

## Pyrolýza ataktického polypropylénu

P. DRIENOVSKÝ, O. KYSEĽ

*Laboratórium polymérov Slovenskej akadémie vied,  
Bratislava*

Metódou plynovej chromatografie sa skúmala pyrolýza ataktického polypropylénu v prúde vodíka. Pri nižších teplotách (do 700 °C) prevládajúcim plynným produktom je propylén, kým pri vyšších teplotách prevládajúcimi produktmi sú metán a etylén. Prietoková rýchlosť nosného plynu (vodíka) nemá podstatný vplyv na množstvo vznikajúcich plynných látok (okrem etylénu). Vyslovil sa predpoklad, že nepatrné množstvo propylénu pri pyrolýze polypropylénu v stacionárnych podmienkach súvisí s priebehom sekundárnych reakcií propylénu. V diskusii o spôsoboch tvorby zistených plynných produktov sa pripisuje určitý význam procesom izomerizácie voľných makroradikálov.

Štúdium termickej deštrukcie polypropylénu má značný praktický a teoretický význam v súvislosti s jeho výrobou a využitím. V literatúre je viac prác [1—6], týkajúcich sa štúdií procesov termooxidačnej degradácie a zameračných na vyhľadávanie efektívnych antioxidantov. Ďalšie práce v tejto oblasti sa zapodieajú deštrukciou polypropylénu vo vákuu alebo v inertnej atmosfére [7—11]. Metóda plynovej chromatografie, resp. chromatografie plyn—kvapalina [7, 8, 12, 13] vo výskume týchto procesov umožňuje stanoviť individuálne produkty, čo má podstatný význam pri interpretácii mechanizmu deštrukčných procesov. Deštrukcia polypropylénu za neprítomnosti kyslíka do 300 °C prebieha veľmi pomaly [5, 7] a pri 412 °C sa počas 30 minút polypropylén rozruší prakticky úplne [7]. Metódou hmotnostnej spektrometrie [11], ako aj plynovej chromatografie [7, 8] sa zistili tieto produkty deštrukcie polypropylénu za neprístupu vzduchu: vodík, metán, etán, propán, etylén, propylén, bután, izobutylén, butény, pentán, pentény a niektoré vyššie uhľovodíky. Na základe porovnania uvedených produktov s produktmi vznikajúcimi pri deštrukcii polyetylénu za tých istých podmienok sa vyslovil predpoklad o priebehu izomerizačných reakcií pri deštrukčných procesoch [8].

Účelom tejto práce je štúdium priebehu tvorby plynných produktov vznikajúcich pyrolýzou ataktického polypropylénu pri vyšších teplotách. Práca predstavuje časť výskumov vykonaných v našom laboratóriu, konečným cieľom ktorých je vypracovanie vhodnej chromatografickej metódy pre kvantitatívne vyhodnocovanie metód prípravy modifikovaných polymérov polypropylénu.

## Experimentálna časť

### Použité látky

Ataktický polypropylén ( $[\eta] = 1,42$ , dl/g, dekalín 30 °C) sa rozpustil v éteri, pridal sa metylalkohol a vyzrážaný polypropylén sa oddelil. Ostávajúca časť polypropylénu v éterovom roztoku, z ktorej sa zhotovovali fólie odparovaním nad destilovanou vodou, vyzrážala sa acetónom. Polypropylénové fólie sa spočiatku sušili voľne na vzduchu, potom v exsikátore nad kyselinou sírovou.

Použitú rozpúšťadlá (metylalkohol, éter a acetón) sa čistili obvyklými metódami [16].

### Metóda pyrolýzy

Pyrolytickú nádobku použitú v našich pokusoch sme opísali v [17]. Princíp pyrolýzy spočíval v spaľovaní odváženého množstva polypropylénu (3—4 mg) na platinovej fólii, rozžeravenej elektrickým prúdom a predradenej pred chromatografickú kolónu. Doba pyrolýzy vo všetkých pokusoch bola 11,6 s. Teplota pyrolýzy sa kontrolovala Pt—PtRh termočlánkom a zapisovala sa potenciometrom o rozsahu 10 mV.

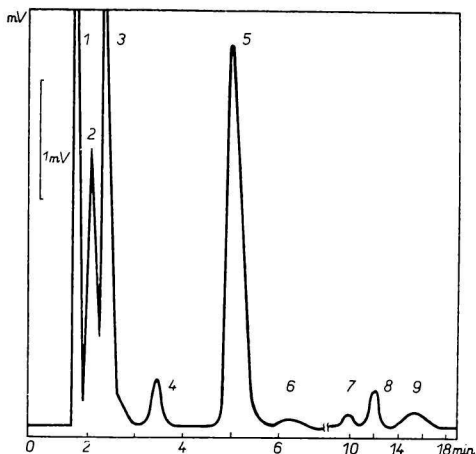
### Analýza produktov

Produkty pyrolýzy sa analyzovali metódou plynovej chromatografie s tepelnovodivnou detekciou [14]. Ako nosný plyn sa použil vodík. Dĺžka sklenej chromatografickej kolóny, stočenej do špirály, bola 5 m; jej vnútorný priemer bol 4 mm. Ako zakotvená fáza, nanosená na alusile, použil sa prečistený ataktický polypropylén (2,5 % váh.). Teplota kolóny sa udržiavala vzdušným termostatom pri izbovej teplote. Tlak nosného plynu, meraný na vstupe do kolóny, bol  $440 \pm 5$  torr. Prietoková rýchlosť nosného plynu, meraná na výstupe z chromatografickej kolóny, bola 72 ml/min. Na vyhotovenie katarometra sa použil platinový drôtik o priemere 20  $\mu$ m. Odpor jedného katarometra bol 24,8  $\Omega$ . Jednosmerný prúd z akumulátora, prechádzajúci detektormi, bol 180 mA. Pyrogramy sa zaznamenávali zapisovačom eKB 0 III o rozsahu 5 mV.

Maximá na pyrograme sa identifikovali štandardnými látkami. Množstvo vznikajúcich produktov sa odčítalo z kalibračných kriviek. Koncentrácia plyných produktov sa na príslušných obrázkoch vyjadřila v móloch na 1 mg polypropylénu. Vo všetkých pokusoch použitý návažok bol 3 mg, maximálne 4 mg. Pri vyšších návažkoch dochádza k nelineárnemu vzrastu koncentrácie jednotlivých plyných produktov.

## Výsledky a diskusia

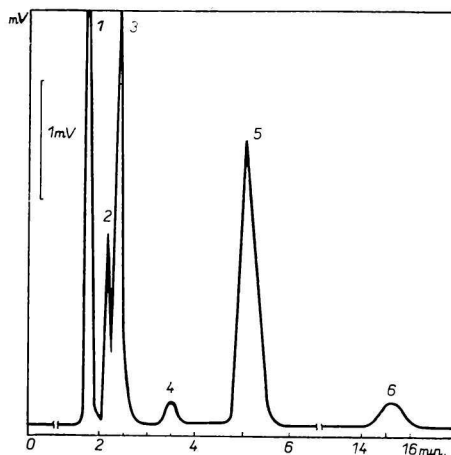
Na obr. 1 je ako príklad uvedený pyrogram, zaznamenaný pri pyrolýze 3 mg ataktického polypropylénu vo vodíkovej atmosfére pri teplote 660 °C. Jednotlivé maximá, identifikované podľa štandardných plynov, zodpovedajú týmto plyným produktom: metán, etán, etylén, propán, propylén a *trans*-2-butylén. Ak návažok polypropylénu zvýšime na 5,5 mg a pyrolýzu uskutočnime pri tej istej teplote, dostaneme pyrogram, ktorý je na obr. 2. Na rozdiel od predchádzajúceho pyrogramu možno tu pozorovať okrem už známych maxim ďalšie, ktoré zodpovedajú izobutánu, 1-butylénu a *cis*-2-butylénu. Pretože plocha jednotlivých vln je priamo úmerná koncentrácii vznikajúcich produktov, podľa obr. 1 a 2 možno usúdiť, že uhľovodíkov o štyroch uhlíkových atónoch sa tvorí najmenej, a aj to len v oblasti nízkych teplôt.



Obr. 1. Pyrogram ataktického polypropylénu (3 mg).

Pyrolýza pri 660 °C, nosný plyn vodík, prietoková rýchlosť 72 ml/min.

1. metán; 2. etán; 3. etylén; 4. propán; 5. propylén; 6. *trans*-2-butylén.

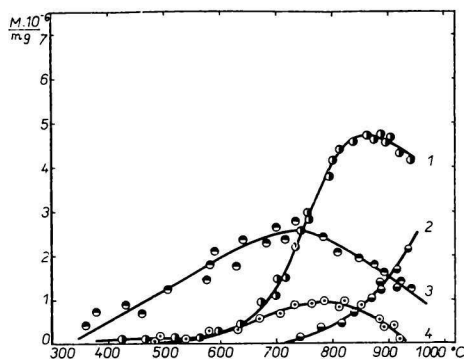


Obr. 2. Pyrogram ataktického polypropylénu (5,5 mg).

Pyrolýza pri 660 °C, nosný plyn vodík, prietoková rýchlosť 72 ml/min.

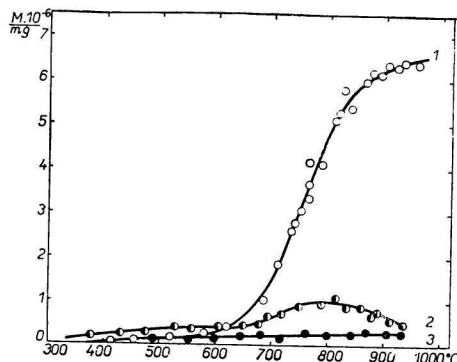
1. metán; 2. etán; 3. etylén; 4. propán; 5. propylén; 6. izobután; 7. 1-butylén; 8. *trans*-2-butylén; 9. *cis*-2-butylén.

Na obr. 3 a 4 je znázornené množstvo vznikajúcich produktov v závislosti od teploty. Ako vidieť, za našich podmienok pyrolýzy sa merateľné množstvá produktov začínajú tvoriť približne pri 320 °C. V oblasti teplôt od 320 °C do 600 °C dochádza k rovnomernému vzrastu koncentrácie jednotlivých produktov so zvyšovaním teploty, pričom prevládajúcim produktom pyrolýzy je tvorba monoméru. Po prekročení teploty 600 °C koncentrácia vznikajúceho propylénu ďalej rovnomerne rastie s teplotou až do teploty 720 °C



Obr. 3. Množstvo vznikajúcich produktov pyrolýzy polypropylénu v závislosti od teploty pyrolýzy.

1. etylén; 2. acetylén; 3. propylén; 4. *trans*-2-butylén.



Obr. 4. Množstvo vznikajúcich produktov pyrolýzy polypropylénu v závislosti od teploty pyrolýzy.

1. metán; 2. etán; 3. propán.

a pri ďalšom zvyšovaní teploty jeho koncentrácia po prechode maximom začína klesať. Množstvo vznikajúceho metánu a etylénu po prekročení teploty 600 °C sa začína podstatne zväčšovať a v prípade etylénu dosahuje maximálnu hodnotu pri teplote 860 °C. Maximálne množstvo tvorby metánu je posunuté smerom k vyšším teplotám až o 100 °C.

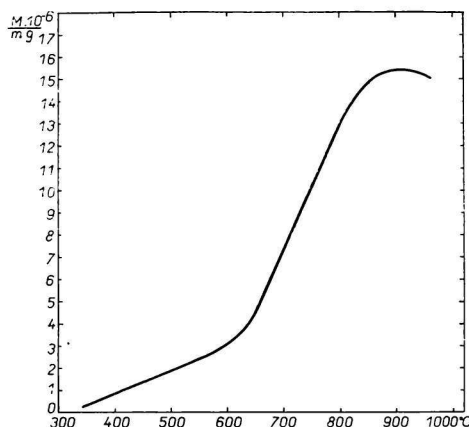
Ku vzniku acetylénu (obr. 3, krivka 2) dochádza až pri teplote 720 °C, t. j. pri teplote, pri ktorej sa dosahuje maximálne množstvo monoméru. Z príslušných kriviek vidieť, že koncentrácia acetylénu so zvyšovaním teploty sa zväčšuje rýchlejšie, než je znižovanie množstva tvorby monoméru v tom istom intervale teplôt.

Množstvo *trans*-2-butylénu vznikajúceho so zvyšovaním teploty vidieť na obr. 3, krivka 4. Podľa tejto krivky maximálne množstvo sa dosahuje pri teplote 800 °C. Pri ďalšom zvyšovaní teploty koncentrácia *trans*-2-butylénu sa znižuje a pri 935 °C klesne na nulovú hodnotu.

Koncentrácia propánu (obr. 4, krivka 3) vzrastá lineárne v celom skúmanom intervale teplôt, pričom jeho percentuálne zastúpenie z analyzovaných produktov pyrolýzy je najmenšie, najmä v oblasti vyšších teplôt.

Ďalší zistený parafín, etán (obr. 4, krivka 2), vzniká v maximálnom množstve pri teplote 800 °C, t. j. pri tej istej teplote, ako je to v prípade *trans*-2-butylénu.

Na obr. 5 je narastanie množstva plynných produktov (od C<sub>1</sub> do C<sub>6</sub>) so zvyšovaním teploty pyrolýzy. Táto krivka sa získala sumáciou všetkých kriviek, uvedených na obr. 3 a 4. Z charakteru tejto krivky vidieť, že pyrolýza nastáva pri teplote asi 300 °C, čo súhlasí s pozorovaním iných autorov [7, 8]. Narastanie celkového množstva plynných produktov so zvyšovaním teploty je zrejme z obr. 5.

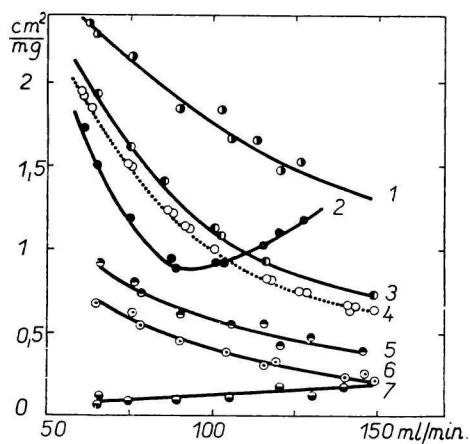
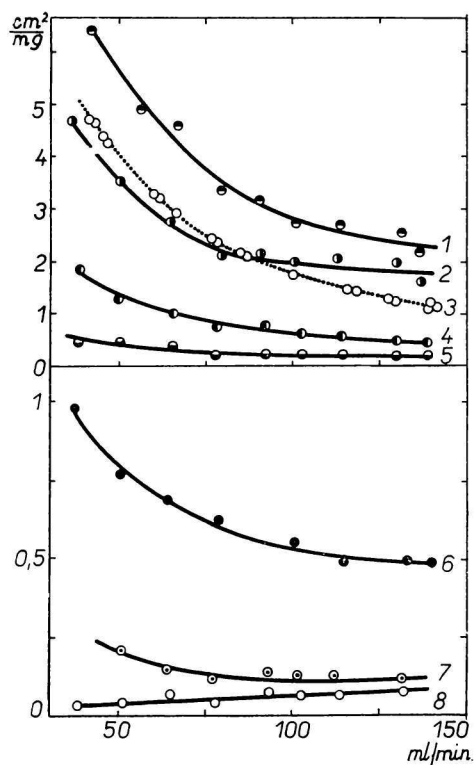


Obr. 5. Celkové množstvo vznikajúcich plynných produktov (C<sub>1</sub> až C<sub>6</sub>) v závislosti od teploty pyrolýzy.

Zaujímavé sú aj výsledky, vzťahujúce sa na vplyv prietokovej rýchlosti nosného plynu na množstvo produktov vznikajúcich pri pyrolýze. Zvýšenie prietokovej rýchlosti nosného plynu (vodíka), meranej na výstupe z kolóny, dosahuje sa zvýšením tlaku plynu na vstupe do chromatografickej kolóny, čo však znamená, že so zvyšovaním tlaku na vstupe bude sa zvyšovať aj koncentrácia vodíka v „aktívnej zóne pyrolytickej reakcie“. Treba poznamenať, že prietoková rýchlosť nosného plynu je dôležitým parametrom v chromatografickej analýze a má bezprostredný vplyv na oddeľovací efekt kolóny [14] a tým aj na plochu zapisovaných vln. Preto na obr. 6 a 7, na ktorých je uvedený vplyv prietokovej rýchlosti nosného plynu na množstvo vznikajúcich produktov, je ukázaná i zmena plochy vlny štandardného plynu (obr. 6, krivka 3 a obr. 7, krivka 4) — acety-

lénu — ktorý sme zvolili preto, lebo má približne priemernú tepelnú vodivosť všetkých analyzovaných plynov.

Porovnávaním priebehu kriviek, prislúchajúcich jednotlivým produktom, so štandardnou krivkou acetylénu vidieť, že zvyšovanie prietokovej rýchlosti nosného plynu od 40 do 150 ml/min., resp. zvyšovanie koncentrácie vodíka v „aktívnej zóne reakcie“ nevyplýva podstatne na väčšinu zistených produktov. V prípade propánu registrovaná plocha sa však rovnomerne zväčšuje so zvyšovaním prietokovej rýchlosti (obr. 6, krivka 8, obr. 7, krivka 7), nehladiac na to, že pri vyšších prietokových rýchlostiach v dôsledku rýchlejšieho vymývania jednotlivých frakcií z chromatografickej kolóny nosným plynom musí zaznamenávaná plocha vlny klesať.



Obr. 7. Vplyv prietokovej rýchlosti nosného plynu (vodíka) na množstvo vznikajúcich produktov.

Pyrolýza pri 660 °C, návažok 3 mg.

1. propylén; 2. etylén; 3. metán; 4. štandardný plyn (acetylén); 5. *trans*-2-butylén; 6. etán; 7. propán.

Obr. 6. Vplyv prietokovej rýchlosti nosného plynu (vodíka) na množstvo vznikajúcich produktov.

Pyrolýza pri 880 °C, návažok 3 mg.

1. metán; 2. etylén; 3. štandardný plyn (acetylén); 4. acetylén; 5. etán; 6. propylén; 7. *trans*-2-butylén; 8. propán.

Vplyv prietokovej rýchlosti sa podstatnejšie prejavuje v prípade tvorby etylénu, pričom tento efekt je výraznejší pri nižšej teplote pyrolýzy.

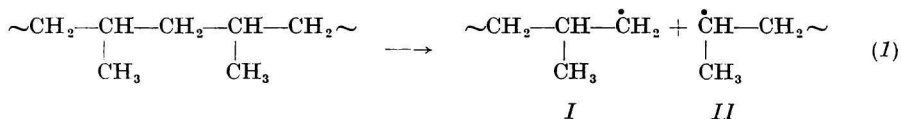
V skúmanej oblasti prietokových rýchlostí nosného plynu nemá zvyšujúca sa koncentrácia vodíka prakticky nijaký vplyv na tvorbu metánu. V prípade ostatných plynných pyrolytických produktov v oblasti vyšších prietokových rýchlostí možno pozorovať

nepatrné zvyšovanie koncentrácie produktov so zvyšovaním prietokovej rýchlosti nosného plynu.

Podľa všeobecne prijatých predstáv termická deštrukcia vinylových polymérov je radikálový reťazový proces [18]. Určité ťažkosti spôsobuje nejednoznačnosť riešenia problému tvorby iniciačných aktívnych centier. Pokusy o vypracovanie kinetickej metódy, ktorá by umožnila zistiť, či iniciácia prebieha na náhodnom mieste reťazca alebo na koncových skupinách [19], nevedú k dostatočne prísny kritériám pre riešenie tohto problému [20]. Na základe rozboru kinetických kriviek počtu rozštiepených väzieb pri jednotlivých typoch deštrukčných reakcií (depolymerizácia, izomerizácia, prenos reťazca) v závislosti od doby ohrevu vyslovil sa predpoklad [21], že polymérny reťazec, obzvlášť v oblasti vyšších teplôt, prestáva sa štiepiť v strede a štiepi sa na koncoch. Na druhej strane existujú experimentálne výsledky, ktoré podporujú koncepciu štiepenia slabých väzieb [22].

Interpretácia výsledkov termickej deštrukcie polypropylénu v oblasti nižších teplôt (do 400 °C) vo väčšine prípadov je založená na štiepení väzby C—C základného reťazca s prihliadnutím na nižšiu energiu tejto väzby v porovnaní s priemernou väzbovou energiou väzieb C—H [18, 19]. Naproti tomu interpretácia mechanizmu termooxidačnej deštrukcie polypropylénu je založená na labilitate terciárneho vodíka [1, 4, 6].

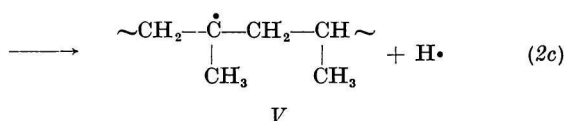
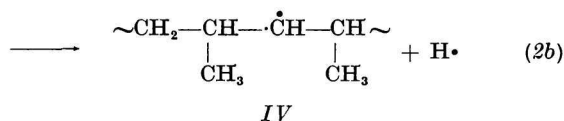
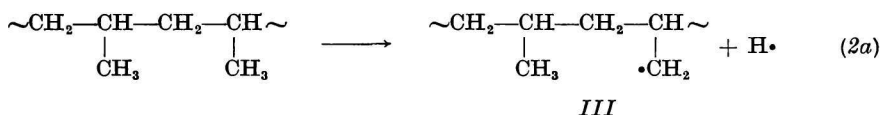
Za predpokladu, že štiepenie väzieb C—C nastáva v strednej časti reťazca, možno očakávať, že v iniciačnom stupni deštrukčnej reakcie budú vznikať makroradikály podľa tejto schémy:



Podstatne odlišné chovanie izotactickej a atactickej formy niektorých vinylových polymérov pri deštrukcii v oblasti nižších teplôt súvisí so slabšími väzbami C—C, spájajúcimi terciárne a kvartérne uhlíkové atómy, v dôsledku čoho v prípade vetvených štruktúr spravidla vzniká viac plynných produktov [23, 24].

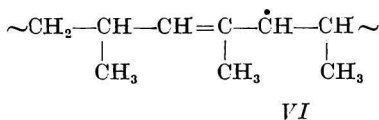
Pri štúdiu termickej deštrukcie nasýtených uhľovodíkov, vychádzajúc z reťazových predstáv mechanizmu rozkladu, bolo možné v niektorých prípadoch (lineárne nasýtené uhľovodíky) predpovedať množstvá vznikajúcich produktov, ako aj reakcie rozpadu parafínov o rôznej štruktúre [25]. Na to, pravda, bolo potrebné poznať relatívne rýchlosti reťazových reakcií; vypočítali sa na základe jednoduchého empirického pravidla, podľa ktorého rýchlosť uvoľňovania vodíka je priamo úmerná prítomnému počtu väzieb C—H [25].

Ďalej sa predpokladalo, že vodíkový atóm môže vzniknúť štiepením primárnej, sekundárnej a terciárnej väzby C—H, pričom rýchlosti uvoľňovania primárneho, sekundárneho a terciárneho vodíkového atómu pri 600 °C sú v pomere 1 3,2 10,3, t. j. v nepriamo úmernom pomere ich aktivačných energií uvoľňovania [25]. Je zaujímavé poznamenať, že zavedením izomerizačných reakcií voľných radikálov do deštruktívneho mechanizmu uhľovodíkov sa dosiahne oveľa lepšia súhlas medzi pozorovanými a vypočítanými množstvami tvoriacich sa produktov [25]. Ak budeme výsledky uvedených výskumov aplikovať na pyrolýzu polypropylénu, možno v prvom štádiu pyrolýzy očakávať tvorbu týchto radikálov:

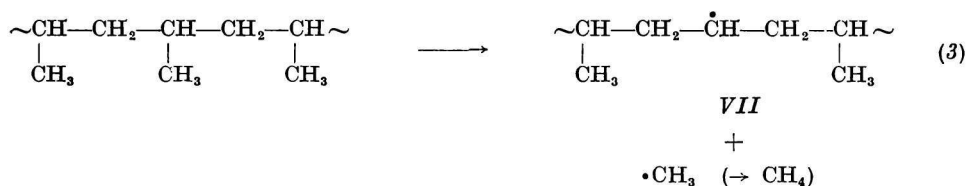


Tvorba polypropylénových makroradikálov o štruktúre III, IV a V sa môže realizovať v pomere väzbových energií primárneho, sekundárneho a terciárneho vodíka, t. j. v pomere 1 3,2 10,3. Predpoklad o priebehu iniciačných reakcií typu 2a, 2b a 2c potvrdzuje aj prevládajúce množstvo vznikajúceho vodíka spomedzi plynných produktov (až 97 % pri ožarovaní) i v oblasti teplôt tekutého dusíka [32]. V našich podmienkach sme nestanovovali vznikajúci vodík, pretože pyrolýza prebiehala za prítomnosti vodíka ako nosného plynu. Za použitia dusíka ako nosného plynu sme pozorovali prevládajúce množstvo vodíka [26].

Štruktúra makroradikálu typu V sa identifikovala pri ožarovaní izotaktického polypropylénu metódou anizotropie spektier EPR, pričom tento radikál je prevládajúci pri teplote 77 °K, zatiaľ čo pri izbovej teplote prevláda makroradikál alylového typu [15]:



Za našich podmienok pyrolýzy polypropylénu do teploty asi 700 °C charakteristickým produktom je monómér, zatiaľ čo pri pyrolýze nad touto teplotou charakteristickými produktmi sú metán a etylén. Relatívne vysoké množstvá týchto produktov, obzvlášť metánu pri vysokých teplotách, ťažko vysvetliť bez predpokladu tvorby metylových radikálov. Pri vysokých teplotách vzniku metylových radikálov napomáhajú dvojitú väzbu v základnom reťazci polyméru, pretože na odštiepenie metylovej skupiny v polohe  $\alpha$  s ohľadom na dvojitú väzbu spotrebúva sa až o 20 kcal energie menej, než je to v prípade metylových skupín, viazaných na inom mieste reťazca [27]. Na základe uvedeného možno predpokladať tento iniciačný stupeň pri vyšších teplotách:



Avšak skutočnosť, že metán a etán sa začínajú tvoriť takmer súčasne s propylénom, i keď v nižších koncentráciách, máme právo predpokladať existenciu iniciačného stupňa reakcie (3) s určitou pravdepodobnosťou aj v oblasti nižších teplôt.

Iniciačný stupeň pyrolýzy polymérov pri vysokých teplotách má mimoriadny význam s ohľadom na dôležitosť procesov migrácie vodíkového atómu pozdĺž polymérneho reťazca. Od štruktúry primárne vzniknutého makroradikálu v oblasti vysokých teplôt bude prakticky závisieť celý mechanizmus deštrukcie, pretože izomerizačné procesy ako monomolekulové reakcie za týchto podmienok budú prebiehať oveľa rýchlejšie než substitučné, resp. rekombinačné reakcie [27].

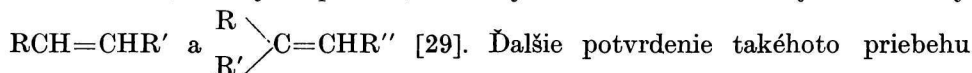
Izomerizácia voľných radikálov je jedna z možných propagačných reakcií, ktorá sa s úspechom používa na objasnenie priebehu rozličných radikálových procesov [27]. V. V. Vojevodskij [28], aplikujúc F. O. Riceho [25] teoretické predstavy o priebehu pyrolýzy nasýtených alifatických uhľovodíkov na pyrolýzu olefínov, najvýznamnejšiu úlohu pripísal izomerizačným procesom vznikajúcich radikálov, čo mu umožnilo i predpovedať množstvá produktov tvoriacich sa pri deštrukcii, pričom súhlas teórie s experimentom sa dosahuje veľmi dobrý.

Podľa Vojevodského predstavy migrácia vodíkového atómu, resp. metylovej skupiny nastáva do polohy  $\beta$ ,  $\gamma$  atď. voči voľnej valencii voľného radikálu. Štiepenie radikálu takisto nastáva v polohe  $\beta$  voči voľnej valencii radikálu. Poloha  $\alpha$  v prípade izomerizácie, ako aj v prípade štiepenia sa neuvažuje z dôvodov značných sterických zábran [28]. Aplikujúc uvedené predstavy na poly-





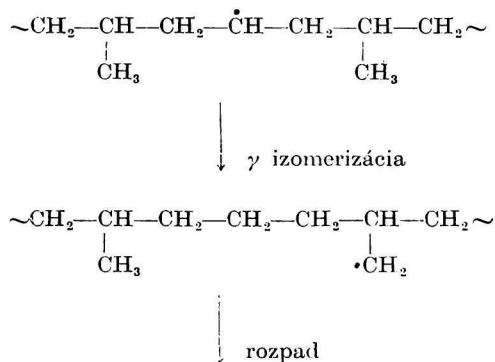
Takýto priebeh izomerizačných procesov, ako aj disproporcionačných reakcií voľných radikálov potvrdzuje prítomnosť dvojitych väzieb v čiastočne deštruovanom ataktickom a tiež izotaktickom polypropyléne, čo sa potvrdilo štúdiom infračervených spektier, na ktorých sa identifikovali najmä štruktúry



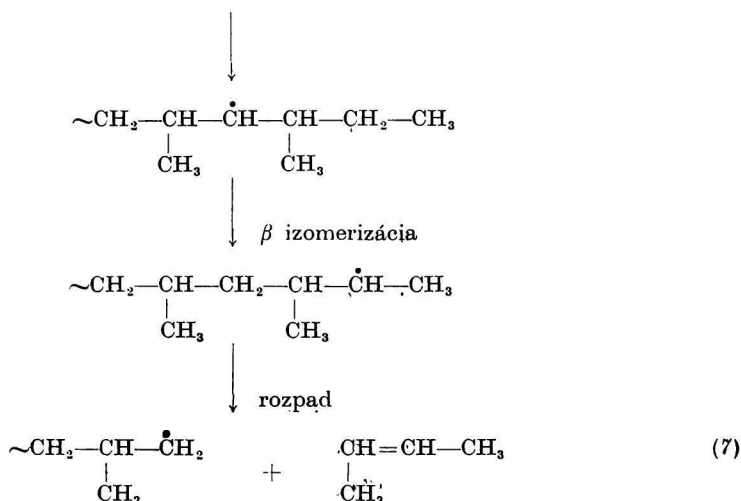
Ďalšie potvrdenie takéhoto priebehu procesov vidieť z našich výsledkov. Disproporcionáciou makroradikálov typu *III*, *IV* a *V* sa tvoria makroradikály typu *I* a *II*, ktorých ďalším rozpadom bude vznikáť predovšetkým propylén. Výsledky ukazujú, že v oblasti nižších teplôt (do 700 °C) prevládajúcim produktom je práve tvorba propylénu.

Podľa priebehu kriviek množstva vznikajúcich produktov v závislosti od teploty (obr. 3 a 4) vidieť, že od najnižších skúmaných teplôt takmer súčasne s propylénom vzniká i metán, etán, propán, etylén a *trans*-2-butylén, hoci v oveľa menších množstvách. Uvedené reakcie izomerizácie a rozpadu voľných makroradikálov nevysvetľujú tvorbu týchto produktov. V oblasti nižších teplôt za našich podmienok, keď vznikajúci propylén je nepretržite unášaný prúdom nosného plynu, ťažko možno predpokladať, že metán, etán, etylén a *trans*-2-butylén sú produktmi sekundárnych reakcií, ktorých by sa zúčastňoval primárne vzniknutý propylén. V prípade tvorby metánu a etánu pri nižších teplotách omnoho pravdepodobnejším sa zdá priebeh reakcie (3) za vzniku makroradikálu o štruktúre *VII*, pričom metylové radikály sa môžu rekombinovať s vodíkovými alebo metylovými radikálmi. Priebeh takýchto rekombinačných reakcií nevyžaduje aktivačnú energiu [27].

Interpretácia vzniku etylénu a *trans*-2-butylénu predstavuje určité ťažkosti, pretože treba predpokladať podstatnejšie zásahy do štruktúry makromolekuly. Totiž skutočnosť, že etylén a *trans*-2-butylén sú primárnymi produktmi pyrolýzy, dáva právo predpokladať, že ich tvorba priamo súvisí s mechanizmom rozpadu makromolekulového reťazca. V prípade etylénu možno uviesť túto schému:







Medzi jednotlivými formami radikálov, ktoré vznikli v procesoch izomerizácie voľných radikálov, môže sa ustáliť určitá rovnováha [25]. Napríklad v našom prípade takáto rovnováha sa môže uplatňovať pri makroradikáloch o štruktúre *III*, *IV* a *V*:



Ťažkosti výpočtu množstva produktov vznikajúcich pri pyrolýze polypropylénu, vychádzajúc z tých istých teoretických predstáv ako v prípade deštrukcie jednoduchých lineárnych uhľovodíkových molekúl [25, 28], spočívajú v neznalosti relatívnych rýchlostí rozpadu makromolekulových radikálov. Na približné vyhodnotenie týchto rýchlostí treba poznať rovnovážne konštanty pre jednotlivé izoméne makroradikály, o ktorých však vieme ešte menej než o rýchlostných konštantách izomerizačných reakcií jednotlivých makroradikálov.

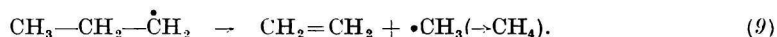
Podľa štruktúry polypropylénovej makromolekuly, ako aj podľa tepelného efektu polymerizácie propylénu (asi 20 kcal/mól) možno očakávať, že pri termickej deštrukcii polypropylénu bude vznikať iba nepatrné množstvo monoméru [18]. Zistilo sa, že za stacionárnych podmienok experimentu pri teplote 387 °C sa tvorí 0,2 % váh. z celkového množstva prechavých látok monoméru [31]. Z kriviek na obr. 3 vyplýva, že v našom prípade vzniká propylénu oveľa viac. Napríklad pri teplote 380 °C sa tvorí 4 % váh. z celkového množstva vzatého polypropylénu a pri teplote 600 °C až 8,4 % monoméru. Za našich podmienok uskutočnenia pyrolýzy vznikajúce produkty sú v krátkom časovom intervale (maximálne 4 sekundy) unášané z aktívnej zóny reakcie prúdom nosného plynu priamo na chromatografickú kolónu, čím je znemožnené vytvoreným produktom zúčastňovať sa sekundárnych reakcií, alebo presnejšie,

sekundárne reakcie za týchto „dynamických“ podmienok sú podstatne potlačené. Z porovnania týchto množstiev vznikajúceho monoméru v odlišných experimentálnych podmienkach pyrolýzy možno usúdiť, že pri pyrolýze za stacionárnych podmienok takisto vzniká primárne propylén v oveľa väčších množstvách než 0,2 %, avšak v dôsledku sekundárnych procesov jeho koncentrácia klesá.

Po prekročení teploty 720 °C charakteristickými plynnými produktmi pyrolýzy sa stávajú metán a etylén a okrem toho sa objavuje nový produkt deštrukcie — acetylén. Z priebehu experimentálnych kriviek v tejto oblasti (množstvo vznikajúceho propylénu klesá, zatiaľ čo množstvo metánu, etylénu a acetylénu stúpa) možno usúdiť, že časť prevládajúcich produktov sa tvorí v dôsledku priebehu sekundárnych reakcií, ktorých sa priamo zúčastňuje propylén. Pretože však pokles množstva vznikajúceho propylénu s teplotou je menší než vzrast množstiev iba metánu a etylénu, nemožno predpokladať tvorbu produktov sekundárne z propylénu podľa jednoduchej stechiometrickej rovnice:



Je pravdepodobné, že i v tejto teplotnej oblasti tvorba nižších uhlovodíkov súvisí priamo so štruktúrou základného reťazca. Na základe približne rovnakých množstiev metánu a etylénu v oblasti vyšších teplôt možno predpokladať, že obidva tieto plyny sa tvoria zo spoločného medziproduktu, ktorým môže byť napríklad propylový radikál:



*Ďakujeme V Vlašičovej za vykonanie pokusov a Š. Lazorovi za technickú pomoc.*

#### ПИРОЛИЗ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

П. Дриеновски, О. Кисель

Лаборатория полимеров Словацкой академии наук,  
Братислава

Методом газовой хроматографии, применяя водород в качестве газа-носителя, изучался пиролиз атактического полипропилена. Было найдено, что при более низких температурах (до 700°) преобладающим газообразным продуктом пиролиза является пропилен, а из остальных газов, образующихся в меньших и сравнительно одинаковых количествах, наблюдалось образование метана, этана, этилена, пропана и *транс*-2-бутилена. Для больших навесок, кроме этих продуктов, были обнаружены обе формы 2-бутилена, 1-бутилен и изобутан. При более высоких температурах преобладающими продуктами пиролиза являются метан и этилен. Момент уменьшения количества образующегося пропилена с изменением температуры является одновременно началом образования ацетилена.

Ход кривых, изображающих образование отдельных продуктов в зависимости от температуры, подтверждает общепринятые положения о том, что с повышением температуры пиролиза преобладают углеводороды меньшим количеством углеродных атомов.

Было найдено, что в исследованной области температур скорость потока газа-носителя существенно не влияет на количество образующихся продуктов. В случае этилена, особенно при более низких температурах, наблюдается некоторая аномалия.

Сравнивая количества образующегося мономера в статических и динамических условиях пиролиза, сделали предположение, что образование незначительных количеств мономера в стационарных условиях связано с протеканием вторичных реакций, в которых принимает участие пропилен.

Обсуждаются возможные пути образования найденных продуктов, причем некоторое значение придается процессам изомеризации свободных макрорадикалов.

*Preložila T. Dillingerová*

## PYROLYSE DES ATAKTISCHEN POLYPROPYLENS

P. Drienovský, O. Kysel

Laboratorium für Polymere der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,  
Bratislava

Die Pyrolyse des ataktischen Polypropylens wurde mittels der Gaschromatographie untersucht, u. zw. unter Verwendung von Wasserstoff als Trägergas. Es konnte festgestellt werden, daß im Bereich niedrigerer Temperaturen (bis 700 °C) vorwiegend Propylen als Pyrolyseprodukt auftritt; von anderen Gasen, die in geringeren und annähernd gleichen Mengen entstehen, wurde die Bildung von Methan, Äthan, Äthylen, Propan und *trans*-2-Butylen beobachtet. Außer diesen Produkten wurden bei größeren Einwaagen auch beide Formen von 2-Butylen, 1-Butylen und Isobutan identifiziert. Bei höheren Temperaturen wurden Methan und Äthylen als überwiegende Pyrolyseprodukte festgestellt. Der Beginn der Verringerung der Propylenbildung infolge der Temperaturerhöhung ist zugleich der Beginn der Acetylenbildung.

Der Verlauf der Temperaturabhängigkeitskurven der Bildung einzelner Produkte bestätigt die allgemein angenommene Vorstellung, wonach mit steigender Temperatur der Pyrolyse vorwiegend Kohlenwasserstoffe mit geringerer Anzahl der Kohlenstoffatome als Produkte auftreten.

Es wurde festgestellt, daß in dem untersuchten Temperaturbereich die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases keinen wesentlichen Einfluß auf die Menge der entstehenden Produkte ausübt. Im Falle vom Äthylen wurde besonders bei niedrigeren Temperaturen eine gewisse Anomalie beobachtet.

Auf Grund des Vergleiches der unter statischen und dynamischen Pyrolysebedingungen entstehenden Monomermengen wird vorausgesetzt, daß unter stationären Bedingungen die geringen Mengen des Monomers mit dem Verlauf der sekundären Reaktionen, an welchen Propylen teilnimmt, im Zusammenhang stehen.

Abschließend wird über Bildungsmöglichkeiten nachgewiesener Pyrolyseprodukte diskutiert, und es wird dabei den Prozessen der Isomerisierung freier Makroradikale eine gewisse Bedeutung zugeschrieben.

*Preložil M. Liška*

## LITERATÚRA

1. Miller V. B., Nejman M. B., Púdiv V. S., Lafer L. I., *Vysokomolekulárnyje sojedinenija* **1**, 1696 (1959).
2. Miller V. B., Nejman M. B., Šlapnikov J. A., *Vysokomolekulárnyje sojedinenija* **1**, 1703 (1959).
3. Šlapnikov J. A., Miller V. B., Nejman M. B., Torsujeva E. S., Gromov B. A., *Vysokomolekulárnyje sojedinenija* **2**, 1409 (1960).
4. Ryšavý D., Balaban L., Slavík V., Ruža J., *Vysokomolekulárnyje sojedinenija* **3**, 1110 (1961).
5. Bresler S. E., Osminskaja A. T., Popov A. G. *Vysokomolekulárnyje sojedinenija* **2**, 130 (1960).
6. Jurjev V. S., Pravednikov A. N., Medvedev S. S., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **124**, 335 (1959).
7. Mojsejev V. D., Nejman M. B., Kriukova A. I., *Vysokomolekulárnyje sojedinenija* **1**, 1552 (1959).
8. Chloplankina M. S., Nejman M. B., Mojsejev V. D., *Plastičeskije massy* **9** (1961).
9. Wisseroth K., *Angew. Chem.* **72**, 866 (1960).
10. Madorsky S. L., *Kunststoffe* **52**, 78 (1962).
11. Madorsky S. L., Straus S., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **53**, 361 (1954).
12. Voigt J., *Kunststoffe* **51**, 314 (1961).
13. Voigt J., *Kunststoffe* **51**, 18 (1961).
14. Šingliar M., *Plynová chromatografia v praxi*, 113. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1961.
15. Fischer H., Hellwege K. H., *J. Polymer Sci.* **56**, 33 (1962).
16. Jurjev J. K., *Praktičeskije raboty po organičeskoj chimii*, Vypusk II, 53. Izdatelstvo Moskovskogo universiteta, Moskva 1957.
17. Drienovský P., Kysel O., *Chem. zvesti* **17**, 912 (1963).
18. Grassi N., *Chimija processov destrukcii polimerov* (preklad z angl.). Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva 1959.
19. Jellinek H. H. G., *Degradation of Vinyl Polymers*, 15. Academic Press, New York 1955.
20. Dudina L. A., Jenikolopjan N. S., *Vysokomolekulárnyje sojedinenija* **4**, 869 (1962).
21. Mojsejev V. D., Nejman M. B., Suskina V. I., Súkromné oznámenie.
22. Grassie N., Kerr W. W., *Trans. Faraday Soc.* **53**, 234 (1957).
23. Case L. C., Atlas J. D., *J. Polymer Sci.* **45**, 435 (1960).
24. Wall L. A., Straus S., *J. Polymer Sci.* **44**, 313 (1960).
25. Kossiakoff A., Rice F. O., *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 590 (1943).
26. Drienovský P., Kysel O., Neuvěřejnené výsledky.
27. Semenov N. N., *O nekotorych problemach chimičeskoj kinetiki i reakcionnoj sposobnosti*, 228. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1955.
28. Vojevodskij V. V., v sborníku *Voprosy chimičeskoj kinetiki, kataliza i reakcionnoj sposobnosti*, 150. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1955.
29. Slovochotova N. A., Magrupov M. A., Kargin V. A., Súkromné oznámenie.
30. Meinert R. N., *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 979 (1933).
31. Madorsky S. L., *Soc. Plast. Eng.* **17**, 665 (1961).
32. Dole M., Schnabel W., *J. Polymer Sci.* **54**, S29 (1961).

Do redakcie došlo 26. 7. 1963