

**ПРИСТАВКА К ГАЗОЖИДКОСТНОМУ ХРОМАТОГРАФУ
ДЛЯ ПИРОЛИЗА В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ**

**Д. Г. Вальковский, В. В. Коршак, В. А. Хомутов,
Ю. Е. Дорошенко, Е. Е. Мозгова**

Изучению термической устойчивости различных классов органических соединений в последние годы уделяется значительное внимание. В большинстве случаев для этих целей применяются незамкнутые системы [1—4], а также пиролитические приставки [5, 6] к газожидкостным хроматографам, которые позволяют изучать пиролиз в токе инертного газа с одновременной подачей продуктов деструкции в хроматограф.

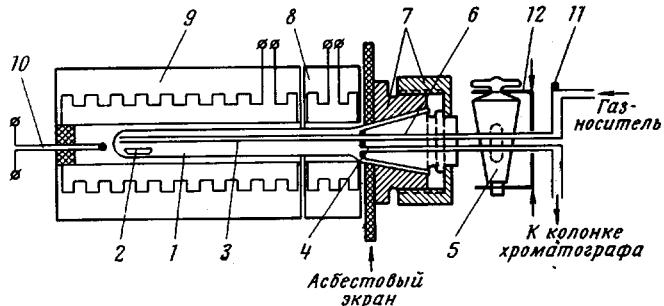


Рис. 1. Схема пиролитической приставки (см. текст)

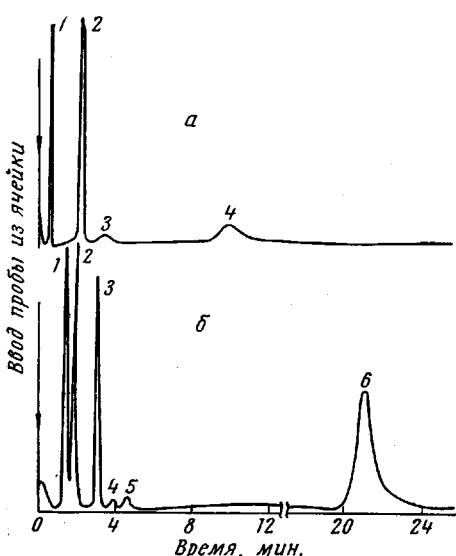


Рис. 2. Типичная хроматограмма газообразных продуктов пиролиза на цеолите СаА (5 Å) (а) и на Порапаке S (б)

а: 1 — водород; 2 — азот; 3 — метан; 4 — окись углерода; б: 1 — водород; 2 — метан; 3 — двуокись углерода; 4 — этилен; 5 — этан; 6 — вода

Рис. 3. Кривые выделения газообразных продуктов изотермического пиролиза *n*-квартфенила (штриховые линии) и полифенилена, полученного по методу Ковачика (сплошные линии) при 500 (1—3), 550 (1') и 600° (1'', 3'', 4'')

1 — 1'' — водород; 2 — метан; 3, 3'' — этилен; 4, 4'' — этан; N — число молей

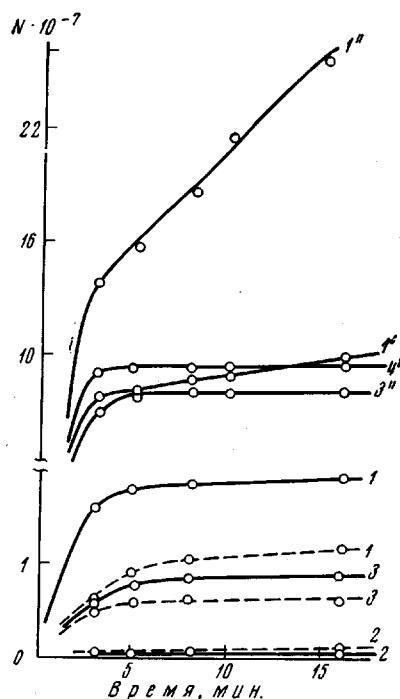


Рис. 3

В настоящей работе предложен прибор и метод пиролиза низко- и высокомолекулярных соединений, позволяющий проводить деструкцию летучих и нелетучих соединений в замкнутом объеме с анализом образующихся летучих продуктов в ходе деструкции или в конце ее.

Пиролитическая приставка (рис. 1) состоит из кварцевой пробирки 1, кварцевой лодочки 2, капилляров 3 и 4, служащих для подачи продуктов деструкции в хроматограф, крана 5 для отключения ячейки па время пиролиза без разрыва потока газоносителя, шлифа 6 и его крепления 7 для герметизации реакционного объема, микропечей 8 и 9, показывающей и регулирующей термопары 10. Основное требование, предъявляемое к микропечам для получения воспроизводимых результатов — равномерный обогрев по всей длине пробирки 1.

Пиролизатор снабжен дополнительным вводом для жидкого проб 11.

Для получения четкой хроматограммы необходимо, чтобы время подачи продуктов деструкции из ячейки в хроматографическую колонку было как можно меньше времени удерживания вещества, выходящего первым из колонки.

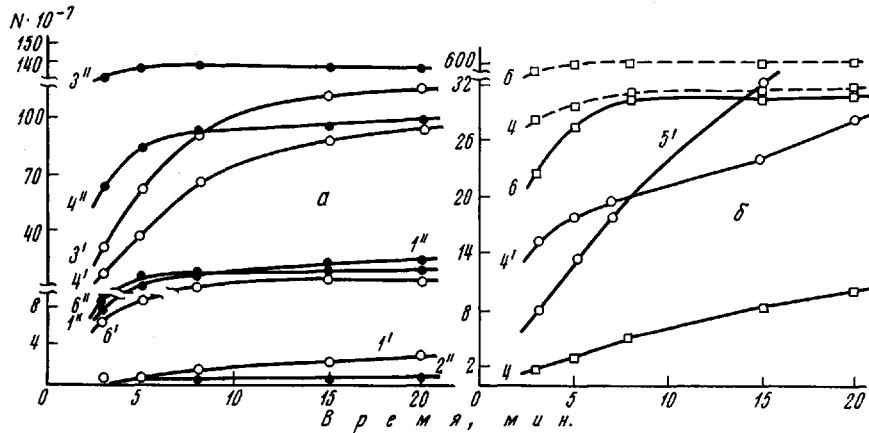


Рис. 4

Рис. 4. Кривые выделения газообразных продуктов изотермического пиролиза поли-1,3,4-оксадиазола, полученного термической циклодегидратацией полигидразида на основе дихлорангидрида 4',4''-дифенилфталидкарбоновой кислоты и дигидразида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты (а) и полиамидоамино-кислоты, полученной из 3,3'-диамино-бензидина и пиромеллитового диангидрида (штриховые линии), пиррона, полученного на ее основе циклизацией при 300° (сплошные линии) (б); при 400 (4, 6), 500 (1', 3'—6'); 550° (1''—4'', 6'');

1', 1'' — водород; 2'' — метан; 3', 3'' — азот; 4—4'' — двуокись углерода; 5' — окись углерода; 6—6'' — вода

Рис. 5. Кривые выделения газообразных продуктов при пиролизе нафталина (1, 2), антрацена (1', 2') и ксантона (1''—3'')

1—1'' — водород; 2—2'' — метан; 3'' — окись углерода; время прогрева при каждой температуре 8 мин.

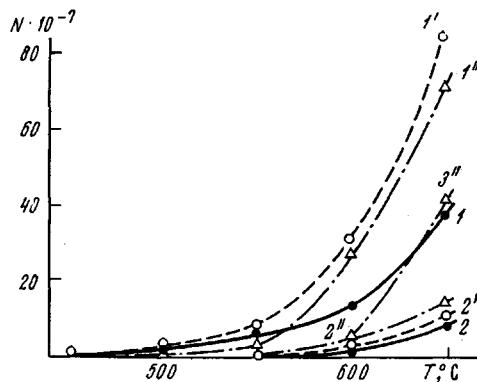


Рис. 5

Кран 5 со специальной прорезью, которая позволяет проходить газу-носителю через кран, минуя пиролитическую ячейку, смазывали апиезоном N. Керн крана прижимали специальным креплением 12, поскольку в процессе пиролиза в ячейке могло создаваться избыточное давление.

Пиролитическая ячейка была выполнена из кварца, хотя ее можно изготовить и из другого материала.

Данный прибор позволяет проводить деструкцию веществ в замкнутом объеме пиролитической ячейки при строго фиксированных температуре и времени деструкции. Ячейка во время пиролиза отключается от всех других газовых коммуникаций,

при этом исключается влияние скорости подачи газа-носителя на процесс деструкции, как это имеет место в проточной системе [5, 6].

Продолжительность нахождения веществ в нагретой до температуры опыта зоне и температура внутри пробирки 1 должны быть заранее известны. Для определения этих параметров производили предварительную калибровку пробирки 1. Скорость нагревания до заданной температуры не превышала 1,5—2 мин.

Для проверки герметичности ячейки проводили контрольный опыт в отсутствие вещества. Контрольный опыт состоял в том, что через прибор пропускали в течение 30 мин. газ-носитель (аргон), затем, закрыв ячейку поворотом крана 5, надвигали на пробирку по направляющим микропечи 8 и 9, предварительно нагретые до предполагаемой максимальной температуры опыта. Пробирку 1, скорость нагрева которой до заданной температуры заранее известна, нагревали в течение времени, отвечающего наибольшему для пиролиза веществ. После этого печи снимали и охлаждали пробирку до температуры хроматографической колонки. С помощью крана 5 соединяли ячейку с колонкой хроматографа. Если в этих условиях при максимальной чувствительности хроматографа не обнаруживали следов легколетучих продуктов, то ячейку считали герметичной и пригодной для работы.

При изучении пиролиза твердых веществ в кварцевой лодочке взвешивали 15 мг твердого соединения, которое помещали в ячейку, после чего закрепляли шлиф 6 с помощью крепления 7 и затем поворотом крана 5 подавали в ячейку инертный газ для удаления воздуха. Если образец жидкий, его вводили микроприцем через пробник 11 в предварительно собранную и охлажденную до нужной температуры ячейку. После этого поворотом крана 5 отключали пробирку от газовой линии хроматографа. Сначала надвигали микропечь 8, предварительно нагретую до нужной температуры, и прогревали часть пробирки у шлифа для достижения более равномерного прогрева всего реакционного объема. Это особенно существенно при пиролизе легколетучих веществ, распределяющихся по всему объему замкнутого пространства ячейки. Затем надвигали вторую микропечь 9 и проводили пиролиз. Через определенное по условиям опыта время обе печи убирали, охлаждали реакционную пробирку до температуры хроматографической колонки и поворотом крана 5 подавали летучие продукты в хроматограф.

На рис. 2, а показана хроматограмма газообразных продуктов деструкции полимера 1,3,4-оксациазола при 550°, полученная на хроматографе «Хром-III» (ЧССР), колонке длиной 120 см, наполненной цеолитом CaA (5 Å), при скорости газа-носителя (аргона) 40 мл/мин, температуре колонки 35° и детекторе по теплопроводности. На рис. 2, б представлена хроматограмма продуктов деструкции при 550° поламидоаминокислоты на основе 3,3'-диаминобензидина и пиромеллитового диангидрида, полученная на колонке длиной 2,4 м, заполненной Порапаком S, при 80° и скорости газа-носителя (аргона) 30 мл/мин.

На рис. 3—5 приведены кривые выделения газообразных продуктов деструкции ряда веществ, позволяющие оценить возможности предлагаемого метода: изучение кинетических зависимостей (рис. 3, 4) или сравнение термической устойчивости в одинаковых условиях пиролиза (рис. 5). Ошибка при измерениях во всех случаях не превышала 2—3 отн. %

Как видно из рис. 3, основное газовыделение для фениленов при температурах, близких к началу их разложения, практически заканчивается в первые 5—8 мин. нагревания. При более высоких температурах либо оно стремится к пределу (рис. 3, кривые 1, 2, 3—4''), либо процесс продолжается с постоянной скоростью (кривые 1', 1''). Для гетероциклических систем такое «запределивание» наблюдается не всегда (рис. 4). Последнее обстоятельство затрудняет выбор такого времени пиролиза, которое явилось бы оптимальным при сравнительной оценке термостойкости нескольких классов соединений. В то же время увеличение продолжительности пиролиза может привести к протеканию нежелательных вторичных реакций.

Однако для изучения сравнительной термической устойчивости определенного круга веществ, например ароматических, нам казалось возможным выбрать «стандартное» время пиролиза, например 8 мин. Такое сравнительное изучение термической устойчивости было проведено нами ранее для ряда фениленов [7] и бензоилен-бензимидазолов [8].

Таким образом, описанная система позволяет осуществлять пиролиз небольших количеств низкомолекулярных, твердых и полимерных соединений в строго фиксированных условиях и при сравнительной простоте в исполнении обеспечивает в сочетании с хроматографическим анализом высокую чувствительность и достаточную точность метода.

Отметим теперь некоторые ограничения его применения. Метод применим для исследования только медленных процессов. Продукты, подаваемые из ячейки в хроматограф (при необогреваемом кране 5), могут иметь температуру кипения не выше 150°.

С помощью описанного выше прибора нами было исследовано влияние химического строения полимеров типа «пирронов» на их термическую устойчивость и выявлена роль дефектных структур в макромолекулах [8].

Выводы

1. Разработана конструкция приставки к газожидкостному хроматографу для изучения пиролиза низко- и высокомолекулярных веществ в замкнутом объеме в интервале температур от 200 до 700°.

2. Показаны принципиальные возможности предложенного прибора и метода изучение кинетики деструкции и сравнение термической устойчивости ряда веществ в одинаковых условиях пиролиза.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
27 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Paulik, J. Paulik, J. Erdely, Z. analyt. Chem., **160**, 241, 1959.
2. J. Paulik, H. Macshausy, F. Paulik, J. Erdely, Plaste und Kautschuk, **8**, 588, 1961.
3. A. H. Frazer, J. M. Sarasohn, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 1649, 1966.
4. E. Horowitz, T. P. Perros, Inorg. Nuclear. Chem. Letters, **26**, 139, 1964.
5. G. C. Hewitt, D. T. Witham, Analyst, **86**, 643, 1961.
6. S. S. Hirsch, M. R. Lilyquist, J. Appl. Polymer Sci., **11**, 305, 1967.
7. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Д. Г. Вальковский, В. А. Хомутов, Высокомолек. соед., **Б13**, 695, 1971.
8. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, В. А. Хомутов, Р. Д. Федорова, Докл. АН СССР, **200**, 1361, 1971.

ATTACHMENT TO A GAS-LIQUID CHROMATOGRAPH FOR PYROLYSIS OF LOW AND HIGH-MOLECULAR SUBSTANCES IN A CLOSED VOLUME

*D. G. Val'kovskii, V. V. Korshak, V. A. Khomutov,
Yu. E. Doroshenko, K. K. Mozgova*

Summary

A pyrolyzer for a gas-liquid chromatograph is proposed which allows to carry out pyrolysis of low- and high-molecular compounds in a closed volume and to analyze volatile decomposition products in the course of pyrolysis or at the end of the process.