dichtegradienten-Ultrazentrifugierung wegen ihrer hohen Betriebskosten ungünstig zu sein. Die letzten beiden Methoden, nämlich KMR und UR, beziehen sich mehr auf die Sequenzlänge und ihre Verteilung längs einer Copolymerkette.^{5,6)} Wie man aus dieser Darstellung entnimmt, sind all diese bisher entwickelten Methoden nicht perfekt dafür geeignet, das gesamte Profil der chemischen Zusammensetzungsverteilung in experimentell einfacher Weise zu bestimmen.

Vor kurzem haben Matsuda, Kamiyama und der Verfasser eine Möglichkeit gefunden, die Zusammensetzungsheterogenität eines Copolymerproduktes mit Hilfe der Dünnschicht-Chromatographie (DSC) schnell und einfach bestimmen zu können.⁷⁾ Die Idee, daß wir uns DSC zur gegenwärtigen Aufgabe machten, stammt aus einigen kurzen Berichten von Langford und Vaughan,⁸⁾ die mit Hilfe der DSC ein Gemisch aus Homopolymeren mit unterschiedlichen Bestandteilen in Einzelkomponenten zu zerlegen versuchten. Auf diesen Mitteilungen fußend, haben wir zuerst untersucht, ob eine Reihe von Copolymeren aus Styrol (ST) und Methylacrylat (MA), welche unter niedrigeren Umsätzen hergestellt wurden und in ihren Zusammensetzungen verschieden waren, chromatographisch unterschieden werden kann. Es ist dann gelungen, sowohl Copolymere in bezug auf ihre Sequenzlänge als auch bei stereospezifischen Polymeren die sterischen Isomeren durch DSC zu unterscheiden.^{9,10)}

In diesem Artikel stellen wir zunächst kurz die bisher erhaltenen Meßergebnisse dar, ferner befassen uns damit, eine mögliche Erklärung über den Mechanismus der chromatographischen Trennung zu geben, um weitere Anwendungsmöglichkeiten der DSC in der makromolekularen Chemie vorschlagen zu können. Für diesen Zweck wird als einfachstes Modell von Copolymeren ein Diadenmodell eingeführt. Es wird gezeigt, daß das Modell die beobachtete Trennungstendenz einigermaßen richtig deutet.

§ 2 Bestimmung der Heterogenität der chemischen Zusammensetzung

Eine Reihe von ST/MA-Copolymeren, die unter niedrigen Umsätzen (<10%) durch radikalische Polymerisation mit Azobisisobuttersäuredinitril hergestellt wurden und verschiedene Zusammensetzungen besitzen,¹¹⁾ wurde zuerst verwendet, um festzustellen, ob eine chromatographische Unterscheidung dieser Copolymerisate bezüglich ihrer Zusammensetzung möglich ist.

Die DSC-Platten sind mit Silica-Gel hergestellt worden, deren Dicke ca. 0,25 mm betrug. Das Chromatogramm wurde mit 1%-iger methanolischer Jodlösung gefärbt. Sieben Fließmittel, *n*-Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aethylacetat, Methylacetat, Aceton und Acetonitril, wurden gemäß der sog. "eluotropen Regel"¹²⁾ für die Versuche ausgewählt.

Tab. 1 Molekulargewichtsabhängigkeit der R_f -Werte für fraktionierte Copolymerproben

Bez.	Mol-% ST	Molekulargew. $\times 10^{-4}$	R_f
statistische Copolymere aus ST und MA ^{a)}			
Sm 40-3	46,3	16,6	0,44
Sm 40-4	46,4	12,7	0,44
Sm 40-5	45,0	9,64	0,45
Sm 40-6	44,6	7,05	0,43
statistische Copolymere aus ST und MMA ^{b)}			
SMA 6-4		83,5	0,32
SMA 2-3	51,5 \pm 0,5	25,4	0,34
SMA 1-5		7,2	0,34

^{a)}Vgl. Literaturzitat (11)

^{b)}Azeotrope Copolymere, die von Tanaka in unserem Labor hergestellt wurden.

Bei der chromatographischen Entwicklung mit jedem der oben genannten Fließmittel wurde jedoch beobachtet, daß einige Copolymerproben immer auf dem Startpunkt verbleiben, während andere mit der Fließmittelfront wandern. Es ergab sich also, daß man dadurch keinen dazwischenliegenden R_f -Wert erhalten konnte. Deshalb wurden Versuche mit Gemischen von zwei Fließmitteln, Chloroform und Aethylacetat, unter Veränderung des Mischverhältnisses durchgeführt. Das Resultat war aber fast ähnlich dem mit Fließmitteln aus nur einer Komponente.

Eine effektive Trennung konnte nur durch ein Verfahren erzielt werden, das man Gradienten-Elution¹³⁾ nennt. Die Entwicklung wurde zuerst mit Chloroform (30 ml) begonnen, dann als die Fließmittelfront gerade 2 cm oberhalb des Startpunktes ankam, wurde Aethylacetat (5 ml) tropfenweise zugefügt, so daß das Fließmittel am Ende der Entwicklung 0,14 Volumenanteile Aethylacetat enthielt. Bei diesem Versuch wurde eine Differenzierung der Proben nach der Zusammensetzung erhalten. Es konnte damit gezeigt werden, daß die DSC Copolymere nach ihren chemischen Zusammensetzung aufzutrennen vermag.

Das Gradienten-Elutionsverfahren wurde dann auf einige Fraktionen von statistischen ST/MA- bzw. ST/MMA-Copolymeren, welche unterschiedliche Molekulargewichte aber fast die gleiche Zusammensetzung besaßen. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, besteht bei den Versuchen keine Molekulargewichtsabhängigkeit des R_f -Wertes. Aufgrund dieses Resultates kann man schließen, daß bei der DSC die Entwicklung fast unabhängig vom Molekulargewicht, also nur bezüglich der Zusammensetzung der Copolymerisate erfolgt, wenn eine spezifische Entwicklungsbedingung sorgfältig gewählt wird. Und zwar müssen die chemischen Eigenschaften, welche für die Adsorptions- und Desorptionsprozesse auf Silica-Oberfläche verantwortlich sind, durch kürzere Kettensegmente und nicht durch das Gesamtmolekül bestimmt werden. Zu diesem Problem werden wir später noch einmal zurückkommen (siehe § 4).

Der letzte Versuch bestand darin, ein ST/MA-Copolymeres, das bis einem

hohen Umsatz (97,8 Mol-%) polymerisiert wurde, in einem Chromatogramm zu entwickeln. Ein Gemisch von 30 ml aus Methylacetat und Tetrachlorkohlenstoff (1:5 im Volumenverhältnis) wurde als Anfangsfließmittel verwendet, so daß die Zusammensetzung des Fließmittels am Schluß der Entwicklung ein Verhältnis 7:5 erreichte.

Das Chromatogramm für diese Probe war nicht fleckenförmig, wie bei den auf niedrigen Umsätzen hergestellten Proben, sondern es bestand aus einem Band, das sich vom Startpunkt in Richtung der Fließmittelfront erstreckte, wie es in Abb. 1 gezeigt ist. Durch Photographieren dieses Chromatogramms konnte man die Intensität der Braunfärbung des Bandes zum Schwärzungsgrad des Photofilms in Verbindung bringen. Aus der Beziehung zwischen dem Schwärzungsgrad und der Entfernung vom Startpunkt (dem R_f -Wert) ließ sich nun die chemische Zusammensetzungsverteilung des Copolymerisates ermitteln.⁷⁾

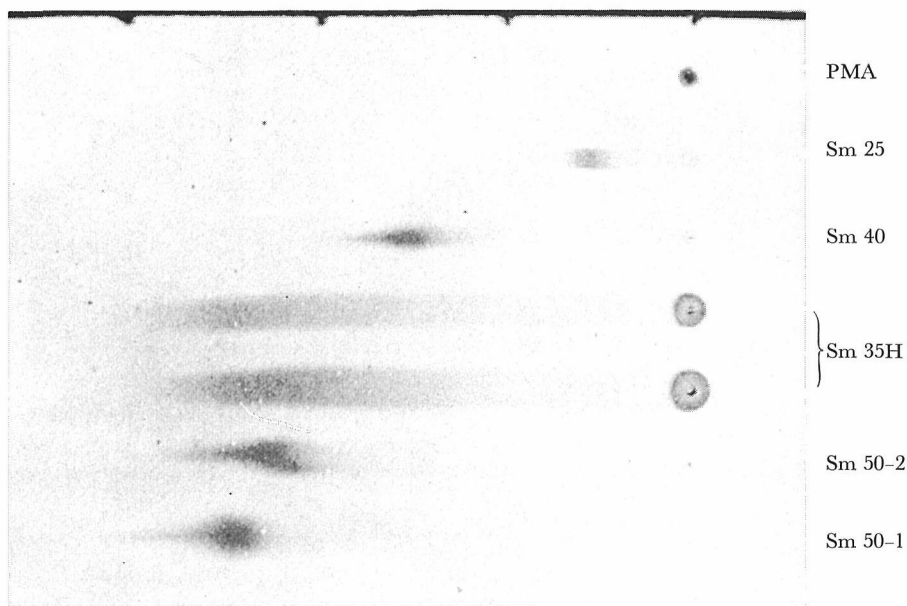


Abb. 1 Chromatogramm erhalten zur Bestimmung der Zusammensetzungsverteilung mit einem statistischen ST/MA-Copolymerisat (Sm35H), das bis zum Umsatzgrad von 97,8 Mol-% ST polymerisiert gewonnen wurde. Für die Einzelheiten der Proben, vgl. Tab. 2.

Andererseits wurde die theoretische Zusammensetzungsverteilung, die den Copolymerisationsparametern r_1 und r_2 für dieses Comonomersystem und dem Umsatzgrad entspricht, aufgrund der bekannten Gleichung von Lewis, Mayo, Wall usw.¹⁴⁾ und der Gleichung von Skeist¹⁵⁾ ausgerechnet. Durch Vergleich dieser beiden Verteilungsfunktionen haben wir festgestellt, daß die DSC zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzungsverteilung eines Copolymerproduktes ohne Einfluß der Polydispersität im Molekulargewicht gut anwendbar sein kann.⁷⁾

§ 3 Effekt der Sequenzlänge in Copolymerkette auf die Trennung

Zur Untersuchung dieses Effektes gelangten Blockcopolymerer sowie statistische und alternierende Copolymerer, die aus ST und Methylmethacrylat (MMA) bestehen, da durch unterschiedliche Polymerisierungsmethoden die Copolymerisate mit unterschiedlichen Sequenzlängen aber gleicher molarer Zusammensetzung erhalten werden können. Das Blockcopolymerer bzw. statistische Copolymerer wurde durch anionische bzw. radikalische Polymerisation hergestellt,^{16,17)} während das alternierende Copolymerer durch eine von Hirooka *et al.* erarbeiteten Methode¹⁸⁾ gewonnen wurde.¹⁹⁾

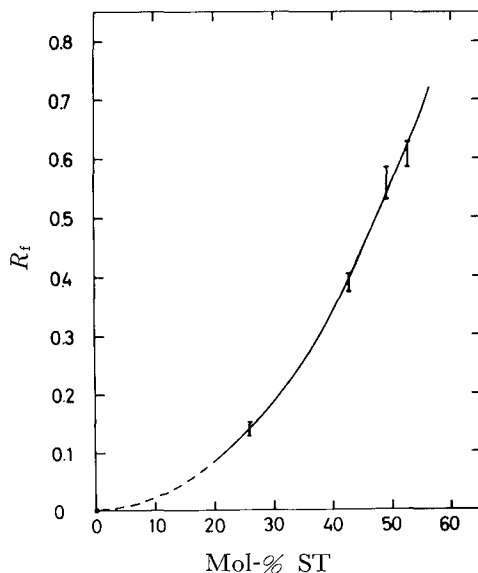


Abb. 2 Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf R_f -Wert beobachtet mit statistischen ST/MA-Copolymerisaten.⁷⁾

Die Erarbeitung der Entwicklungsbedingung für diese Proben (Abb. 2) sei kurz skizziert. Zunächst zeigt Abb. 2 die für die statistische ST/MA-Copolymerer erhaltene Beziehung zwischen R_f und dem ST-Gehalt⁷⁾. Man erkennt, daß die R_f -Werte mit steigendem ST-Gehalt steil ansteigen. Deshalb führten wir eine Vorprüfung mit statistischen Copolymeren, welche 71,2 bzw. 49,1 Mol-% ST enthielten, und mit Blockcopolymeren mit 85,1, 73,2 bzw. 49,6 Mol-% ST aus. Die Entwicklung wurde mit Chloroform (30 ml) begonnen, bis die Fließmittelfront 2 cm oberhalb des Startpunktes war, dann wurde Essigester (15 ml) tropfenweise mit konstanter Geschwindigkeit zugefügt, so daß die Zusammensetzung am Schluß der Entwicklung einem Volumenbruch 0,33 des Essigesters entsprach. Das Chromatogramm zeigte, daß das Blockcopolymerer fast am Startpunkt verblieb, während das statistische Copolymerer unter der hier gegebenen Bedingung gut wanderte. Durch diesen Versuch ist festzustellen, daß das Blockcopolymerer auf stationäre Phase (Silica) fester adsorbiert ist als das statistische, vorausgesetzt, daß die beide Copolymerer die

gleiche Zusammensetzung haben.

Eine effektive Unterscheidung zwischen dem alternierenden Copolymeren (selbstverständlich mit ca. 50 Mol-% ST) und dem statistischen Copolymeren mit demselben Styrolgehalt konnte dadurch erreicht werden, daß man ein Gemisch aus Chloroform (25 ml) und Essigester (5 ml) als Anfangsfließmittel benützt und nachträglich Essigester (6,5ml) zufügt. Auf diese Weise haben wir drei Proben der statistischen Copolymeren, deren Zusammensetzung im Bereich von 71 bis 30 Mol-% ST liegt, und das alternierende Copolymer zusammen mit dem Blockcopolymeren mit 49,6 Mol-% ST entwickelt; Abb. 3 zeigt das Chromatogramm. Man kann daraus ersehen, daß der R_f -Wert des alternierenden Copolymeren deutlich niedriger ist als der des

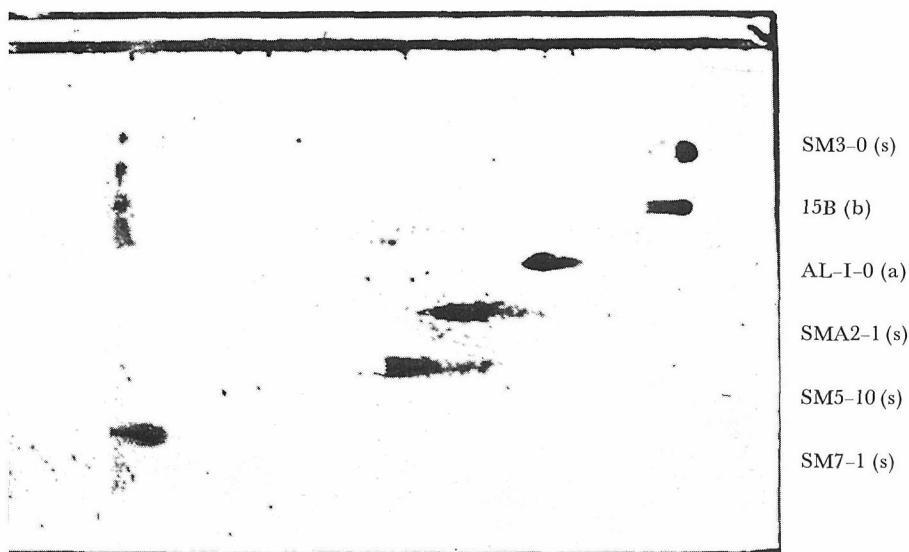


Abb. 3 Chromatogramm erhalten zur Untersuchung des Effektes der Sequenzlänge mit ST/MMA-Copolymeren mit verschiedenen Anordnungen der Grundbausteine an Copolymerkette. Die Bez. (s) bzw. (b) bzw. (a) bedeutet statistisches bzw. Block- bzw. alternierendes Copolymeres. Für die weiteren Einzelheiten der Proben, vgl. Tab. 2.

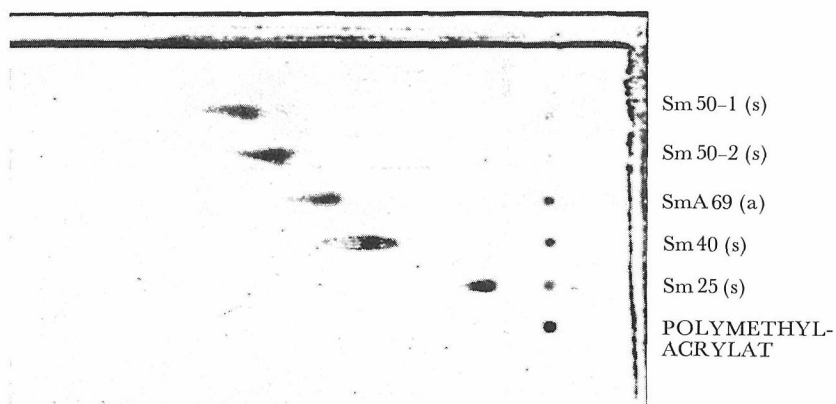


Abb. 4 Chromatogramm erhalten zu derselben Untersuchung wie in Abb. 3 aber mit ST/MA-Copolymeren. Für die Einzelheiten, vgl. Tab. 2.

Tab. 2 Einfluß der Sequenzlänge von Copolymeren auf R_f -Werte

Bez.	Struktur	Mol-% ST	R_f
statistische Copolymere aus ST und MMA ^{a)}			
SM 7-1	} statistisch	71,2	> 0,90
SM 5-10		56,1	0,52
SMA 2-1 ^{b)}		49,1	0,38
AL-I-0	alternierend	49,5	0,25
15 B	Block	49,6	0
SM 3-0	statistisch	29,6	0
Copolymere aus ST und MA ^{c)}			
Sm 50-1	} statistisch	52,7	0,70
Sm 50-2		48,9	0,63
SmA 69	alternierend	50,0	0,50
Sm 40	} statistisch	42,5	0,43
Sm 25		25,8	0,15
PMA	Homopolymere	0	0

^{a)}Vgl. Literaturzitat (17,19)

^{b)}Azotropes Copolymeres

^{c)}Vgl. Literaturzitat (11,18)

statistischen Copolymeren mit demselben ST-Gehalt.⁹⁾

Um dieses Resultat weiter zu ergänzen und auch nachzuprüfen, wurde die Entwicklung der ST/MA-Copolymeren, deren Herstellung in einer vorhergegangenen Arbeit¹¹⁾ dargestellt worden ist, mit einem Gemisch aus Tetrachlorkohlenstoff (25 ml) und Essigsäuremethylester (5 ml) begonnen, dann wurde das letzte Lösungsmittel (30 ml) hinzugefügt. In diesem Falle wies das alternierende Copolymeres wieder einen kleineren R_f -Wert auf, als das statistische Copolymeres mit demselben ST-Gehalt, wie in Abb. 4 angezeigt ist. Tab. 2 stellt die R_f -Werte zusammen.⁹⁾ Diese experimentellen Ergebnisse erlauben den Schluß, daß das statistische Copolymeres den größten R_f -Wert aufweist, es folgt dann das alternierende, während das Blockcopolymeres am Start verbleibt, d.h. in allgemeinen ist das chromatographische Verhalten von Copolymeren von der Anordnung der Grundbausteine in der Copolymerkette abhängig.

§ 4 Wechselwirkung zwischen Makromolekül und stationärer Phase

In unserer ersten Mitteilung über die DSC⁷⁾ haben wir den Trennungsmechanismus qualitativ diskutiert. Dabei sind drei Typen der Wechselwirkung, und zwar die zwischen Makromolekül und Silica, Makromolekül und Lösungsmittelmolekül sowie diejenige zwischen Lösungsmittelmolekül und Silica, in Betracht gezogen worden, und von diesen ist die Wechselwirkung zwischen Makromolekül und Silica auf Grund der über die Lösungseigenschaft von ST/MMA-Copolymeren bekannten Meßerge-

bnisse^{17,20,21} als entscheidender Faktor für die Trennung angenommen worden, soweit Copolymere betrachtet wurden. Diese Folgerung wird auch durch eine neue Publikation von Burns und Carpenter über die Adsorptionseigenschaften von Polystyrol²² gestützt. Dazu muß erwähnt werden, daß gute Lösungsmittel für ein gegebenes Polymeres kein Fließmittel dafür sein können.^{7,10}

Andererseits haben wir gefunden, daß der R_f -Wert mit zunehmendem ST-Gehalt steil ansteigt, wie es in Abb. 2 gezeigt ist. Dies weist darauf hin, daß bei polarer Adsorption,²³ wie sie den vorliegenden Fall trifft, die Adsorptionskräfte zwischen Makromolekül und Silica durch den Einbau eines isolierten Styrolmoleküls in die Copolymerkette vermindert werden. Wenn man nun zusätzlich die Beobachtung, daß die chromatographische Trennung durch die Anordnung der Grundbausteine in Copolymerkette, d.h. die Sequenzlänge, ebenfalls beeinflusst wird, in Erwähnung zieht, dann folgt daraus, daß sich die bis jetzt erhaltenen Meßergebnisse durch die chemische Struktur eines lokalisierten Bauteils der Copolymerkette, den man vielleicht *Segment* nennen darf, deuten lassen (vgl. Abb. 5). Diese Ueberlegung steht nicht im Widerspruch mit der Beobachtung, daß der R_f -Wert dann fast nicht vom Polymermolekulargewicht abhängt, wenn das Molekulargewicht eine bestimmte Schwelle ($>ca. 10^4$) überschreitet.

MAKROMOLEKUEL

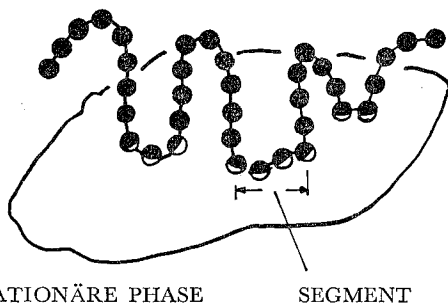


Abb. 5 Schematische Darstellung der Adsorption des Makromoleküls auf stationärer Phase

Durch die oben genannten Ueberlegungen sind wir zu zwei wichtigen Folgerungen gekommen: (1) die Wechselwirkung zwischen Makromolekül und Silica ist vorwiegend für die chromatographische Trennung verantwortlich, und (2) bei der Adsorption und Desorption der Makromoleküle auf Silica spielt der chemische Zustand des *Segmentes* der Copolymerkette die dominierende Rolle, d.h. die Adsorptionskraft des *Segmentes* ist in erster Linie für die chromatographische Trennung verantwortlich. Als erste Näherung werden wir also drei Diaden S-S, S-M und M-M einführen, um den Trennungsmechanismus zu deuten. Hierbei bedeutet S bzw. M die ST- bzw. MMA-(oder MA-) Einheiten.

§ 5 Eine mögliche Erklärung über den Trennungsmechanismus

Die wichtigste Frage, die wir hier stellen wollen, besteht darin, weshalb das alternierende Copolymere den kleineren R_f -Wert aufweist als das statistische Copoly-

mere mit dem gleichen ST-Gehalt. Der Einführung der drei Diaden entsprechend definiert man die Wahrscheinlichkeit P , mit der eine Diade in einer statistischen Copolymerkette gefunden wird, und die zu jeder Diade gehörende Adsorptionskraft F . Man kann nun annehmen, daß die gesamte Adsorptionskraft für ein gegebenes Copolymeres durch

$$F = P_{SS}F_{SS} + P_{SM}F_{SM} + P_{MM}F_{MM} \quad (1)$$

charakterisiert wird (ANNAHME 1), ferner daß zwei gegebene Copolymeres dann denselben R_f -Wert aufweisen, wenn die F -Werte für die beiden Copolymeren gleich sind und umgekehrt (ANNAHME 2). Hierbei kann F_{SS} gleich null gesetzt werden; denn das ST-Homopolymere wanderte unter den hier aufgenommenen Entwicklungsbedingungen immer mit der Fließmittelfront. Also nähert man Gl. (1) durch

$$F \approx P_{SM}F_{SM} + P_{MM}F_{MM} \quad (2)$$

Die Größen P können auf Grund der bekannten Copolymerisationskinetik^{14,24} dann einfach berechnet werden, wenn die Copolymerisationsparameter des betreffenden Comonomersystems und die Zusammensetzung des Copolymerisates bekannt sind. Zur Bestimmung von F gehen wir davon aus, daß nach Tab. 2 in §3 das alternierende Copolymeres und das statistische Copolymeres mit 44,0 Mol-% ST denselben R_f -Wert (0,25) aufweisen. Auf ANNAHME 2 fußend, kann man also die Adsorptionskraft des alternierenden Copolymeren mit der des statistischen Copolymeren mit 44,0 Mol-% ST gleichsetzen. Dies bedeutet, daß man Gl.(2) in die Form

$$1.000 F_{SM} = 0.650 F_{SM} + 0.235 F_{MM}$$

(alternierend) (statistisch)

also

$$F_{MM} = 1.49 F_{SM} \quad (3)$$

bringen kann. Bei der Berechnung von P verwendeten wir $r_1=0,52$ und $r_2=0,46$ für das ST/MMA-System.²⁵

Die Beziehung (3) ermöglicht es, die gesamten Adsorptionskräfte des statistischen bzw. des Block- bzw. alternierenden Copolymeren mit jeweils 50 Mol-% ST durch F_{SM} auszudrücken. Das folgt also, daß sie

$$\begin{aligned} F(\text{statistisch}) &= 0.672 F_{SM} + 0.164 F_{MM} = 0.916 F_{SM} \\ F(\text{alternierend}) &= 1.000 F_{SM} + 0 = 1.000 F_{SM} \\ F(\text{Block}) &= 0 + 1.000 F_{MM} = 1.490 F_{SM} \end{aligned} \quad (4)$$

sind.

Bei dieser Ableitung haben wir angenommen, daß für das Blockcopolymeres die nur aus MMA bestehenden Blöcke für die Adsorption verantwortlich sein sollten. Neuerdings untersuchte Thies das Adsorptionsverhalten von Gemischen aus Polystyrol und Polymethylmethacrylat auf Interfläche zwischen Silica und Flüssigkeit und beobachtete, daß Polymethylmethacrylatmoleküle vorher vorhandene Polystyrolmoleküle schnell und völlig aus Silica-Oberfläche ersetzen.²⁶ Wenn solche Platzwechsellvorgänge bei Blockcopolymeren auftreten, dann sollte die oben gemachte Annahme richtig sein.

Aus Gl.(4) kann man schließen, daß das angenommene Diadenmodell die hier beobachtete Trennungstendenz einigermaßen zufriedenstellend deutet. Für die

ST/MA-Copolymeren erhält man dasselbe Berechnungsergebnis, falls man $r_1 = 0,75$ und $r_2 = 0,20$ für dieses Comonomersystem²⁷⁾ annimmt. Man muß jedoch bedenken, daß das Diadenmodell nur eine der angemessenen Interpretationsmöglichkeiten ist. Um die Erscheinung vollständig zu erfassen, muß man thermodynamische Faktoren, die sich auf die Adsorption und Desorption von Makromolekülen beziehen, in Betracht ziehen.

§ 6 Weitere Anwendungsmöglichkeiten der DSC

Das Ergebnis, daß der Effekt der Sequenzlänge auf die chromatographische Unterscheidung durch die Einführung des Diadenmodells einigermaßen erklärt werden konnte, weist darauf hin, daß sich der chemische Aufbau lokalisierter Bauteile der Copolymerkette, d.h. des *Segmentes*, eng mit den Adsorptions- und Desorptionsprozessen zusammenhängt. Dies scheint, mit dem von Rowland *et al.* vorgeschlagenen Adsorptionsmodell²⁸⁾ vereinbar zu sein, nach dem die auf die Interfläche adsorbierten Makromoleküle schlingen- oder knäuelartige Konfiguration annehmen, wobei nur ein kleiner Bruchteil der ganzen *Segmente*, die zu einer Kette gehören, an die Interfläche befestigt vorhanden ist.

Dieser Adsorptionszustand der Makromoleküle erlaubt uns, die Möglichkeit vorauszusagen, daß stereospezifische Polymere, die man noch allgemeiner sterische Copolymere nennen kann, durch die DSC nach ihrer sterischen Isomerie unterschieden werden könnten. In der Tat hat von Miyamoto in unserem Laboratorium vor kurzem gelungen, ein (1:2)-Gemisch aus isotaktischem und syndiotaktischem Polymethylmethacrylat in Einzelkomponenten mit Hilfe der DSC zu zerlegen.¹⁰⁾

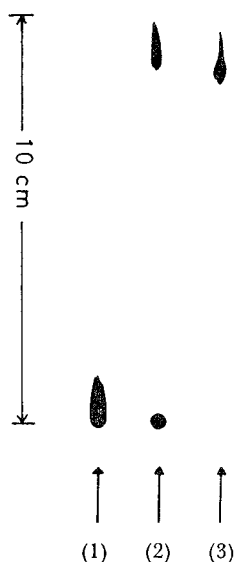


Abb. 6. Chromatographische Trennung eines (1:2)-Gemisches aus isotaktischem und syndiotaktischem Polymethylmethacrylat (2) mit Essigester als Elutionsmittel. Der Fleck (1) bzw. (3) beruht auf der isotaktischen bzw. syndiotaktischen Einzelkomponente.

Tab. 3 Anwendbarkeiten der DSC auf die makromolekulare Chemie

	Trennung von	nach dem Unterschied
I	chemischen Copolymeren, z. B. ST-MA, ST-MMA.	der chemischen Zusammensetzung ^{a)} der Anordnung der Grundbausteine ^{a)} (der Sequenzlänge) des Pfropfungsgrades
II	sterischen Copolymeren. z.B. PMMA	der sterischen Isomerie ^{a, b)} der Stereoregularität (Taktizität)
	Die Trennung findet ohne Einfluß der Polydispersität im Molekulargewicht statt.	
III	Homopolymeren z.B. PST	des Molekulargewichtes ^{a)} der Struktur-Isomerie ^{b)}

^{a)} Bereits verwirklichte Anwendbarkeiten

^{b)} Für die Definition dieses Ausdruckes, vgl. „The Stereochemistry of Macromolecules“ Bd. 3, S. 76, herausgegeben von A. D. Ketley, Marcel Dekker Inc., New York, 1968.

Das Chromatogramm zeigt, daß unter anpassenden Entwicklungsbedingungen das isotaktische Polymere am Startpunkt verbleibt, während das syndiotaktische zu einer Höhe wandert (siehe Abb. 6). Bei der Erklärung dieses Meßergebnisses muß man allerdings den feinen Unterschied der Löslichkeit der beiden Polymeren in Betracht ziehen. Wir glauben jedoch, daß die sterische Anordnung der Carbonylgruppen, die gerade zu einem an Interfläche befestigten *Segment* gehören, bei den Adsorptions- und Desorptionsprozessen die wichtige Rolle spielt. Nun hoffen wir, daß nach dieser Arbeitshypothese noch verschiedene weitere Anwendbarkeiten der DSC herausgefunden werden.

Eine ganz andere Anwendungsmöglichkeit der DSC ist neuerdings von Kamiyama gefunden worden. Diese besteht in der quantitativen Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Homopolymeren durch DSC. Das Experiment wurde zuerst mit monodispersen Polystyrolproben verschiedenen Molekulargewichts unter einer spezifischen Entwicklungsbedingung durchgeführt. Bei der Auswahl der Fließmittel sind die Löslichkeit des Polymeren und die Polarität des Fließmittels in Betracht gezogen worden; dies unterscheidet sich von den Fällen für die Unterscheidung von Copolymeren. Hierbei entspricht die Löslichkeit bzw. die Polarität der Wechselwirkung zwischen Makromolekül und Lösungsmittelmolekül bzw. zwischen Lösungsmittelmolekül und Silica.

Aus dem erhaltenen Chromatogramm wurde ersehen, daß der R_t -Wert mit dem Logarithmus des fallenden Molekulargewichtes fast linear zunahm. Im Augenblick ist noch keine einwandfreie Interpretation dieses Befundes möglich, wir glauben aber, daß diese Trennung ähnlich der Baker-William'schen Fraktionierung²⁹⁾ verlaufen ist. Selbstverständlich macht sich dabei die Wechselwirkung zwischen

Makromolekül und Silica (stationärer Phase) auf die Trennung im Sinne einer Verbesserung der Trennschärfe bemerkbar.

§ 7 Schluß

Als wir damit begannen, eindeutige und genaue experimentelle Daten zum Erfassen des thermodynamischen und hydrodynamischen Verhaltens von Copolymeren in Lösung zu erhalten, geschah dies mit der Absicht und Hoffnung, sowohl die Uneinheitlichkeit der Zusammensetzung als auch die Sequenzlängenverteilung von zu untersuchenden Copolymeren durch ein einfaches zuverlässiges Analysenverfahren zu bestimmen. Heute darf ohne Uebertreibung festgestellt werden, daß unsere Bemühungen nicht umsonst waren. Gleichzeitig muß betont werden, daß ohne die hohe Forschungsaktivität dieses Laboratoriums zur Herstellung und Charakterisierung der verschiedenen Copolymeren, die bei der vorliegenden Untersuchung verwendet wurden, die hier mitgeteilte Arbeit nicht so erfolgreich gewesen wäre. Dem Verfasser ist es also seine frohe Pflicht, vor allem Herrn Dr. T. Kotaka und seiner Gruppe, die sich mit dem Lösungszustand von Copolymeren beschäftigt, für hilfreiche Zusammenarbeit und wertvolle Hinweise bestens zu danken. Herrn Dr. W. Wunderlich, Röhm & Haas GmbH, Darmstadt, dankt der Verfasser für seine sprachliche Hilfe.

LITERATURZITAT

- (1) H. -J. Cantow, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **70**, 257 (1966).
- (2) O. Fuchs, *Ebenda*, **70**, 267 (1966).
- (3) W. H. Stockmayer, L. D. Moore, Jr., M. Fixman und B. N. Epstein, *J. Polymer Sci.*, **16**, 517 (1955); W. Bushuk und H. Benoit, *Can. J. Chem.*, **36**, 1616 (1958).
- (4) J. J. Hermans und H. Ende, im „*Newer Methods of Polymer Characterization*“ herausgeg. von B. Ke, Interscience Publishers, New York, 1964.
- (5) Y. Yamashita, private Mitteilung
- (6) F. Kamiyama, H. Matsuda und H. Inagaki, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4153 (1967).
- (7) H. Inagaki, H. Matsuda und F. Kamiyama, *Macromolecules*, **1**, 520 (1969).
- (8) W. J. Langford und D. J. Vaughan, *Nature*, **184**, 116 (1959); *J. Chromatog.*, **2**, 564 (1959).
- (9) F. Kamiyama, H. Matsuda und H. Inagaki, *Makromol. Chem.*, **125**, 286 (1969).
- (10) H. Inagaki, T. Miyamoto und F. Kamiyama, *Polymer Letters*, **7**, 329 (1969).
- (11) H. Matsuda, K. Yamano und H. Inagaki, *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **7**, 609 (1969).
- (12) Siehe z. B., E. Stahl „*Dünnschicht-Chromatographie*“ 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967.
- (13) Siehe z. B., S. M. Rybicka, *Chem. Ind. (London)*, 308 (1962).
- (14) F. M. Lewis und F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1596 (1944); F. T. Wall, *Ebenda*, **66**, 2050; I. Sakurada, im „*Kohjugohanno*“, Kobunshi Kagaku Kyokai. Kyoto, 1944; T. Alfrey und G. Goldfinger, *J. Chem. Phys.*, **12**, 205 (1944).
- (15) I. Skeist, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1781 (1946).
- (16) H. Ohnuma, T. Kotaka und H. Inagaki, *Polymer (London)*, im Druck.
- (17) T. Kotaka, Y. Murakami und H. Inagaki, *J. Phys. Chem.*, **72**, 928 (1968).
- (18) M. Hirooka, H. Yabuuchi, J. Iseki und Y. Nakai, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **6**, 1381 (1968).
- (19) Y. Murakami, Dissertation, Faculty of Engineering, Kyoto University, 1968.
- (20) H. Inagaki und Y. Murakami, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **45**, 132 (1967).
- (21) T. Kotaka, H. Ohnuma und H. Inagaki, *Ebenda*, **46**, 107 (1968); *Polymer (London)*, im Druck.
- (22) H. Burns, Jr. und D. K. Carpenter, *Macromolecules*, **1**, 384 (1968).

- (23) Siehe z. B., F. A. Matsen, A. C. Makrides und N. Hackerman, *J. Phys. Chem.* **58**, 1800 (1954); H. T. Dintenfasse, *Chem. Ind.* (London), 560 (1957).
- (24) Siehe z. B., "Copolymerization" herausgeg. von G. H. Ham, Interscience Publishers, New York, 1964.
- (25) F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, und F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1519 (1948).
- (26) C. Thies, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3783 (1966).
- (27) T. Alfrey, Jr., E. Merz und H. Mark, *J. Polymer Sci.*, **1**, 37 (1946).
- (28) Siehe z. B., F. Rowland, R. Bulas, E. Rothstein und F. R. Eirich, *Ind. Eng. Chem.*, **57**, No.9, 46 (1965)
- (29) C. A. Baker und R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 2352 (1956).