

## Frakčné rozpúšťanie polymérov (I) Frakcionácia polyvinylchloridu

L. LAPČÍK, V. KELLÖ

*Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

Vypracovala sa metóda pulzačného frakčného rozpúšťania polymérov s teplotným gradientom v stĺpci. Touto metódou sa frakcioval polyvinylchlorid domácej a zahraničnej produkcie. Výsledky frakcionácie sa spracovali pomocou funkcie L. H. Tunga.

Vývoj frakcionačných metód prebieha v súčasnosti dvoma smermi. Vypracúvajú sa jednak rýchle orientačné metódy, ktoré slúžia na prípravu dostatočne veľkých frakcií vhodných pre ďalšie štúdium, jednak sa vyvíjajú metódy, ktoré majú poskytnúť presný obraz o skúmanej skutočnosti. Cieľom je metóda frakčného rozdeľovania, dostatočne rýchla, poskytujúca frakcie s úzkym rozsahom molekulových váh a v dostatočnom množstve. V snahe nahradiť zdĺhavé frakčné zrážanie vývoj v poslednom desaťročí pokračoval predovšetkým smerom zrážacej chromatografie s teplotným gradientom a gélovej permeačnej chromatografie.

Frakcionáciu kontinuítnym, resp. diskontinuítnym rozpúšťaním opisuje celý rad autorov. Pôvodnú metódu kontinuítného frakčného rozpúšťania [1, 2], pri ktorej sa polymérny film vytvorený na inertnom nosiči extrahuje rozpúšťadlom pri postupne vyššej teplote, upravili P. S. Francis, R. C. Cook a J. H. Elliot [3]. Polymér vyzrážaný na nosiči extrahovali uvedení autori pri konštantnej teplote zmesou rozpúšťadlo—zrážadlo s postupne rastúcim obsahom rozpúšťadla. Bakerova—Williamsova metóda [4] zrážacej chromatografie s teplotným gradientom zahrnuje predchádzajúce metódy extrakčnej stĺpcovej frakcionácie na tomto princípe: Stĺpec inertného nosiča (obvykle sklenej balotiny) je v hornej časti pokrytý nefrakciovaným polymérom. Stĺpcom preteká zmes rozpúšťadlo—zrážadlo s postupne rastúcim obsahom rozpúšťadla. Pozdĺž stĺpca sa udržuje teplotný gradient, a to tak, že smerom dolu teplota klesá.

Zaujímavá je jednoduchá a spoľahlivá úprava J. Poláčka [5, 6]. Rovnaký výsledok, aký sa dosiahne teplotným spádom v stĺpci, získa sa striedavou teplotou celého stĺpca na nízku a vyššiu teplotu. Rozdeľovaciu účinnosť pri tejto metóde možno meniť teplotným rozdielom a rýchlosťou striedania cyklov.

Štúdiom frakcionácie polyvinylchloridu (PVC) sa zaoberali mnohí autori. Napríklad H. Staudinger a M. Haberle [7] aplikovali na rozdeľovanie PVC frakčné rozpúšťanie s použitím roztokov vody v tetrahydrofuráne.

G. M. Guzmán a J. M. Fatou [8] použili ako extrakčné činidlo roztoky metylalkoholu v cyklohexanóne.

Vhodnou analytickou metódou na stanovenie tvaru distribučnej funkcie v malých množstvách vzoriek je turbidimetrická titrácia. A. Oth a V. Desreux [9] takto titrovali cyklohexanónový roztok PVC zmesou *n*-heptán—chlorid uhličitý. J. Krašovec, J. Vene a A. Peterlin [10] turbidimetricky určovali distribučnú krivku nefrakcionovaného PVC titráciou cyklohexanónového roztoku polyméru so zmesou ľahkého benzínu a  $\text{CCl}_4$ . J. Hengstenberg [11] ako zrážadlo použil metylalkohol.

Na rozdeľovanie polymérov podľa molekulových váh sa doteraz najčastejšie používa metóda frakčného zrážania. Je jednoduchá a dáva výsledky s dobrou reprodukovateľnosťou. Jej nevýhodou je však zdĺhavosť a nerovnaká homogenita jednotlivých frakcií. P. Doty, H. Wagner a S. Singer [12] zrážali cyklohexanónový roztok PVC zmesou *n*-butylalkohol—cyklohexanón. L. de Brouckere, E. Bidayne a A. van der Heyden [13] použili osvedčenú dvojicu cyklohexanón—metylalkohol. N. V. Michajlov a S. G. Zelikman [14] použili ako rozpúšťadlo zmes chlórbenzén—cyklohexán—acetón a ako zrážadlo metylalkohol. H. Batzer a A. Nisch [15] zrážali tetrahydrofuránový roztok PVC vodou pri 50 °C. Rovnaký systém a metódu použili G. Talamini, G. Pezzin a G. Vidotto [16, 17] na štúdium vplyvu stupňa konverzie monoméru, ako aj podmienok polymerizácie na distribúciu PVC podľa molekulej váhy.

Z elučných metód použili M. A. Crook a F. S. Walker [18] ako prvú metódu Bakerovu a Williamsovú na rozdeľovanie PVC. Frakčné rozpúšťanie systémom cyklohexanol—etylénglykol z filmu PVC pri konštantnej teplote uskutočnili G. Garbuglio, A. Mula a L. Chinellato [19].

Cieľom tejto práce bolo vypracovať modifikáciu Bakerovej—Williamsovej metódy frakcionácie polymérov, ktorá pri zachovaní všetkých predností potrebovala by na rozdeľovanie podstatne kratší čas a poskytovala by väčšie množstvá frakcií.

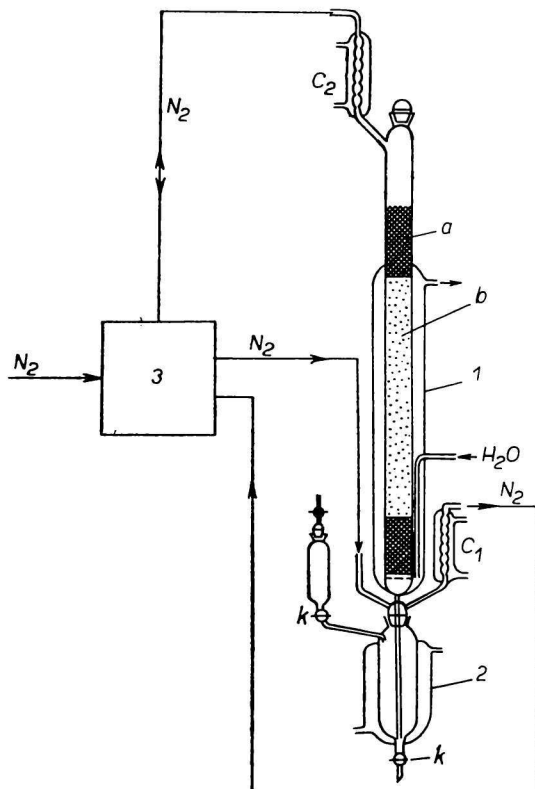
## Experimentálna časť

### *Opis zariadenia*

Zariadenie na pulzačné frakčné rozpúšťanie s teplotným gradientom pozostáva z oddeľovacej kolóny, z nádobky na teplotu elučnej zmesi a z regulačného systému (obr. 1).

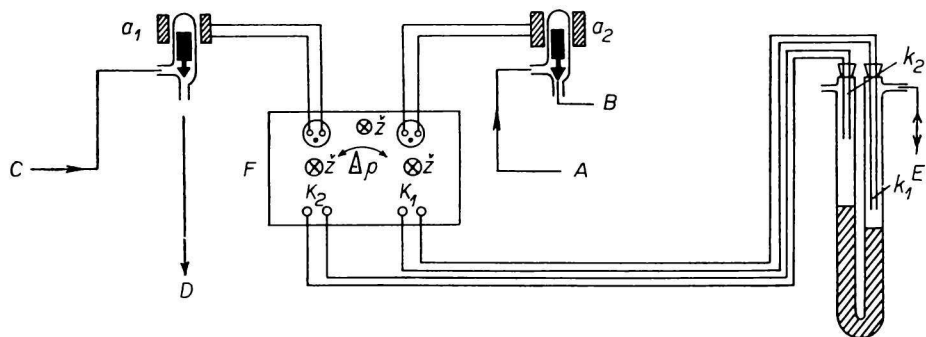
Oddeľovacia kolóna je zhotovená zo sklenej trubice o vnútornom priereze 3,5 cm a je sčasti opatrená temperačným plášťom. Dĺžka kolóny je 80 cm, dĺžka temperovanej časti 60 cm.

Regulačný systém (obr. 2) pozostáva z manometrickej trubice s vlhkým acetónom, z dvoch párov nastaviteľných kontaktov, z dvojice jednocestných solenoidových ventilov a z upraveného dvojžimného elektrónkového relé s počítačom telefónnych hovorov.



Obr. 1. Zariadenie na pulzačné frakčné rozpúšťanie.

1. rozdeľovacia kolóna; 2. teplotná nádobka na eluent; 3. regulačný systém; *a* — stĺpec čistej balotiny; *b* — balotina s polymérnym filmom; *c*<sub>1</sub>, *c*<sub>2</sub> — chladiče; *k* — kohúty na pripúšťanie a odobranie eluenta.



Obr. 2. Regulačný systém.

*a*<sub>1</sub>, *a*<sub>2</sub> — solenoidové ventily; *k*<sub>1</sub>, *k*<sub>2</sub> — spínacie kontakty; *ž* — tlejivky; *P* — potenciometer; *A* — dusík z manostatu; *B* — dusík do teplotnej nádobky; *C* — dusík z teplotnej nádobky; *D* — odpúšťanie dusíka do atmosféry; *E* — dusík z rozdeľovacej kolóny; *F* — relé.

Do temperačnej nádoby sa pridá elučná zmes o východiskovom zložení. Po zapojení relé do siete sa otvorí ventil  $a_2$ , ktorým dusík z bomby cez manostat prúdi do temperačnej nádoby. Z nej je dusíkom elučná zmes vytlačaná do oddeľovacej kolóny. Ventil  $a_1$  je uzatvorený. Z kolóny sa eluentom postupne vytlačá rovnaký objem dusíka, ktorý sa pred začiatkom rozdeľovania (najmenej jednu hodinu) prepúšťa cez kolónu, aby sa rozdeľovací priestor zbavil vzdušného kyslíka. Dusík z kolóny sa vedie do pravého ramena manometrickej trubice, v dôsledku čoho hladina kvapaliny v ľavom ramene stúpa. Keď hladina manometrickej kvapaliny spojí kontakty  $k_2$ , relé uzatvorí ventil  $a_2$  a otvorí ventil  $a_1$ . Kontakty  $k_2$  sú nastavené tak, aby sa prepnutie ventilov dosiahlo v okamihu, keď hladina eluenta v kolóne dosiahne vrchol stĺpca. Eluent preteká potom smerom dole vlastným hydrostatickým tlakom zmenšeným o pretlak v temperačnej nádobke, ktorý sa dosiahne hydraulickým uzáverom s meniteľným hydrostatickým odporom, zaradeným za ventil  $a_1$ . Týmto sa súčasne dosiahne aj oddelenie temperačnej nádoby od okolitej atmosféry; systém je stále pod dusíkom.

Po pretečení eluenta kolónou do temperačnej nádoby sa hladiny manometrickej kvapaliny vyrovnajú a kontakty  $k_1$  sa spoja. Relé uzatvorí ventil  $a_1$  a otvorí ventil  $a_2$ . Elučný cyklus sa opakuje. Po vykonaní stanoveného počtu cyklov sa rozopnú kontakty  $k_1$  a eluent obsahujúci príslušnú frakciu sa vypustí. Zo zásobníka sa do temperačnej nádoby pridá eluent s vyšším obsahom rozpúšťadla a pokračuje sa rovnakým spôsobom v izolácii ďalšej frakcie. Kolóna je plnená balotinou o priemere 0,2 mm. Pri frakcionácii PVC sa na 600 g náplne vytvoril rovnomerný polymérny film odparením tetrahydrofuránu z polymérneho roztoku za intenzívneho premiešavania (2,4—2,5 g polyméru v 100 ml THF). Polymér použitý na rozdeľovanie sa vypral destilovanou vodou a metylalkoholom. Rozpúšťadlá sa vopred čistili obvyklými postupmi opísanými v [20].

Na rozdiel od klasického usporiadania systému pri Bakerovej—Williamsovej metóde pri tejto metóde nosič s polymérnym filmom tvorí jadro stĺpca. Eluent vytemperovaný na hornú pracovnú teplotu (40 °C) sa cez stĺpec balotiny temperovanej na dolnú pracovnú teplotu (8 °C) pretlačí do hornej časti. Keďže teplota eluenta na začiatku stĺpca je vyššia než v hornej časti, dochádza po napučaní polymérnej vrstvy k jeho obohateniu aj podielmi o vyššej molekulovej váhe. V priebehu postupu eluenta smerom nahor nastáva jeho ochladzovanie a v dôsledku toho aj prezrážanie polyméru z roztoku. Po dosiahnutí vrcholu stĺpca sa smer prietoku eluenta obráti nadol v dôsledku hydrostatického tlaku. Aj v tejto časti cyklu nastáva ďalšie ochladzovanie eluenta a teda aj ďalšie prezrážanie polyméru z roztoku. Takto sa polymérny stĺpec rozmýva v dvoch smeroch: smerom nadol i nahor. Pri frakcionácii PVC zmesou THF—acetón sa oddeľovanie každej frakcie uskutočnilo v desiatich cykloch.

Rýchlosť prietoku eluenta smerom nahor bola dvadsať razy väčšia než nadol. Výtlak kvapaliny trval 20 sekúnd, prietok dolu 360—400 sekúnd. V priebehu pokusov sa v prvej časti pracovného cyklu pozorovalo čiastočné rozpínanie stĺpca. Možno predpokladať, že guľovité častice nosiča s polymérom sú striedavo orientované vzhľadom na hydrodynamický tok eluenta a sú teda rovnomerne omývané zo všetkých strán.

Rozdeľovaniu sa podrobili dve vzorky PVC. Jedna bola domácej produkcie označenia PVC-S (suspenzný), druhá talianskej výroby — obchodné označenie Vipla PE.

Frakčné zrážanie vzorky PVC-S sa uskutočnilo metódou postupného prídavku zrážadla (voda) do roztoku polyméru v tetrahydrofuráne pri 35 °C.

Frakcie z obidvoch metód sa odparovali do sucha na vodnom kúpeli pri teplote ca 60 °C v prúde dusíka. Získaný polymérny film sa znova rozpustil v THF a opäť sa odparil do sucha. Potom sa pri laboratórnej teplote evakuoval v exsikátore do konštantnej váhy.

### Meranie viskozít

Jednotlivé frakcie sú charakterizované limitnými viskozitnými číslami. Viskozimetrické merania sa robili v cyklohexanónových roztokoch pri  $25,00 \pm 0,05$  °C v Ubbelohedeho viskozimetri upravenom pre zriedovanie. Najmenšia doba prietoku bola 60 sekúnd. Preto sa robili korekcie dôb prietoku na kinetickú energiu.

Limitné viskozitné čísla  $[\eta]$  sa určovali grafickou extrapoláciou pomocou Hugginsovej rovnice:

$$(\eta_{sp}/c) = [\eta] + k'[\eta]^2 c,$$

kde  $c$  je koncentrácia polyméru vyjadrená v  $g\ l^{-1}$ . Pri príprave roztokov na viskozimetrické merania sa používal cyklohexanón analytickej čistoty, rektifikovaný tesne pred použitím. Ako ukázali Z. Menčík a J. Lániková [21], proces rozpúšťania PVC v cyklohexanóne nie je ukončený zmiznutím tuhej fázy polyméru. Posledné zvyšky kompaktnej štruktúry polyméru pred úplným rozpustením musia byť zrušené zahriatím roztoku. Preto roztoky pre viskozimetriu sa vyhrievali na teplotu 60 °C.

### Zloženie elučnej zmesi

Zloženie elučnej zmesi sme menili podľa rovnakej funkcie ako pri Bakerovej—Williamsovej metóde, ktorú možno odvodiť nasledujúcim postupom:

Do miesiča Bakerovej—Williamsovej kolóny sa po malých dávkach konštantnou rýchlosťou pridávajú do východiskového roztoku eluenta konštantné objemy  $v_A$  rozpúšťadla. Počiatočné zloženie eluenta sa volí tak, aby polymér vo východiskovom roztoku len napučieval. Objemová rýchlosť prítoku rozpúšťadla do miesiča sa spravidla rovná objemovej rýchlosti výtoku kvapaliny z kolóny. Pre zjednodušenie ďalej predpokladajme, že pri miešaní rozpúšťadla so zrážadlom sa výsledný objem zmesi rovná súčtu objemov jednotlivých zložiek, a ďalej predpokladajme, že objemový prietok eluenta kolónou je v čase konštantný.

Na začiatku procesu rozdeľovania je zloženie eluenta dané objemovým zlomkom  $\varphi_r^{(0)}$ :

$$\varphi_r^{(0)} = V_r/V = V_r/(V_r + V_z), \quad (1)$$

kde  $V_r$  = objem rozpúšťadla,

$V_z$  = objem zrážadla,

$V$  = celkový objem eluenta.

Pre zloženie eluenta vyjadrené objemovým zlomkom rozpúšťadla po odobraní objemu  $v$  zo systému a po pridaní rovnakého objemu rozpúšťadla (takže celkový objem eluenta zostane konštantný) platí:

$$\varphi_r^{(1)} = [(V - v)\varphi_r^{(0)} + v]/V. \quad (2)$$

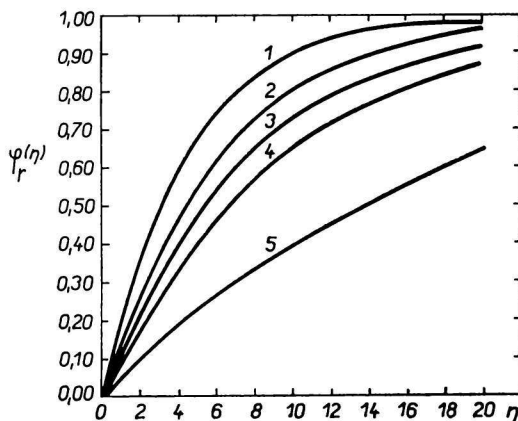
Po  $n$  takýchto operáciách bude objemový zlomok rozpúšťadla daný vzťahom

$$\varphi_r^{(n)} = [(V - v)\varphi_r^{(n-1)} + v]/V = (1 - \kappa)\varphi_r^{(n-1)} + \kappa, \quad (3)$$

kde  $\kappa = v/V$ . Ak vzťahujeme zmenu zloženia vzhľadom na počiatočný stav, dostávame výraz

$$\varphi_r^{(n)} = (1 - \kappa)^n \varphi_r^{(0)} + \kappa \sum_{i=0}^{i=n-1} (1 - \kappa)^i = (1 - \kappa)^n (\varphi_r^{(0)} - 1) + 1. \quad (4)$$

Grafický priebeh tejto funkcie pre  $\varphi_r^{(0)} = 0$  je na obr. 3. Zloženie jednotlivých elučných zmesí volíme na základe obr. 5 podľa počtu frakcií, ktoré chceme získať, a na základe hraničnej hodnoty koncentrácie zrážadla v zmesi, v ktorej je celá vzorka bezo zvyšku rozpustná.



Obr. 3. Pomocný graf na voľbu zloženia jednotlivých elučných zmesí.

1.  $\kappa = 0,20$ ; 2.  $\kappa = 0,15$ ; 3.  $\kappa = 0,12$ ;  
4.  $\kappa = 0,10$ ; 5.  $\kappa = 0,05$ .

### Výsledky a diskusia

Výsledky frakcionácie PVC sú zhrnuté v tab. 1 až 6. Hodnoty integrálnych distribučných funkcií pre polymér Vipla sa vypočítali pomocou funkcie L. H. Tung a [22]:

$$I([\eta]) = 1 - \exp(-a [\eta]^b),$$

kde  $I([\eta])$  = hodnota integrálnej distribučnej funkcie v bode  $[\eta]$ ,

$a, b$  = empiricky zistené konštanty.

Túto rovnicu možno upraviť do tvaru

$$\log \log 1/\{1 - I([\eta])\} = b \log[\eta] + \log(a \log e).$$

Výraz na ľavej strane tejto rovnice je lineárnou funkciou logaritmu limitného viskozitného čísla. Možno teda túto závislosť s výhodou použiť jednak na zistenie konštant  $a$  a  $b$ , jednak ako kritérium reprodukovateľnosti frakcionačnej analýzy (obr. 7 a 8).

Na obr. 4 sú výsledky frakcionácie polyméru Vipla (pokus *A* a *B*) a na obr. 5 polyméru PVC-S (pokusy *C*, *D*, *E*). Experiment *C* sa robil bez teplotného spádu v kolóne ako extrakcia pri konštantnej teplote 25 °C. Vo všetkých pokusoch sa volilo  $\kappa = 0,1$ . Z porovnania výsledkov v pokusoch *C*, *D* a *E* vidíme, že teplotný spád zvyšuje ostrosť rozdeľovania v oblasti vyšších limitných viskozitných čísel.

**Tabuľka 1**  
**Výsledky frakcionácie polyvinylchloridu Vipla**  
**Pokus A**

Číslo frakcie	Váhový zlomok $W_i$	Opravená hodnota váhového zlomku $I_i = \sum W_{i-1} + 1/2 W_i$	$[\eta]$ $l\ g^{-1}$
1	0,019	0,009	0,012
2	0,064	0,051	0,026
3	0,115	0,151	0,054
4	0,079	0,247	0,074
5	0,075	0,324	0,079
6	0,091	0,407	0,089
7	0,073	0,490	0,094
8	0,139	0,595	0,096
9	0,050	0,690	0,102
10	0,052	0,741	0,107
11	0,031	0,782	0,132
12	0,087	0,839	0,140
13	0,106	0,956	0,153
$\sum W_i [\eta_i] = 0,0906\ l\ g^{-1}$ ;		$[\eta]_{pp} = 0,0910\ l\ g^{-1}$	

$[\eta]_{pp}$  = limitné viskozitné číslo pôvodného polyméru.

**Tabuľka 2**  
**Výsledky frakcionácie polyvinylchloridu Vipla**  
**Pokus B**

Číslo frakcie	Váhový zlomok $W_i$	Opravená hodnota váhového zlomku $I_i = \sum W_{i-1} + 1/2 W_i$	$[\eta]$ $l\ g^{-1}$
1	0,0562	0,0281	0,012
2	0,0240	0,0682	0,018
3	0,0545	0,1074	0,045
4	0,0750	0,1721	0,060
5	0,0663	0,2427	0,070
6	0,0986	0,3251	0,076
7	0,0554	0,4016	0,088
8	0,0628	0,4602	0,091
9	0,0533	0,5182	0,092
10	0,0457	0,5677	0,097
11	0,0834	0,6323	0,101
12	0,0743	0,7111	0,103
13	0,0491	0,7727	0,122
14	0,0401	0,8172	0,128
15	0,0727	0,8735	0,136
16	0,0879	0,9538	0,140
$\sum W_i [\eta_i] = 0,0894\ l\ g^{-1}$ ;		$[\eta]_{pp} = 0,0910\ l\ g^{-1}$	

Tabuľka 3  
Výsledky frakcionácie polyvinylchloridu PVC-S  
Pokus C

Číslo frakcie	Váhový zlomok $W_i$	Opravená hodnota váhového zlomku $I_i = \Sigma W_{i-1} + 1/2 W_i$	$[\eta]$ $l g^{-1}$
1	0,1113	0,0556	0,024
2	0,1685	0,1955	0,043
3	0,1215	0,3405	0,070
4	0,0542	0,4284	0,081
5	0,0523	0,4816	0,097
6	0,0935	0,5545	0,095
7	0,0521	0,6274	0,107
8	0,1256	0,7162	0,111
9	0,1528	0,8554	0,114
10	0,0896	0,9766	0,122
$\Sigma W_i [\eta_i] = 0,0846 l g^{-1}$ ;		$[\eta]_{pp} = 0,0860 l g^{-1}$	

Straty okolo 2 %.

Tabuľka 4  
Výsledky frakcionácie polyvinylchloridu PVC-S  
Pokus D

Číslo frakcie	Váhový zlomok $W_i$	Opravená hodnota váhového zlomku $I_i = \Sigma W_{i-1} + 1/2 W_i$	$[\eta]$ $l g^{-1}$
1	0,1291	0,0645	0,027
2	0,0889	0,1735	0,042
3	0,0818	0,2589	0,057
4	0,1140	0,3568	0,076
5	0,0170	0,4223	0,091
6	0,0935	0,4775	0,099
7	0,0871	0,5678	0,102
8	0,0871	0,6549	0,107
9	0,0471	0,7220	0,110
10	0,1022	0,7967	0,115
11	0,0864	0,8900	0,130
12	0,0616	0,9840	0,152
$\Sigma W_i [\eta_i] = 0,0871 l g^{-1}$ ;		$[\eta]_{pp} = 0,0860 l g^{-1}$	

Straty 2,2 %.



Tabuľka 5  
Výsledky frakcionácie polyvinylchloridu PVC-S  
Pokus E

Číslo frakcie	Váhový zlomok $W_i$	Opravená hodnota váhového zlomku $I_i = \sum W_{i-1} + 1/2 W_i$	$[\eta_i]$ $l g^{-1}$
1	0,0842	0,0421	0,020
2	0,0620	0,1152	0,033
3	0,0880	0,1902	0,052
4	0,0936	0,2808	0,069
5	0,0937	0,3744	0,084
6	0,1972	0,5198	0,097
7	0,1064	0,6716	0,104
8	0,1080	0,7780	0,115
9	0,0820	0,8740	0,134
10	0,0680	0,9490	0,166
$\sum W_i [\eta_i] = 0,0876 l g^{-1}$ ;		$[\eta]_{pp} = 0,0860 l g^{-1}$	

Straty 1,8 %.

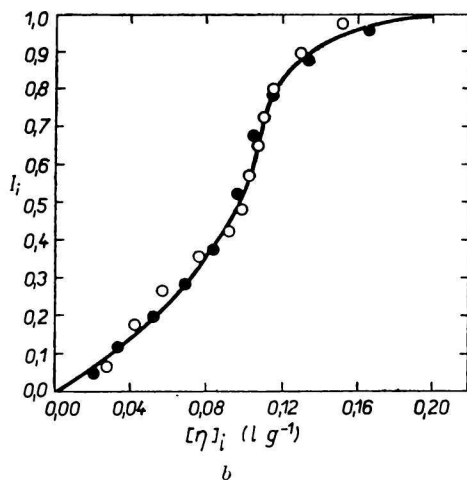
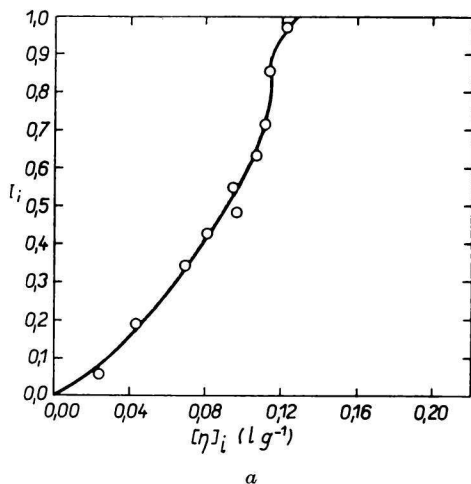
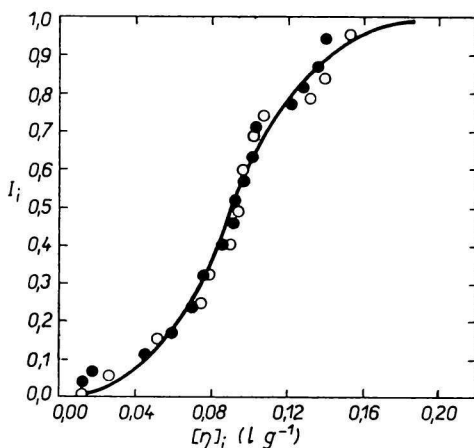
Tabuľka 6  
Výsledky frakcionácie polyvinylchloridu PVC-S  
Frakčné zrážanie

Číslo frakcie	Váhový zlomok $W_i$	Opravená hodnota váhového zlomku $I_i = \sum W_{i-1} + 1/2 W_i$	$[\eta_i]$ $l g^{-1}$
1	0,0710	0,9650	0,150
2	0,1629	0,8480	0,116
3	0,1364	0,6983	0,093
4	0,2742	0,4930	0,080
5	0,1091	0,3013	0,069
6	0,0736	0,2100	0,060
7	0,0217	0,1623	0,054
8	0,0395	0,1316	0,046
9	0,0841	0,0697	0,036
10	0,0277	0,0138	0,014
$\sum W_i [\eta_i] = 0,0860 l g^{-1}$ ;		$[\eta]_{pp} = 0,0860 l g^{-1}$	

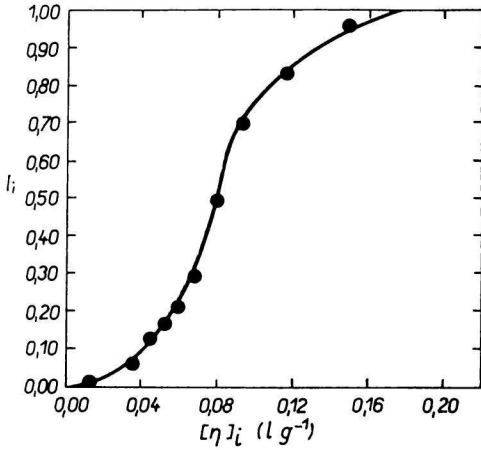
Straty 8 %. Zhodu výsledku kontroly frakcionácie s  $[\eta]$  pôvodného polyméru vysvetľujeme si pri uvedených stratách rovnomerným rozložením strát.

Porovnanie distribučnej funkcie experimentálne zistenej metódou frakčného zrážania postupným prídavkom zrážadla s funkciou zistenou opísanou metódou ukazuje, že ostrosť rozdeľovania metódou frakčného rozpúšťania je väčšia (obr. 6). Strmší charakter funkcie na obr. 6 je pravdepodobne zapríčinený strhávaním podielov o nižšej hodnote  $[\eta]$  do koacervátu prvých frakcií v dôsledku väčšej rozpustnosti všetkých frakcií v gélovej fáze než v zriedenej fáze [23].

Obr. 4. Distribučná funkcia limitných viskozitných čísel pre polyvinylchlorid Vipla (○ pokus A, ● pokus B).

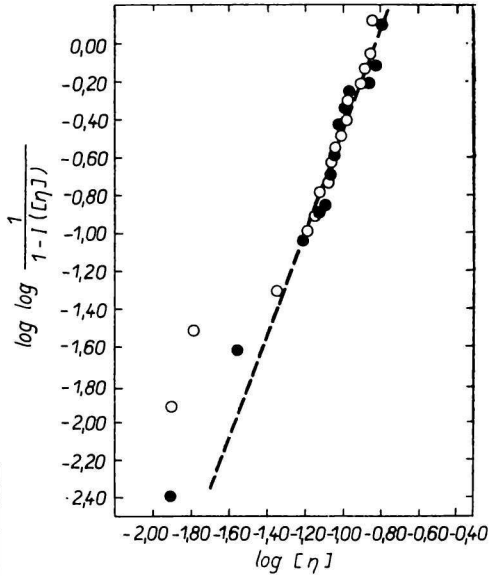
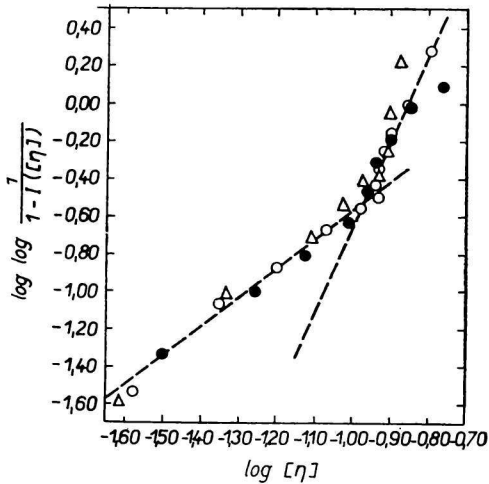


Obr. 5. Distribučná funkcia limitných viskozitných čísel pre polymér PVC-S.  
5a. frakciované v kolóne bez teplotného spádu pri konštantnej teplote 25 °C (pokus C);  
5b. frakciované v kolóne s teplotným gradientom (○ pokus D, ● pokus E).



Obr. 6. Distribučná funkcia limitných viskozitných čísel pre polymér PVC-S, zistená frakčným zrážaním.

Obr. 7. Závislosť  $\log \log \frac{1}{1 - I([\eta])}$  od  $\log [\eta]$  pre polymér Vipla (● pokus A, ○ pokus B).



Obr. 8. Závislosť  $\log \log \frac{1}{1 - I([\eta])}$  od  $\log [\eta]$  pre polymér PVC-S (● pokus D,  $\Delta$  pokus E, ○ pokus C).

Na obr. 7 je závislost  $\log \log 1/\{1 - I([\eta])\}$  od logaritmu limitného viskozitného čísla pre polymér Vipla. Ako vidieť, väčšina experimentálne zistených bodov leží na priamke o smernici  $b = 2,85$ . Pre rozdelenie molekúl PVC podľa limitných viskozitných čísel v tejto vzorke má teda funkcia L. H. Tunga tvar

$$I([\eta]) = 1 - \exp(-620 [\eta]^{2,85}).$$

Z obr. 8 vyplýva, že pre polymér domácej produkcie vyjadrenie spomínanej distribučnej funkcie pomocou Tungovej funkcie je nevhodné. Obr. 7 a 8 poukazujú na dobrú reprodukovateľnosť opísanej rýchlej metódy frakcionácie.

*Dakujeme A. Jurkovičovi za zhotovenie sklenej aparatury a inž. Z. Fülöpovi za úpravu elektrónkového relé.*

### ФРАКЦИОНИРОВАННОЕ РАСТВОРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ (I) ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Л. Лапчик, В. Келла

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

В работе описывается метод пульсированного фракционированного растворения полимеров с температурным градиентом в столбике. Приводятся результаты фракционирования поливинилхлорида этим методом. Метод дает возможность быстро определить молекулярно-весовое разделение полимера. При изолировании пятнадцати фракций эксперимент продолжается около 16 часов.

Отдельные фракции поливинилхлорида характеризуются предельными числами вязкости (характеристическая вязкость). Нашли, что зарубежный полимер «Випла» имеет относительно более симметричную функцию распределения молекул по предельным числам вязкости, которая описывается уравнением Л. Г. Тунга:

$$I([\eta]) = 1 - \exp(-620 [\eta]^{2,85})$$

в то время, как функция распределения полимера домашнего производства является несимметричной и не соответствует уравнению Л. Г. Тунга.

*Preložila T. Dillingrová*

### FRAKTIONIERTE AUFLÖSUNG VON POLYMEREN (I) FRAKTIONIERUNG DES POLYVINYLCHLORIDS

L. Lapčík, V. Kellö

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird die Methode der pulsierenden fraktionierten Auflösung von Polymeren mit einem Temperaturgefälle in der Säule beschrieben, und es wird über die Ergebnisse einer Polyvinylchloridfraktionierung berichtet. Die Methode liefert

schnelle Informationen über die Molekulargewichtsverteilung des Polymeren. Die Isolierung von fünfzehn Fraktionen dauert etwa 16 Stunden.

Die einzelnen Fraktionen des Polyvinylchlorids werden durch Grenzviskositätszahlen charakterisiert. Es konnte festgestellt werden, daß das ausländische Polymere „Vipla“ eine verhältnismäßig symmetrische Viskosität-Distributionsfunktion aufweist, die der Gleichung von L. H. Tung gehorcht:

$$I([\eta]) = 1 - \exp(-620 [\eta]^{2,85}),$$

während das inländische Polymere durch eine asymmetrische Distributionsfunktion gekennzeichnet ist.

Preložil M. Liška

### LITERATÚRA

1. Desreux V., *Rec. trav. chim.* **68**, 789 (1949).
2. Desreux V., Spiegels M. C., *Bull. Soc. chim. Belges* **59**, 476 (1950).
3. Francis P. S., Cook R. C., Elliot J. H., *J. Polymer Sci.* **31**, 453 (1958).
4. Baker C. A., Williams R. J. P., *J. Chem. Soc.* **1956**, 2352.
5. Poláček J., *Dizertační práce. Ústav fyzikální chemie ČSAV, Praha 1963; Collection Czech. Chem. Commun.* **28**, 1838, 3011 (1963).
6. Poláček J., Kössler I., Vodehnal J., *J. Polymer Sci.* **3**, 2511 (1965).
7. Staudinger H., Haberle M., *Makromol. Chem.* **9**, 35 (1952).
8. Guzmán G. M., Fatou J. M., *An. real española fís. y quim. B* **54**, 263, 601, 609 (1958).
9. Oth A., Desreux V., *Bull. Soc. chim. Belges* **63**, 261 (1954).
10. Krašovec J., Vene J., Peterlin A., „*J. Stephan*“ *Inst. Repts* (Ljubljana) **4**, 165 (1957).
11. Hengstenberg J., *Z. Elektrochem.* **60**, 236 (1956).
12. Doty P., Wagner H., Singer S., *J. Phys. Colloid. Chem.* **51**, 32 (1947).
13. de Brouckere L., Bidayne E., van der Heyden A., *Bull. Soc. chim. Belges* **58**, 418 (1949).
14. Michajlov N. V., Zelikman S. G., *Kolloid. ž.* **18**, 717 (1956).
15. Batzer H., Nisch A., *Makromol. Chem.* **22**, 131 (1957).
16. Talamini G., Pezzin G., Vidotto G., *Makromol. Chem.* **43**, 12 (1961).
17. Talamini G., Vidotto G., *Chim. ind* (Milano) **46**, 16 (1964).
18. Crook M. A., Walker F. S., *Nature* (London) **198**, 1163 (1963).
19. Garbuglio G., Mula A., Chinellato L., *Diskusný príspevok na Sympóziu o makromolekulovej chémii IUPAC (Preprint 192)*, Praha 1965.
20. Weissberger A., *Organic Solvents*. Interscience Publishers, New York 1955.
21. Menčík Z., Láníková J., *Chem. listy* **49**, 1398 (1955).
22. Tung L. H., *J. Polymer Sci.* **20**, 495 (1956).
23. Schulz G. V., *Die Physik der Hochpolymeren II*, 57 (Editor H. Stuart), Springer-Verlag, Berlin 1953.

Do redakcie došlo 21. 12. 1965

Adresa autorov:

Inž. Ľubomír Lapčík, prof. dr. Vojtech Kellö, Katedra fyzikálnej chémie SVŠT, Bratislava. Jánska 1.