

УДК 678.742:536.4:543.544

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
ПОЛИОЛЕФИНОВ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

*A. A. Буният-Заде, В. М. Андрюсова, Э. Л. Бутатникова,
Т. М. Рябова, Т. З. Эфендиева*

В последнее время в литературе появились работы [1—3], в которых для определения состава и структуры полимерных материалов использован метод пиролитической газовой хроматографии. Однако вопросы термического разложения полиолефинов различной структуры освещены недостаточно.

Нами синтезированы и исследованы с помощью пиролитической газовой хроматографии следующие полиолефины, полученные с использованием окиснохромовых катализаторов: полиэтилен, атактический и изотактический полипропилен, блок-сополимер пропилена с этиленом [4, 5].

Синтез полиэтилена осуществляли в бессальниковом автоклаве при следующих условиях: 130°, давление 35 atm, концентрация катализатора в растворителе 0,07 вес. % [4].

Полипропилен различного строения и блок-сополимер пропилена с этиленом получали при 100°, давлении 35 atm, концентрации катализатора 0,07 вес. % [5].

На рис. 1 дано сравнение дифрактограмм полиэтилена блок-сополимера и статистического сополимера пропилена с этиленом и полипропиленом, синтезированных на хромокислом катализаторе.

Как видно из рисунка, на дифрактограмме блок-сополимера ясно выражено сочтание двух типов структур: полиэтиленовой и полипропиленовой.

Отметим, что и термограмма плавления кристаллического блок-сополимера характеризуется двумя раздельными пиками плавления.

Для проведения пиролиза испытуемых образцов полимеров использовали микрореактор (рис. 2), изготовленный из кварцевого стекла с вибральным карманом для термопары. 1—2 мг образца помещали в лодочку, на дне которой находился тонкий слой слюды для предотвращения каталитического действия поверхности металла. Лодочку изготавливали из бронзы, причем в переднюю часть ее ввинчивали стальной сердечник для захвата ее магнитом. Для анализа продуктов пиролиза использовали хроматограф «Цвет-1». Микрореактор устанавливали на входе в хроматограф таким образом, чтобы не происходило конденсации продуктов разложения. Анализ легких продуктов деструкции осуществляли с применением в качестве адсорбента модифицированного алюмогеля фирмы «Пай», дающего достаточно быстрое элюирование легких углеводородов, включая фракцию C₄.

На рис. 3 представлена пиrogramма изотактического полипропиленена, снятая при температуре пиролиза 600°. Проведенная идентификация показала наличие углеводородов, приведенных в табл. 1.

Как видно из этих данных, основными продуктами пиролиза являются этан, этилен и пропилен. Повышение температуры пиролиза от 500 до 800° способствует резкому увеличению выхода метана и этилена и понижению количества этана и пропилена.

Температура 500° является оптимальной температурой распада по характеристическому пику (пропилену) для атактического полипропиленена, а для изотактического полипропиленена — 600°; максимальная темпера-

тура распада по характеристическому пику (этилену) для образцов блок-сополимера пропилена с этиленом и полиэтилена равна 700—800°.

На основании данных табл. 1 для образцов атактического и изотактического полипропилена и блок-сополимера пропилена с этиленом построена графическая зависимость между площадью характеристического пика

Таблица 1

Углеводородный состав продуктов пиролиза полиолефинов

Темпера- тура раз- ложения, °С	Состав продуктов деструкции, %							
	метан	этан	этилен	пропан	пропилен	α-бутилен	изо-бу- тилен	β-бутилен
Изотактический полипропилен								
500	20 *	7	9	3	28	20	7,5	4,5
600	27	8	11	3,5	32	14	2,4	2,1
700	38	12	15	2,5	22	9	1,5	—
800	55	15	20	1	8	1	Следы	—
900	75	9	13	Следы	3	Следы	Следы	—
Атактический полипропилен								
500	5	12	10	3	48	11	7	4
600	12	8	23	1	45	6	4	1
700	24	6	33	0,5	30	4	2	0,5
800	44	3	39	—	12	1	1	—
900	71	3	23	—	3	—	—	—
Блок-сополимер пропилена с этиленом								
500	18	10	26	3—4	14	1—2	16	10
600	22	11	29	5	19	1—2	10	6
700	37	15	33	4	11	0,5—1,0	—	Следы
800	50	17—18	32	—	1—2	—	—	—
900	71	7	22	—	—	—	—	—
Полиэтилен								
600	13,95	11,15	47,8	2,8	18,6	—	5,7	—
700	18,9	0,5	56,8	0,45	18,8	—	Следы	—
800	30,8	4,75	57,25	0,34	6,86	—	—	—
900	54,7	0,65	43,7	—	0,95	—	—	—

* При распаде полипропилена при 500—600° на хроматограмме фиксировали незначительное количество H_2 , пик которого исчезает при более высокой температуре пиролиза.

Таблица 2

Расчет молекулярного веса неизвестного компонента, дающего пик 6 на рис. 5

Газ- носитель	$S_i, \text{ см}^2$	$S_{\text{ст}}, \text{ см}^2$	Мол. вес	
			расчитан- ный	найденный
H_2	8,0; 16,0	5,2; 11,2	125	126
N_2	4,0; 8,0	2,4; 5,5	120	—

(пропилен) и последовательно изменяющейся температурой пиролиза (рис. 4).

Для изучения механизма распада указанных полиолефинов был проведен их пиролиз с последующим хроматографическим анализом продуктов распада в условиях, позволяющих выявить высококипящие соединения. Для этой цели использовали хроматограф «Пан» с детектором по плотности. Как показали исследования, в интервале изучаемых температур

наличия пиков высококипящих соединений не обнаружено, за исключением одного пика, присущего всем образцам. Этот пик (6 на рис. 5) был нами идентифицирован по молекулярному весу, рассчитанному по

формуле [6]. Проведенные расчеты (табл. 2) дали нам возможность предположить, что в результате пиролиза исследуемых полиолефинов образуется 2,4-диметилгептен-1 с молекулярным весом 126. Графическая зависимость $\lg v_{\text{отн}}$ от температуры кипения углеводородов подтвердила, что искомый углеводород содержит 9 атомов С.

Анализ результатов, полученных при термическом разложении полипропилена, и рассмотрение общих представлений о механизме пиролиза полиолефинов дают возможность предположить, что распад макромолекулы полипропилена протекает с большей вероят-

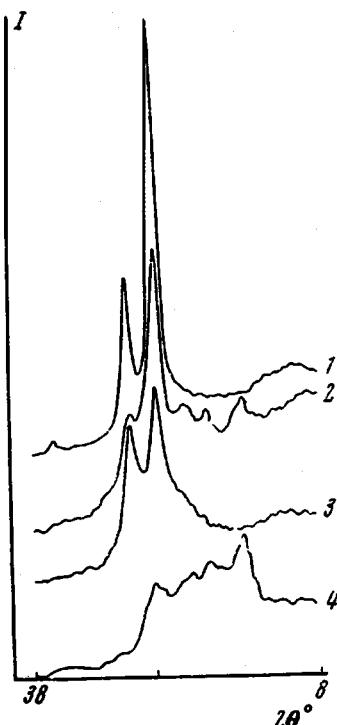


Рис. 1

Рис. 1. Дифрактограмма полиэтилена (1), блок-сополимера этилена и пропилена (2), статистического сополимера этилена с пропиленом (3) и полипропилена (4). I — относительная интенсивность

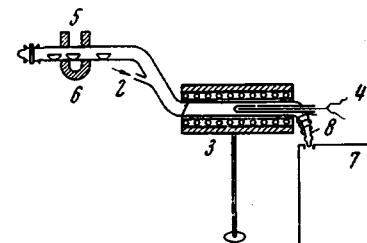
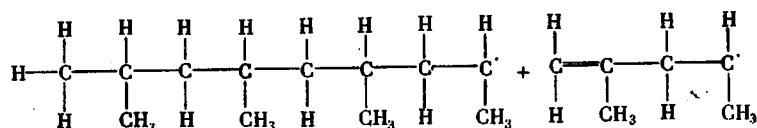
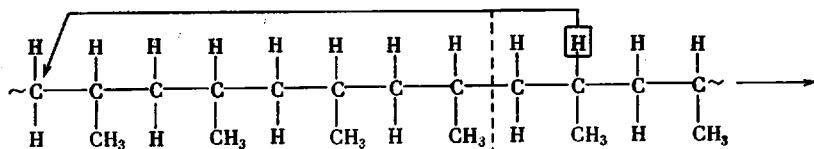


Рис. 2

Рис. 2. Микрореактор:
1 — зона нагревания; 2 — вход газа-носителя; 3 — печь; 4 — термопара; 5 — лодочка; 6 — магнит; 7 — хроматограф; 8 — обогрев

ностью с внутримолекулярным переносом водорода по следующей схеме:



В полипропилене водород при третичном углеродном атоме более реакционноспособен и отделяется значительно легче, чем атом водорода при вторичном атоме углерода. В этом случае CH₃-группа, видимо, не создает сколько-нибудь серьезных затруднений переносу атома водорода.

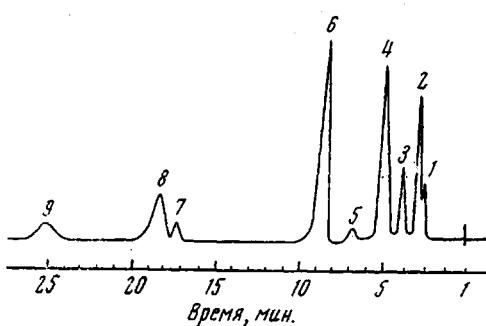


Рис. 3. Пирограмма изотактического полипропилена при температуре пиролиза 600°. Условия анализа: хроматограф «Цвет-1», детектор — катарометр, адсорбент — алюмогель фирмы «Пай», длина колонки 2 м, температура анализа 50°; газ-носитель — гелий:
1 — H_2 ; 2 — метан; 3 — этан; 4 — этилен; 5 — пропан; 6 — пропилен; 7 — изо-бутилен; 8 — α -бутилен; 9 — транс-бутен-2

Механизм термического распада полиэтилена, по-видимому, близок к механизму распада полипропилена. Ввиду того, что в макромолекуле полипропилена почти нет CH_3 -разветвлений, его макромолекула более устойчива к термодеструкции, и в этом случае при пиролизе получаются радикалы с большим молекулярным весом.

На рис. 6 представлены пирограммы продуктов разложения полипропиленов, полученные в интервале температур 600—900°.

Как видно из рис. 6, при 700° заметно возрастает содержание одного из углеводородов C_5 . Для

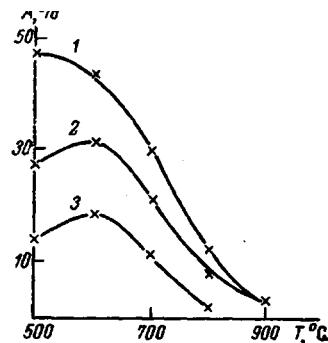


Рис. 4. Изменение площади характеристического пика пропилена (4) в зависимости от последовательно изменяющейся температуры пиролиза:
1 — атактический; 2 — изотактический полипропилен; 3 — блок-сополимер пропилена с этиленом

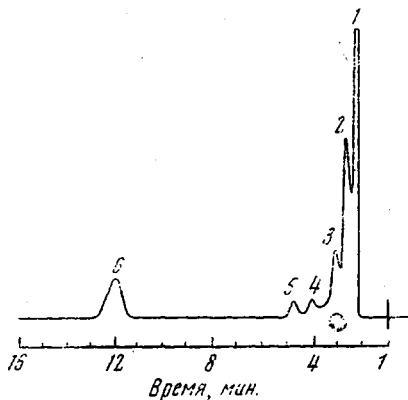


Рис. 5. Пирограмма полипропилена (неподвижная фаза — полиэтиленгликоль 2000, температура колонки 150°). Пики 1—5 — углеводороды C_1 — C_5 , 6 — 2,4-диметилгептен-1

Рис. 6. Пирограмма продуктов разложения полистирилена, полученных в интервале температур от 600 до 900°:

1—3 — углеводороды C_1 — C_3 ; 4, 5 — C_4 ; 6, 7 — C_5 ; 8 — C_6 ; 9, 10 — C_7 — C_8 ; 11 — C_{10} — C_{12} ; а — 600, б — 700, в — 800, г — 900°

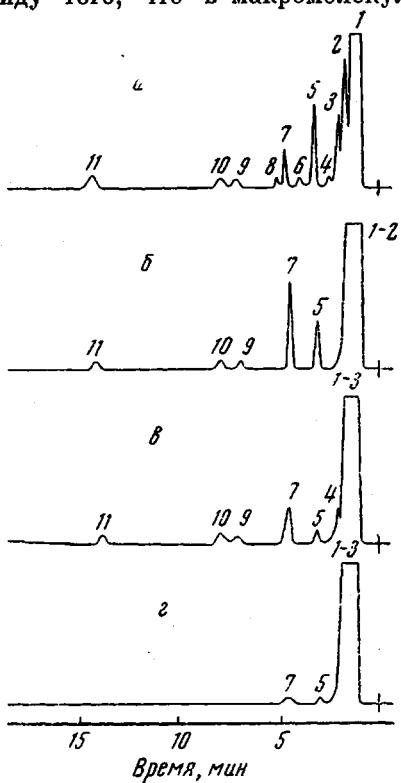


Рис. 6

его идентификации был проведен повторный пиролиз этого образца в том же температурном интервале с последующим разделением продуктов деструкции на колонке длиной 6 м с неподвижной фазой, содержащей 20% 2-бис-метоксизтилаптата; температура анализа 50° (рис. 7). Выяснено, что из трех образующихся углеводородов C_5 — изопентана, пентена-1 и 2-метилбутена-1 — при этой температуре пиролиза увеличивается содержание только 2-метилбутена-1, однако с дальнейшим повышением температуры количество его уменьшается наряду с другими углеводородами.

Следует отметить, что причины образования при пиролизе полиэтилена при 700° большего количества углеводородов состава C_5 пока еще не ясны.

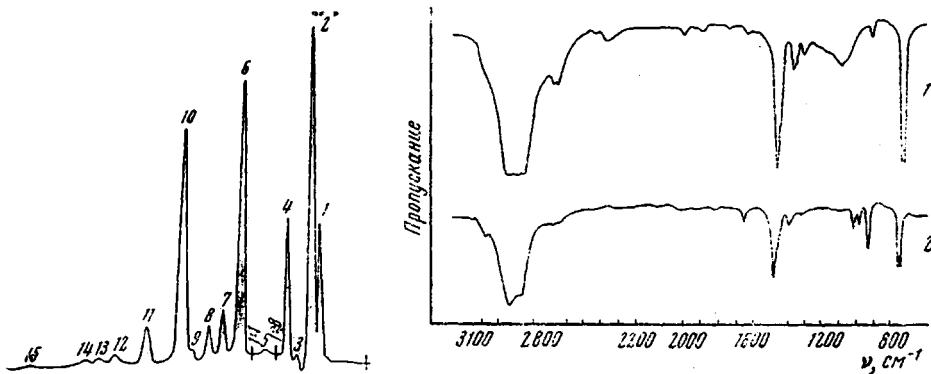


Рис. 7

Рис. 7. Углеводородный состав пиков 1—7 (рис. 6, б):

1 — метан; 2 — этан-этилен; 3 — пропан; 4 — пропилен; 5 — бутилены; 6 — изопентан; 7 — дивинил; 8 — пентен-1; 9 — 3-метилбутен-1; 10 — пентен-1; 11 — 2-метилбутен-1; 12 — транс-пентен-2; 13 — цис-пентен-2; 14 — 2-метилбутен-2; 15 — изопропен. Масштаб 1 : 10 (пики 1—4), 1 : 8 (пик 5) и 1 : 1 (пики 6—15)

Рис. 8

Рис. 8. ИК-спектры исходного образца полиэтилена (1) и продуктов его разложения при 600° (2)

С нашей точки зрения, интересным является еще то, что внутренняя структура изотактического и атактического полипропилена существенно влияет на фракционный состав продуктов пиролиза (табл. 1).

Видимо, в зависимости от пространственной структуры полиолефинов при нагревании по-разному увеличивается запас тепловой энергии. Соответственно в различной степени усиливаются колебательное, вращательное и поступательное движения молекул. Для пиролиза одних макромолекул требуется больше энергии, а для других — меньше.

На рис. 8 представлены ИК-спектры полиэтилена до и после термического разложения (исходный образец имел характеристическую вязкость 0,8, а продукт распада — 0,4). Из сравнения ИК-спектров видно, что продукт распада полиэтилена отличается меньшей кристалличностью (730 cm^{-1}) и большей ненасыщенностью (3080 cm^{-1}); кроме того, увеличивается содержание как внутренних, так и концевых C=C-связей. Наличие большого количества внутренних двойных связей в продуктах распада также свидетельствует о том, что распад полиэтилена сопровождается внутримолекулярной передачей водорода по цепи. По-видимому, этот путь может быть весьма эффективным при получении олигомеров на основе полиолефинов.

Выводы

1. Методом пиролитической газовой хроматографии исследована термическая стабильность полиэтилена, изотактического и атактического полипропилена и блок-сополимера этилена с пропиленом.

2. Установлено, что для образцов полиолефинов различной структуры существует зависимость между площадью характеристического пика и последовательно изменяющейся температурой пиролиза.

3. На основании результатов исследования и общих представлений о механизме термического распада полиолефинов высказано предположение, что распад полипропилена протекает с внутримолекулярным переносом водорода.

4. С целью получения олигомеров изучен распад полиэтилена среднего давления при 600°. Показано, что олигомеры этилена отличаются от исходного образца полиэтилена меньшей кристалличностью и большей ненасыщенностью.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт олефинов

Поступила в редакцию
11 VIII 1969

Литература

1. В. Г. Березкин, Аналитическая реакционная газовая хроматография, изд-во «Наука», 1967.
2. J. Voigt, Kunststoffe, 51, 2, 1960.
3. J. H. Dout, Analyst, 89, 71, 1964.
4. А. А. Буният-Заде, Диссертация, 1968.
5. Э. Л. Булатникова, А. А. Буният-Заде, А. С. Семенова, Н. А. Данилова, Пласт. массы, 1968, № 7, 6.
6. С. Д. Ногаре, Р. С. Джувет, Газожидкостная хроматография, изд-во «Недра», 1966, стр. 270.

STUDY OF THERMAL DEGRADATION OF SOME POLYOLEFINES BY MEANS OF PYROLYTIC GAS CHROMATOGRAPHY

*A. A. Buniyat-Zade, V. M. Androsova, E. L. Bulatnikova,
T. M. Ryabova, T. Z. Efendieva*

Summary

Thermal degradation of polyethylene, ethylene-propylene block-copolymer, iso- and atactic polypropylene has been studied by means of pyrolytic gas chromatography at 500–900° C. The degradation products have been identified. Degradation of polypropylene results mainly in light hydrocarbons, polyethylene gives heavy hydrocarbons as well. Possible degradation mechanism is proposed.
