

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 678.674 : 536.4

**ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ.
ИЗУЧЕНИЕ ПИРОЛИЗА ПОЛИЭФИРА α,α -ДИМЕТИЛ-
 β -ПРОПИОЛАКТОНА**

**Н. А. Николаева, Б. Г. Беленъкий, Н. А. Глухов,
Ю. В. Журавлев, Ю. Н. Сазанов**

Исследование термодеструкции полимеров включает определение тепловых эффектов, связанных с их термическим разложением, идентификацию и изучение кинетики образования газообразных продуктов пиролиза и, наконец, определение состава пылевого остатка [1—3]. Все эти этапы исследования, за исключением последнего, могут быть выполнены на разработанной нами установке, состоящей из хроматомасс-спектрометра «MX-1307» («Хромасс-2» [4]), хроматографическая часть которого усиlena за счет включения в прибор хроматографа «Цвет-1» с микроналивной колонкой и пиролитической ячейкой, работающей в динамическом и стати-

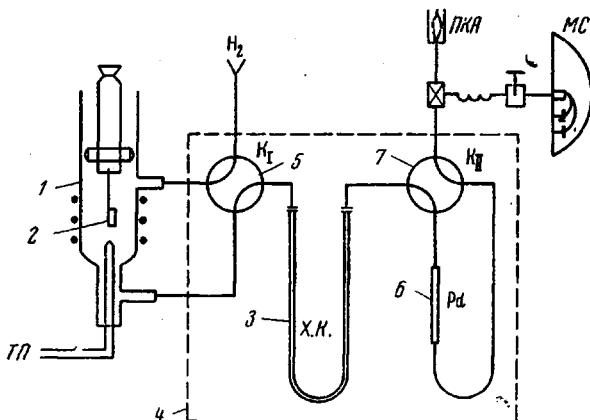


Рис. 1. Хроматомасс-спектрометрическая установка
для изучения пиролиза полимеров

1 — пиролитическая ячейка, 2 — платиновая чашечка,
3 — микроналивная колонка из нержавеющей стали ($l = 1$ м; диаметр 0,9 мм), 4 — термостат, 5 — четырехходовой кран, 6 — восстановительная колонка из нержавеющей стали ($l = 30,5$ см; диаметр 1,4 мм), 7 — четырехходовой кран, ТП — термопара, ПД — пламенно-ионизационный детектор, МС — двулучевой масс-спектрометр

ческом режимах в интервале температур 200—1000°. Газы пиролиза могут быть восстановлены до углеводородов, сохраняющих углеродный скелет исходных продуктов [5], и идентифицированы в таком виде с помощью хроматомасс-спектрометра.

Конструкция хроматомасс-спектрометрической установки для изучения пиролиза полимеров. Принципиальная схема установки для изучения пиролиза полимеров показана на рис. 1.

Разложение вещества в токе водорода осуществляется в пиролитической ячейке, температура которой контролируется с помощью термопары (хромель-алюмель) и регулируется электронным автоматическим потенциометром ЭПВ2-03 в пределах 200—1000° с точностью ~ 1%.

Образец в количестве 0,3—0,9 мг помещают в платиновую чашечку, укрепленную на платиновом стержне.

В газохроматографической части установки, представляющей стальную колонку с 5% полиэтиленгликольдипината на сферахроме-1 (фракция 0,125—0,1 мм), помещенную в терmostат хроматографа «Цвет-1» с изотермическим нагревом до 300°, осуществляется разделение газовой смеси.

При проведении пиролиза в статических условиях выпуск газов из пиролитической ячейки может производиться как непрерывно, в течение всего времени пиролиза (динамический режим), так и импульсно в необходимый момент времени.

Для изменения этих режимов служит четырехходовой кран, установленный на пути из пиролитической ячейки в газохроматографическую колонку.

Детектирование отходящих при пиролизе газов осуществляется следующим образом: N₂, NO, NO₂, CO, CO₂, H₂S, NH₃ и H₂O определяются четырехплечим катаро-

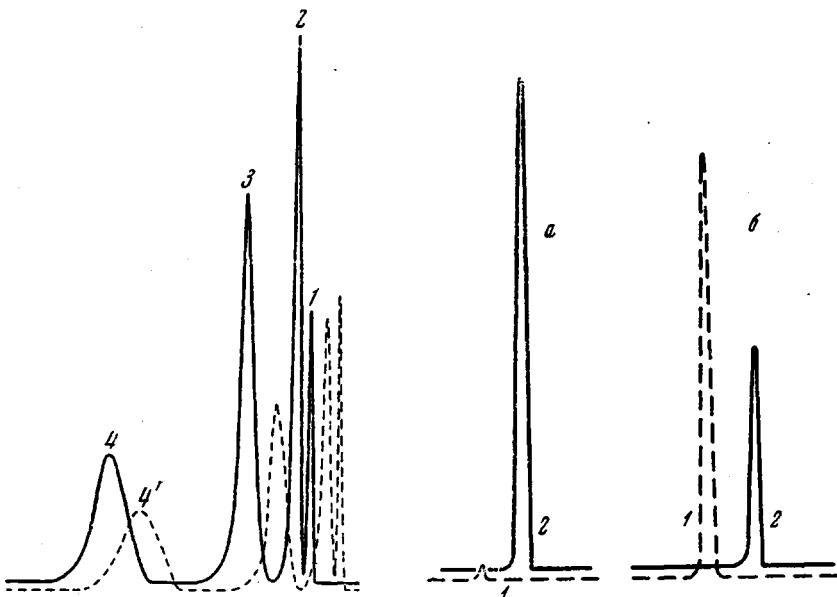


Рис. 2. Хроматомасс-спектограмма эталонных углеводородов: 1 — гексан, 2 — гептан, 3 — октан, 4 — ионан (43 m/e) и 4' — 41 m/e

Рис. 3. Хроматомасс-спектограмма продуктов пиролиза полиэфира ДПЛ без восстановительной колонки (а), с восстановительной (H_2/Pd) колонкой (б); 41 m/e (1), 43 m/e (2)

метром, изготовленным в СКБ АП АН СССР, а органические вещества — с помощью пламенно-ионизационного детектора и двухлучевого масс-спектрометра «МХ-1307». Указанные детекторы могут работать как раздельно, так и одновременно.

Двухлучевой масс-спектрометр позволяет записывать результаты анализа в виде сдвоенных хроматограмм с m/e 39/41 и 41/43 (рис. 2) и идентифицировать органические вещества по соотношению осколков с этими массовыми числами. Определение содержания отдельных компонентов в смеси производится по площадям пиков, масс-спектрометр имеет также режим сбора на коллектор всех осколков с m/e от 48 до 100. В этом случае масс-спектрометр является чувствительным газохроматографическим детектором.

В схему установки введена дополнительно восстановительная колонка с палладием на хромосорбе W , которая расширяет возможности масс-спектрометрической идентификации веществ. Катализатор колонки готовят следующим образом: на хромосорб W (100—120 меш) наносят PdCl₂ в 5%-ной уксусной кислоте (1% палладия по отношению к весу носителя), после испарения на воздухе при перемешивании катализатор сушат два часа в сушильном шкафу при 110°, затем восстанавливают в токе водорода при 250°. Проходя через эту колонку, все ненасыщенные и содержащие гетероатомы органические соединения восстанавливаются до предельных углеводородов с углеродным скелетом исходного вещества. Используя четырехходовой кран, можно, включая и выключая катализитическую колонку, проводить хроматомасс-спектрометрическую идентификацию как нативных продуктов пиролиза, так и образующихся при гидрировании углеводородов, для которых имеется наибольшее количество табличных данных.

Используя указанную установку, производилось изучение кинетики образования летучих продуктов, их идентификация и определение энергии активации термодеструкции полимера.

Изучение пиролиза полизфира α,α -диметил- β -пропиолактона. Идентификация продуктов пиролиза. Перед исследованием полимера была проверена активность восстановительной и разделяющей способность хроматографической колонки путем пропускания смеси известных предельных углеводородов через хроматографическую колонку и затем смеси непредельных углеводородов с тем же углеродным скелетом через восстановительную колонку.

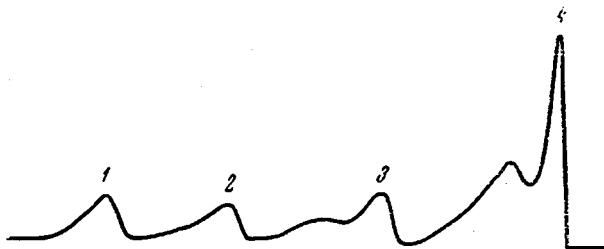


Рис. 4. Хроматомасс-спектограмма (запись на режиме III) продуктов термодеструкции полизфира ДПЛ при последовательном повышении температуры пиролитической ячейки: 1 — 600, 2 — 500, 3 — 450, 4 — 400°

тографическую колонку и затем смеси непредельных углеводородов с тем же углеродным скелетом через восстановительную колонку.

Работа проводилась при температуре хроматографической колонки 68°, скорости газа-носителя (H_2) ~50 м/мин, давлении напуска $6 \cdot 10^{-6}$ мм, ускоряющем напряжении 69 в, энергии электронов 70 эв, чувствительность составляла 3 в для m/e 41

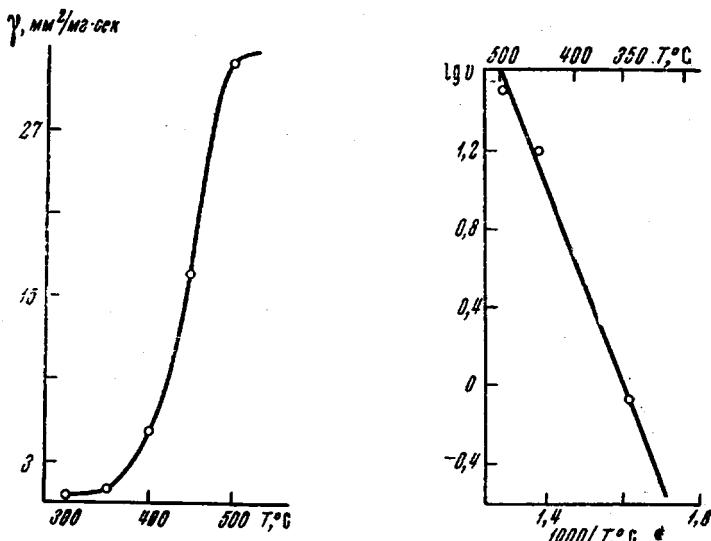
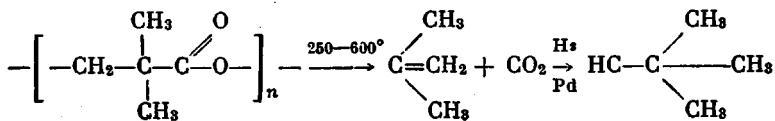


Рис. 5. Скорость пиролиза ($\text{мм}^2/\text{мг} \cdot \text{сек}$) полизфира ДПЛ лактона при разных температурах

Рис. 6. Зависимость скорости $\lg v$ пиролиза ДМПЛ от обратной температуры

и 43. Разделенные продукты детектировали одновременно на пламенно-ионизационном детекторе и двухлучевом масс-спектрометре (рис. 2).

При исследовании термодеструкции полизфира α,α -диметил- β -пропиолактона (ДПЛ) в динамических и статических условиях (пиролиз в течение 30 сек.) было установлено, что основными продуктами пиролиза в интервале температур 250—600° является изобутилен и двуокись углерода, которые образуются по схеме



Двуокись углерода была определена с помощью катарометра и масс-спектрометра по m/e 42. Наличие изобутилена установлено по соотношению осколков с m/e 41/43

в продуктах пиролиза и после их восстановления по наличию изобутилена (рис. 3), для которого получено соотношение m/e 41/43, соответствующее табличным данным. Для изобутилена было отмечено некоторое расхождение экспериментальных и табличных данных, такое же расхождение было характерно и для изобутилена, когда он вводился непосредственно в хроматомасс-спектрометр.

Изучение кинетики пиролиза. Хроматомасс-спектрометр использовали на третьем режиме регистрации полного ионного тока, который ввиду отсутствия в пиролизных газах других органических продуктов, кроме изобутилена, полностью соответствовал концентрации последнего. Продукты пиролиза проходили через хроматографическую колонку, каталитическая колонка при этом отключалась.

Пиролиз полимера ДПЛ проводили при 250—600°. Было выяснено, что при проведении пиролиза в динамических условиях, когда навеску в платиновой чашечке вводят в предварительно нагретую до нужной температуры пиролитическую ячейку, и пиролиз производят в токе газа носителя при открытом кране K_1 , для достижения полноты пиролиза при разных температурах требуется разное время. Если при 600° четкий пик выходит полностью за 30 сек., то при 300—400° двугорбые и размытые пики выходят за 4—4,5 мин., как это видно из рис. 4. По-видимому, указанная форма хроматографического пика свидетельствует о том, что имеют место как бы два типа пиролитического процесса, возможно, за счет различий в структуре полимерных цепей; эти различия нивелируются при температуре выше 400°.

Для проведения пиролиза в статических условиях навеску полимера вводили в предварительно нагретую до нужной температуры пиролитическую ячейку, которую

**Образование изобутилена при пиролизе полиэфира α,ω -диметил- β -пропиолактона при разных температурах в статическом и динамическом режимах
(Температура пиролиза — 500°)**

отключали от хроматографа, пиролизовали определенное время, затем отключали нагрев ячейки и продували ее газом-носителем. В этом случае при 250—600° выходят симметричные пики.

Было показано, что при температуре свыше 500° получаются идентичные результаты пиролиза в статических и динамических условиях, что подтверждается одинаковым качественным и количественным составом продуктов деструкции (таблица).

На рис. 5 показана зависимость количества изобутилена, выделяющегося при пиролизе полимера ДПЛ в статических условиях (вычислено по площади хроматографических пиков), от температуры пиролиза.

На основании этих данных рассчитана и построена зависимость скорости термодеструкции полиэфира ДПЛ от температуры. Это позволило, используя уравнение Аррениуса (рис. 6), определить суммарную энергию активации термодеструкции полимера ДПЛ в интервале 400—600°, которая оказалась равной 23,5 ккал/моль, что соответствует результатам термогравиметрического измерения.

деструкции полиэфира ДПЛ от температуры. Это позволило, используя уравнение Аррениуса (рис. 6), определить суммарную энергию активации термодеструкции полимера ДПЛ в интервале 400—600°, которая оказалась равной 23,5 ккал/моль, что соответствует результатам термогравиметрического измерения.

Выводы

1. Разработана хроматомасс-спектрометрическая установка для изучения термодеструкции полимеров в интервале температур 200—1000°.

2. Изучен процесс пиролиза полиэфира α,ω -диметил- β -пропиолактона. Показано, что продуктами пиролиза при 250—600° являются изобутилен и CO₂. Определена скорость образования изобутилена при разных температурах и рассчитана суммарная энергия активации термодеструкции.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 XII 1969

Литература

- Л. С. Мадорский, Термическая деструкция органических полимеров, изд-во «Мир», 1967.
- В. Л. Тальрозе, В. А. Павленко, Г. Д. Танцырев, В. Д. Гришин, Л. Н. Озеров, И. И. Кириллова, А. Э. Рафальсон, М. Д. Шутов, Приборы и техника эксперимента, 1965, № 6, 130.
- В. Л. Тальрозе, Г. Д. Танцырев, В. И. Горшков, Ж. аналит. химии, 20, 103, 1965.
- Комбинированный масс-спектрометр-хроматограф МХ-1307 (Хромасс-2). Описание и инструкция по монтажу и эксплуатации СКБ аналитического приборостроения АН СССР, 1962.
- M. Bigrassa, R. Sarmiento, Analyt. Chem., 37, 1041, 1965.

CHROMATOMASS-SPECTROMETRIC APPARATUS FOR STUDIES
OF THERMODEGRADATION OF POLYMERS.
PYROLYSIS OF POLY- α , α -DIMETHYL- β -PROPIOLACTONE

*N. A. Nikolaeva, B. G. Belen'kit, N. A. Glukhov,
Yu. V. Zhuravlev, Yu. N. Sazanov*

S u m m a r y

Apparatus for studies of polymer thermodegradation has been designated at the result of combination of chromatomass-spectrometer («MX-1307») with chromatograph «Tsvet-1» with microcolumn and pyrolytic cell working in dynamic and static regime at 200—1000°C. The apparatus has been tested on the example of pyrolysis of poly- α , α -dimethyl- β -propiolactone. The reaction starts at 250°. The main products are isobutene and CO₂. Kinetics of the pyrolysis have been studied. The value of activation energy practically coincides with the one founded by TGA technique.
