

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

УДК 541.64 : 539.107

**ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ НА КОЛОНКЕ  
С ПОДВИЖНЫМ ГРАДИЕНТОМ ТЕМПЕРАТУРЫ**

*A. A. Буният-заде, Е. А. Осипов, А. Б. Азимова*

Для исследования молекулярно-весового распределения (МВР) полиолефинов обычно рекомендуется метод экстракции полимера смесями растворителя и осадителя различного состава на колонке Десро [1, 2]. Другим распространенным методом является фракционирование по Бейкеру — Вильямсу [3] на колонке с постоянным градиентом температуры и изменяющимся во времени градиентом концентрации осадителя и растворителя. Недостатком обоих методов являются экспериментальные трудности и относительно низкая четкость разделения, о чем свидетельствует появление фракций с «обратным порядком».

Разрабатывая специальный метод фракционирования полиолефинов, мы отказались от применения осадителя и создали колонку, где фракционирование осуществляется в среде чистого растворителя за счет изменяющегося в ходе работы (подвижного) градиента температуры. Новый метод может быть применен и для других полимеров. Для этого нужно подобрать смесь растворителя и осадителя постоянного состава, в которой фракции полимера растворялись бы в интервале температур 40—120°. Предлагаемый прибор состоит из двух основных частей: колонки с рубашкой и выносного нагревателя (рис. 1).

Колонка 1 представляет собой трубку из термостойкого стекла диаметром 40 и длиной 800 мм с краном 2 внизу. В месте сужения 3 впаян стеклянный фильтр, на котором находится насадка 4 из кварцевого песка (фракция 0,25—0,4 мм). Рубашка колонки 5 диаметром 50 и длиной 650 мм вверху и внизу с помощью отводов диаметром 10 мм соединяется с выносным нагревателем. Нагреватель состоит из корпуса 6 диаметром 18 мм и буферной емкости 7 для теплоносителя, в качестве которого служит вазелиновое масло. Внизу корпус нагревателя переходит в изогнутую вверх трубку 8 длиной 250 мм. Эта трубка имеет кран 9 и карман 10 для термометра, замеряющего температуру выхода теплоносителя. Через крышку колонки 11 другой термометр свободно опускается на поверхность насадки. Емкость с растворителем 12 рекомендуется подогревать. Приемниками фракций 13 являются стаканы объемом 150 мл.

**Температура в различных точках насадки высотой 500 мм \***

Включение зон выносного нагревателя	Глубина насадки, мм					
	0	100	200	300	400	500
температура, °С						
Нижняя	140	132	125	118	111	104
Верхняя	140	116	94	73	54	36
Обе зоны при режиме загрузки полимера	140	124	108	93	78	64

\* Замеры проводили с помощью многозонной термопары.

Предлагаемый нами оригинальный способ создания подвижного градиента температур сводится к двухзонному обогреву выносного нагревателя, принцип которого следующий. Нагревание лишь верхней зоны 14 выносного нагревателя не вызывает сильной конвекции теплоносителя и приводит к повышению температуры

только верхней части колонки. Так, например, можно нагреть верх колонки до 140°, а температура внизу остается близкой к комнатной (таблица). При нагревании только нижней зоны 15 наблюдается быстрая циркуляция теплоносителя, вследствие чего происходит повышение температуры верхней части и куба колонки.

Регулируя двумя ЛАТРами подачу тока в верхнюю и нижнюю зоны выносного нагревателя, можно создавать тот или иной градиент температуры. Хотя этот градиент не является строго линейным, однако благодаря жидкому теплоносителю его можно плавно изменять. Температуру над насадкой легко регулировать с точностью нескольких градусов, а очень важную температуру выхода фракций — с точностью  $\pm 0,5^\circ$ . Итак, сам прибор отличается простотой изготовления и эксплуатации.

Объектом исследования на колонне были образцы полистирина среднего давления (ПЭСД). Растворителем служил чистый осущененный тетралин. Загрузку полимера осуществляли следующим образом. В колонке, заполненной тетралином, создавали градиент температуры. Для ПЭСД температуру над насадкой устанавливали в пределе 135—140°, при которой растворимы все высокомолекулярные фракции, а температуру куба колонки (выхода теплоносителя) — 60°, т. е. на 10° ниже той температуры, при которой становятся нерастворимы низкомолекулярные фракции. Отдельно растворяли 1,5 г полимера в 150 мл тетралина и небольшими порциями заливали на насадку. Кран колонки 2 открывали так, чтобы скорость вытекания растворителя составляла 1—2 капли / 1 сек. Следует отметить, что при использовании других колоночных методов этап загрузки полимера является неудобным. Так, по методу Десро необходимо создать противоток азота, по Бейкеру — Вильямсу — заменить 20%-ный слой насадки, на которую специально наносят полимер.

Вторым этапом является процесс фракционного переосаждения. Сохраняя предыдущий градиент температуры, пропускали через колонку 500 мл тетралина в течение 2 час. При этом в верхней части насадки остаются высокомолекулярные фракции, а ниже оседают фракции со все более низкими молекулярными весами. Следует подчеркнуть, что этот важный этап, во время которого происходит четкое перераспределение фракций, в других колоночных методах отсутствует.

Третий этап заключался в выделении низкомолекулярных фракций. В продление всего этого этапа температуру над насадкой сохраняли прежней (135—140°). Температуру куба колонки вначале повышали на 10° и выдерживали 10 мин. для ее стабилизации в пределах  $\pm 0,5^\circ$ . По каплям пропускали 50 мл тетралина и отбирали первую фракцию. Для отбора последующих фракций каждый раз повышали температуру куба на 2—3°. Обединенные фракции объединяли. В конце третьего этапа температуру куба колонки повышали примерно до 100°, а над насадкой сохраняли исходную температуру — 140°. При этом происходило полностью выключать верхний ЛАТР. Благодаря такому режиму оставшиеся высокомолекулярные фракции оказывались распределенными вдоль всей насадки. Для выделения этих фракций (четвертый этап) путем повышения температуры куба необходимо было одновременно повысить температуру верхней части колонки. Это осуществляли с помощью нижнего ЛАТРа.

Меняя температуру отбора от 70 до 130°, можно получить до 15 фракций ПЭСД, годных для вискозиметрических исследований. Весь процесс от загрузки полимера до

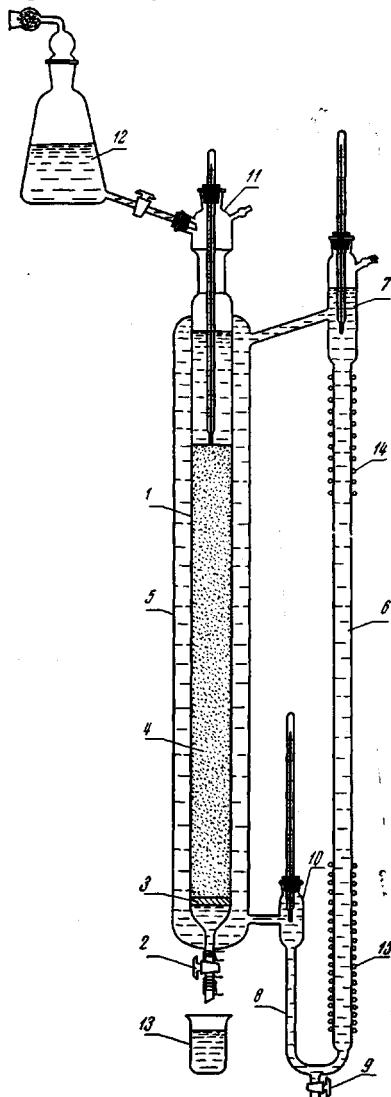


Рис. 1. Прибор для фракционирования полиолефинов в поле подвижного градиента температуры:

- 1 — колонна;
- 2 — кран с электрообогревом;
- 3 — стеклянный фильтр;
- 4 — насадка;
- 5 — рубашка колонки;
- 6 — выносной нагреватель;
- 7 — емкость для теплоносителя;
- 8 — изогнутая трубка;
- 9 — кран для слива теплоносителя;
- 10 — карман для термометра;
- 11 — крышка колонки;
- 12 — емкость с растворителем;
- 13 — приемник фракций;
- 14, 15 — электрообмотки выносного нагревателя

выделения последней фракции занимает 10—12 час. Известные трудности при работе с полиолефинами представляет процесс обработки фракций. Неплохие результаты показал следующий способ. Фракции осаждали и обрабатывали ацетоном на фильтрах, которые были предварительно промыты ацетоном и доведены до постоянного веса. После полного удаления тетралина осадок на фильтрах сушили в прежних условиях и взвешивали. Молекулярные веса определяли с помощью специального вискоизиметра Уббелоде с висящим уровнем.

Проводили также параллельное фракционирование различных образцов ПЭСД на колонке Десро. Следует отметить, что метод Десро считается не менее точным, чем

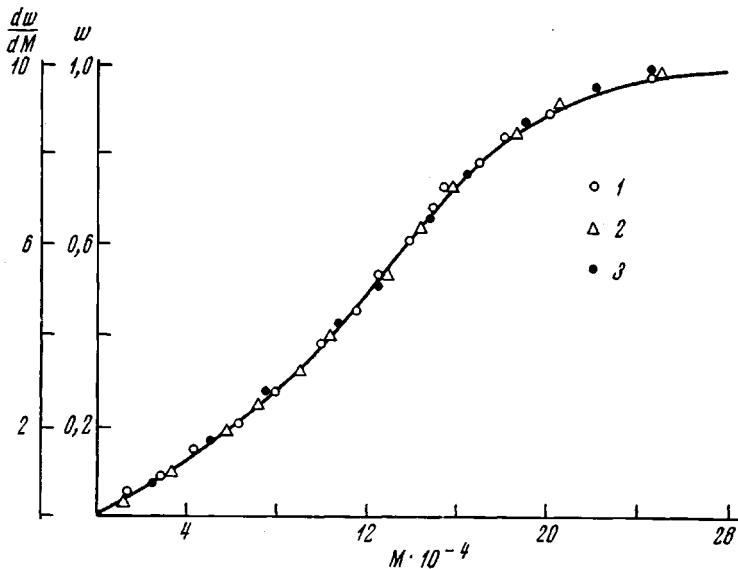


Рис. 2. Интегральные кривые МВР для образца ПЭСД в параллельных опытах 1—3 (цифры у точек)

Бейкера — Вильямса, но уступает ему по технике проведения эксперимента [4]. Сопоставление показало, что при фракционировании в поле подвижного градиента температуры величина потерь примерно такая же, как на колонке Десро, и составляет 3—3,5%, но характер потерь при этом различный. Для нашей колонки  $\Sigma \eta w / \eta_w > 1$  ( $\eta$  и  $w$  — вязкость и весовая доля фракций соответственно,  $\eta_w$  — вязкость нефракционированного образца), что свидетельствует о потерях низкомолекулярных фракций, а для метода Десро это отношение меньше 1, что, по-видимому, связано с плохой экстракцией высокомолекулярных фракций. При работе на экстракционной колонке почти всегда появляются 1—2 фракции с обратным порядком. Для предлагаемой колонки этого не наблюдается.

Для изучения воспроизводимости мы провели три повторных фракционирования одного образца ПЭСД на нашей колонке. Из рис. 2 видно, что интегральные кривые практически совпадают.

#### Выводы

1. Разработан метод фракционирования полиолефинов на колонке с изменяющимися в ходе работы градиентом температуры.

2. Дано описание конструкции прибора с оригинальным способом получения подвижного градиента температур.

3. Фракционирование полимеров на колонке при помощи изменения градиента температуры обладает целым рядом преимуществ перед методами, где фракционирование осуществляется путем изменения состава смеси растворителя и осадителя.

Всесоюзный научно-исследовательский  
технологический институт по получению  
и переработке низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию  
3 VIII 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

- V. Desreux, Recueil. trav. chim., 68, 789, 1949.
- P. Холл, Сб. Методы исследования полимеров, Изд-во иностр. лит., 1961.
- C. A. Baker, R. Williams, J. Chem. Soc., 1956, 2352.
- H. C. Шнейдер, Химия и технол. полимеров, 6, 17, 1966.

FRACTIONATION OF POLYOLEFINES  
ON A COLUMN WITH A MOBILE TEMPERATURE GRADIENT

*A. A. Buniyat-zade, E. A. Osipov, A. B. Azimova*

S u m m a r y

For investigation of the molecular weight distribution of polyolefines general practice is to use the Desreux extraction method and in some cases the fractionation according to Baker—Williams on a column with constant temperature gradient and time-variable concentration gradient of precipitator. A new fractionation method has been developed by the authors which differs from other methods in that no concentration gradient of precipitator is made use of. A column has been devised with a specially designed outer heater to ensure during fractionation a variable (mobile) temperature gradient. Fractionation of polyethylene is carried out in pure tetralin. For other polymers a mixture of solvent and precipitator of constant composition can be used, in which different fractions would be dissolved in the temperature range 40—120°. The advantages of this column are its simplicity of construction and maintenance. The experience of working on a column with a mobile temperature gradient has shown that the method developed ensures a more sharp separation and has also a number of other merits compared with the methods in which fractionation is effected by varying the composition of the solvent-precipitator mixture.

---