

EXPERIMENTÁLNA TECHNIKA

Zariadenie na termickú deštrukciu polymérov

V. ĐURĐOVIČ

*Laboratórium polymérov Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Opisuje sa zariadenie na termickú deštrukciu, ktoré možno v spojení s plynovou chromatografiou použiť na štúdium procesov pyrolýzy makromolekúl, ako aj na stanovenie zloženia zmesí polymérov a kopolymérov.

Je známych niekoľko typov zariadení na termickú degradáciu polymérov v prietoku nosného plynu, v ktorých prebieha pyrolýza na odporovom drôťiku [1—4], resp. na fólii [5], prípadne v kremennej trubici [6, 7]. Nevýhodou zariadení, v ktorých prebieha degradácia makromolekúl na odporovom drôťiku, resp. na fólii, je ťažká reprodukovateľnosť teploty pyrolýzy. Pri degradácii na odporovom drôťiku je nevyhnutné navyše používať veľmi malé vzorky, často menšie než 1 mg. Pri degradácii v kremennej trubici vznikajú ťažkosti s rýchlym a reprodukovateľným zasúvaním vzoriek do tej istej vzdialenosti, takže na výsledkoch sa môže nepriaznivo prejavíť gradient teploty v elektrickej peci. Uvedené nedostatky odstraňuje nižšie opísané zariadenie na termickú degradáciu polymérov.

Experimentálna časť

Aparatúra

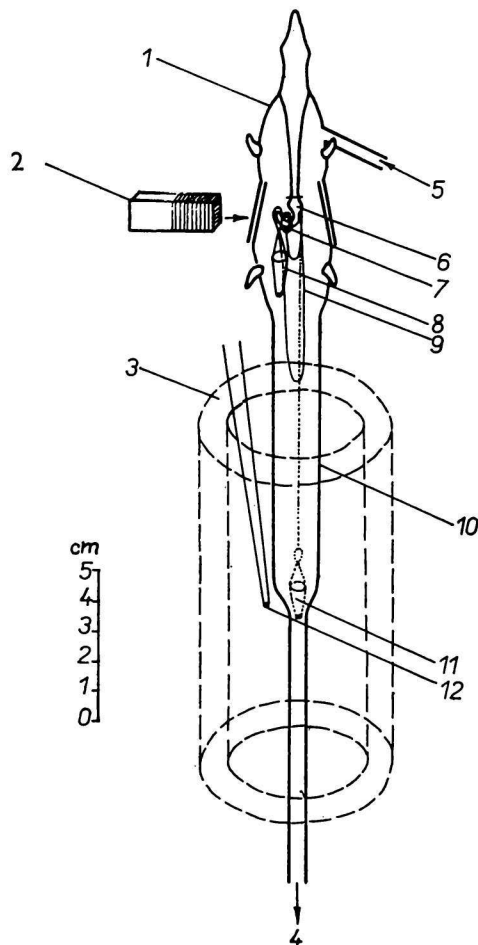
Zariadenie na obr. 1 sa skladá z kovovej rozopínateľnej retiazky 9, ktorá je upevnená na krčku nad skleným háčikom 6 tak, že jeden jej koniec je vzdialený od bodu, v ktorom je zachytená, asi 1/4 a druhý 3/4 jej celkovej dĺžky. Na konci dlhšieho úseku je zavesená vlastná pyrolyzačná nádobka (patrónka) 8, ktorá je kužeľovitého tvaru. Pyrolyzačná nádobka môže byť zhotovená z platínovej fólie alebo z kremennej trubice. Na jej spodnej časti je otvor o priemere ca 1 mm, umožňujúci rýchlejšie unikanie pyrolýzných splodín. Patrónka 8 je na kovovej (striebornej, prípadne inej) rozopínateľnej retiazke upevnená slučkou z platínového drôťika. Na konci kratšieho úseku retiazky je zachytený železný krúžok 7.

Pracovný postup

Do pyrolyzačnej nádobky 8 sa vloží vzorka o váhe 1—10 mg. Váha vzorky sa volí podľa citlivosti detektorov pre plynovú chromatografiu. Pomocou slučky z platínového drôťika sa pyrolyzačná nádobka zavesí na sklený háčik 6, na ktorý sa vopred zavesil železný krúžok 7. Nádobka 8 sa uvoľňuje pomocou magnetu 2. Priblížením magnetu pred

Obr. 1. Zariadenie na termickú deštrukciu polymérov.

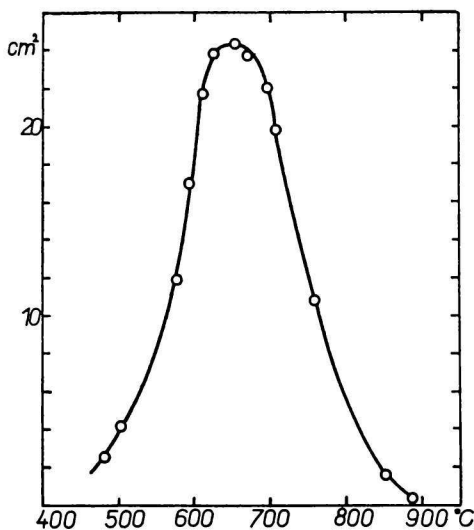
1. sklená čiapočka; 2. magnet; 3. elektrická piecka; 4. vstup nosného plynu do kolónky; 5. vstup nosného plynu; 6. sklený háčik; 7. železný krúžok; 8. pyrolyzačná nádobka (patrónka); 9. kovová rozopínateľná retiazka; 10. kremenná trubica; 11. platinová nádobka po zhodení do trubice; 12. termočlánok Pt—PtRh.



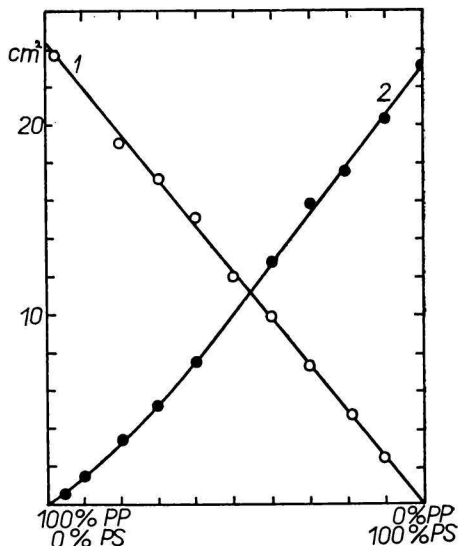
sklený háčik sa železný krúžok 7 pritiahne k magnetu 2 a strhne pyrolyzačnú nádobku 8, ktorá sa potom voľným pádom dostane do spodnej časti kremennej trubice. Kremenná trubica 10 je vyhrievaná elektrickou pieckou 3. Tu prebieha pyrolýza za stáleho prietoku nosného plynu, ktorý okamžite vytláča splodiny pyrolýzy, takže možnosť sekundárnych reakcií je obmedzená na minimum. Teplota v elektrickej piecke sa meria Pt—PtRh termočlánkom a dá sa regulovať na $\pm 2^\circ\text{C}$.

Pyrolyzačná nádobka sa do pyrolyzačného priestoru zasúva (padá) vždy rovnakou rýchlosťou. Tým sa dosiahne, že jej vyhrievanie na teplotu pyrolýzy sa deje vždy rovnako rýchle. Pripevnenie pyrolyzačnej nádobky na kovovej retiazke je výhodné, keďže tepelná vodivosť retiazky je zanedbateľná a dĺžka retiazky jednoznačne určuje vzdialenosť zasunutia pyrolyzačnej nádobky do piecky, čím sa vylúči nepriaznivý vplyv gradienta teploty v elektrickej piecke. Prednosti tohto spôsobu vyniknú najmä pri práci s polymermi, pri ktorých množstvo jednotlivých deštruktívnych splodín značne závisí od teploty pyrolýzy. Na obr. 2 vidieť závislosť množstva propylénu od teploty pyrolýzy polypropylénu. Ka-

libračná priamka 1 na obr. 3 znázorňuje závislosť množstva propylénu od zloženia zmesi polypropylénu s polystyrénom. Kalibračná krivka 2 na obr. 3 vyjadruje závislosť množstva styrenu od zloženia zmesi polypropylénu s polystyrénom.



Obr. 2. Závislosť množstva propylénu od teploty pyrolýzy polypropylénu.



Obr. 3. Kalibrácia zmesi polypropylénu s polystyrénom.

Priamka 1 vyjadruje závislosť množstva propylénu od zloženia zmesi polypropylénu s polystyrénom. Teplota pyrolýzy 655 °C. Krivka 2 znázorňuje závislosť množstva styrenu od zloženia zmesi polypropylénu s polystyrénom. Teplota pyrolýzy 600 °C.

Reprodukovateľnosť stanovenia pre obidva prípady je nasledujúca: Pre obsahy do 10 % stanovovanej zložky sú výsledky reprodukovateľné s ± 10 % relatívnou chybou. Pre obsahy do 50 % je reprodukovateľnosť ± 5 % relat. Pre obsahy do 100 % stanovovanej zložky sú výsledky zatažené ± 3 % relatívnou chybou. Táto skutočnosť je cenná najmä pri závislosti získanej z množstva vzniknutého propylénu, keďže jeho tvorba značne závisí od teploty pyrolýzy. Doba trvania pyrolýzy je 15 sekúnd.

Zariadenie pri pyrolýze dáva lineárne sa zvyšujúce množstvá propylénu, resp. styrenu pre návažky 0,5–10 mg, ktoré sa odskúšali.

Pri návažkách 5 mg možno dokázať 0,5 % množstva stanovovanej zložky. Táto pomerne malá citlivosť však súvisí s malou citlivosťou použitých detektorov.

Podmienky, za ktorých sa získala závislosť na obr. 2, ako aj priamka 1 na obr. 3, boli: kolóna: 4 m dlhá o svetlosti 4 mm, teplota kolóny: izbová, zakotvená fáza: 5 % ataktického polypropylénu na alusile o zrnitosti 0,2–0,3 mm, nosný plyn: dusík o prietoku 37 ml/min., detektor: tepelnovodivostná cela (190 mA).

Závislosť 2 na obr. 3 sa zistila za týchto podmienok:

kolóna: 2 m dlhá o svetlosti 4 mm,

teplota kolóny: 164 °C,

zakotvená fáza: 20 % polymérneho sebakátu na rysorbe o zrnitosti 0,2–0,3 mm,

nosný plyn: dusík o prietoku 41 ml/min.,

detektor: tepelnovodivostná cela (160 mA).

Množstvo propylénu, resp. styrénu je udané plochou prislúchajúcej chromatografickej vlny.

Aparatúru zhotovil F. Fiala, sklár Vývojového strediska chemických ústavov SAV v Bratislave.

УСТАНОВКА ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

В. Дюрдьович

Лаборатория полимеров Словацкой академии наук,
Братислава

Описано устройство для термической деструкции, которое можно в соединении с газовой хроматографией применить для изучения процессов пиролиза макромолекул а также для определения состава смеси полимеров и сополимеров.

Preložil M. Fedoroňko

APPARATUR ZUR THERMISCHEN DESTRUKTION VON POLYMEREN

V Ďurďovič

Laboratorium für Polymeren der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Es wird eine Apparatur zur thermischen Destruktion von Polymeren beschrieben, die sich in Verbindung mit Gaschromatographie zur Untersuchung der Pyrolyseprozesse von Makromolekülen sowie auch zur Ermittlung der Zusammensetzung der Gemische von Polymeren und Kopolymerisaten verwenden läßt.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Voigt J., *Kunststoffe* **51**, 18 (1961).
2. Mlejnek O., *Chem. průmysl* **11**, 604 (1961).
3. Lehrle R. S., Robb J. C., *Nature* **183**, 1671 (1959).
4. Lebel P., *Rubber and Plastics Age* **46**, 677 (1965).
5. Drienovský P., Kyseľ O., *Chem. zvesti* **17**, 912 (1963).
6. Ettre K., Varadi P. F., *Anal. Chem.* **35**, 69 (1963).
7. Joshio Shibusaki, Hirohito Kambe, *Chem. High Polymers* **21**, 71 (1964).

Do redakcie došlo 17. 2. 1966
V revidovanej podobe 3. 5. 1966

Adresa autora:

Inž. Vladimír Ďurďovič, Laboratórium polymérov SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.