

O termickej deštrukcii polystyrénu

O. KYSEL

*Laboratórium polymérov Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Navrhuje sa mechanizmus, ktorý kvalitatívne objasňuje vznik hlavných produktov termickej deštrukcie polystyrénu.

Stanovil sa výraz pre rýchlostnú konštantu reakcie tvorby styrénu z polystyrénu. Metodika rozpracovaná v tejto práci sa môže použiť na stanovenie kinetických parametrov aj iných produktov, vznikajúcich pri termickej deštrukcii rozličných polymérov, prípadne kopolymérov.

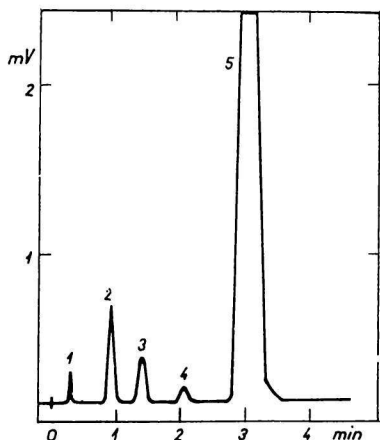
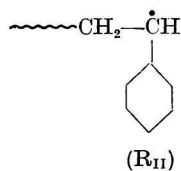
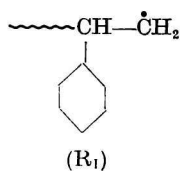
Mechanizmus termickej degradácie polystyrénu nie je doteraz presne zistený. Niektorí autori sa domnievajú, že iniciácia sa začína na koncoch polymérnych molekúl, iní tvrdia, že iniciácia prebieha na náhodnom mieste [1, 2]. Diskutabilné sú aj ďalšie stupne degradačného mechanizmu. Vychádzajúc z charakteru závislosti zmeny rýchlosti tvorby plyných produktov a zmeny molekulovej váhy polyméru od konverzie, sa usudzuje, že v teplotnej oblasti 300—400 °C deštrukcia polystyrénového reťazca prebieha na náhodnom mieste [2, 3]. Tento charakter deštrukcie môže byť zapríčinený intermolekulovým alebo intramolekulovým prenosom [4—6]. V iných prácach [2, 7—9] sa tvrdí, že spomínaný charakter deštrukcie spôsobujú tzv. slabé väzby.

Experimentálna časť

Vzorky polyméru sa pripravili nasledujúcim spôsobom: Z nefrakcionovaného polystyrénu fy Höchst Vestyron N o strednej molekulovej váhe 180 000 sa pripravil benzénový roztok, ktorý sa injekčnou striekačkou nanášal na sklo v takom množstve, aby váha vzorky po vysušení bola asi 5 mg. Vzorky sa sušili tak, že najprv sa roztok (nanesený na skle) sušil voľne na vzduchu (24 hodín) a potom sa vzorky sušili pri 110 °C a tlaku 2—3 torr do konštantnej váhy. Jednotlivé vzorky sa potom zväžili a termicky deštruovali v pyrolytickej nádobke [10] predradenej pred kolónku plynového chromatografu. Jej podstatu tvorí platinová misička vyhrievaná elektrickým prúdom. Vzorka je na tejto misičke lokalizovaná termočlánkom, údaj je ktorého registruje zapisovač.

Výsledky a diskusia

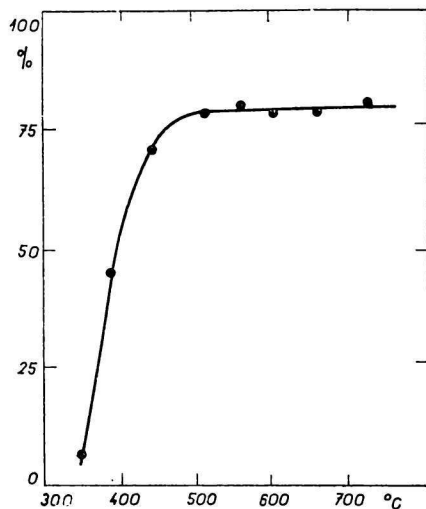
Jeden z typických chromatogramov je znázornený na obr. 1. Závislosť množstva styrénu od teploty pyrolýzy je na obr. 2. Na obr. 3 je vyjadrená závislosť množstva benzénu, toluénu a etylbenzénu od teploty pyrolýzy. Navrhujeme nasledujúci mechanizmus tvorby týchto produktov. Iniciáciou môžu vzniknúť makroradikály:



Obr. 1. Typický chromatogram produktov pyrolýzy polystyrénu.

1. plynná frakcia; 2. benzén; 3. toluén; 4. etylbenzén; 5. styrén.

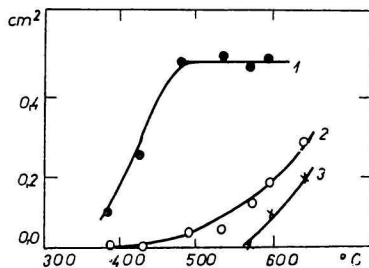
Kolónka: polymérny sebakát na rysorbe (20 %), 164 °C, prietok nosného plynu (H₂) — 78 ml/min.



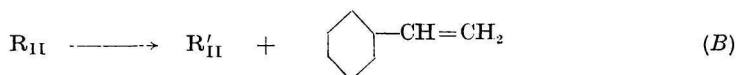
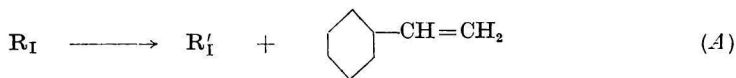
Obr. 2. Závislosť množstva styrénu od teploty pyrolýzy polystyrénu.

Obr. 3. Závislosť množstva jednotlivých produktov deštrukcie polystyrénu od teploty pyrolýzy.

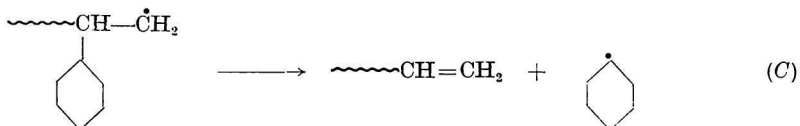
1. benzén; 2. toluén; 3. etylbenzén.



Makroradikály R_I a R_{II} sa ďalej depolymerizujú, čím vzniká monomér, t. j.

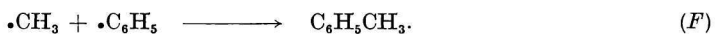
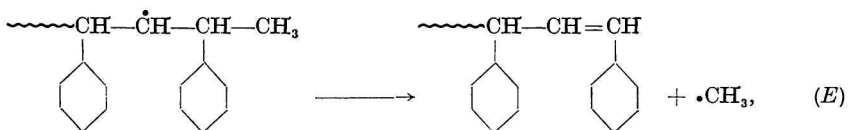
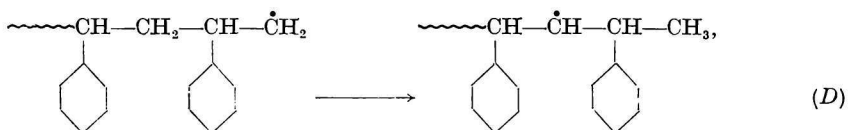


Tieto depolymerizačné reakcie sú dominujúcimi deštruktívnymi reakciami (najmä pri vyšších teplotách, keď vzniká až 80 % monoméru). Radikál R_1 sa však môže rozpadnúť aj za tvorby fenylového radikálu:

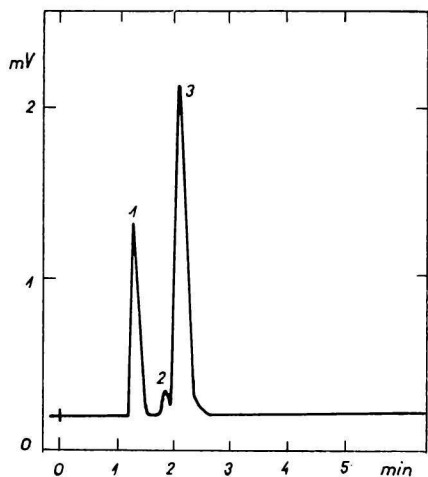


Predpokladáme, že benzén vzniká reakciou fenylového radikálu s vodíkom makromolekulového reťazca.

Pre tvorbu toluénu predpokladáme takýto mechanizmus. Makroradikál R_1 sa najprv izomerizuje a novovzniknutý radikál sa potom rozkladá, čím vzniká metylový radikál. Posledný voľný radikál rekombináciou s fenylovým radikálom tvorí toluén. Toto je možné opísať reakciami:



Pokúsime sa zdôvodniť opodstatnenosť uvedených reakcií.



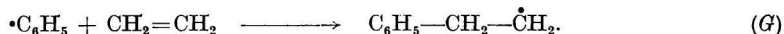
V poslednej dobe boli publikované práce, ktoré vysvetľujú mechanizmus deštrukcie polymérov izomerizačnými reakciami makroradikálov [11, 1, 12]. Predpokladá sa tiež [13], že zo sterických príčin izomerizácia radikálu prebieha ľahšie do β, γ a δ polohy než do α polohy. Z uvedeného možno usúdiť, že izo-

Obr. 4. Chromatogram produktov pyrolýzy polystyrénu.

1. metán; 2. etán; 3. etylén.

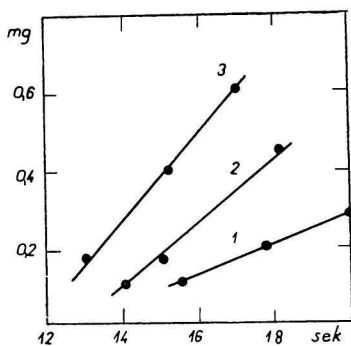
Kolónka: polypropylén na alusile (5 %), izbová teplota, prietok nosného plynu (H_2) — 85 ml/min.

merizačná reakcia (*D*) je opodstatnená. Opodstatnená je aj reakcia (*E*), pretože pri pyrolýze polystyrénu sme zistili značné množstvá metánu (obr. 4). Prítomnosť etylbenzénú možno najjednoduchšie vysvetliť reakciou fenylového radikálu s etylénom, ktorý sa zistil pri pyrolýze polystyrénu (obr. 4), t. j. reakciou



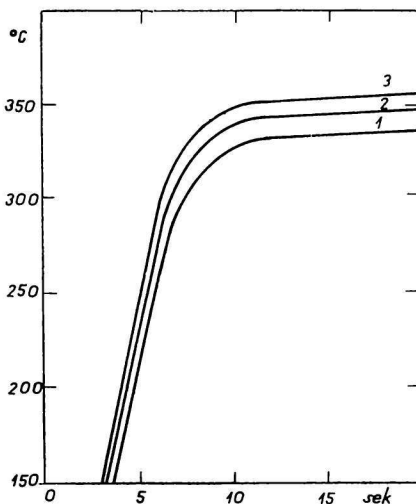
Novovzniknutý radikál odtrhnutím vodíka z makromolekuly tvorí etylbenzén. Uvedený výklad sa zdá najjednoduchšou reakčnou schémou, ktorá vedie ku kvalitatívnemu vysvetleniu produktov termického rozkladu polystyrénu.

V ďalšom sme sa zaoberali stanovením kinetických parametrov, charakterizujúcich tvorbu styrénu z polystyrénu, v teplotnej oblasti 320–360 °C. V literatúre sa obyčajne uvádzajú takéto parametre pre celkovú reakciu tvorby plynných produktov. Je zrejmé, že určenie kinetických parametrov (predovšetkým aktivačných energií) reakcií tvorby jednotlivých produktov termickej deštrukcie bolo by dôležité pre štúdium mechanizmu termického rozkladu polymérov. Napríklad porovnanie aktivačných energií, ktoré sú teoreticky navrhované [11] pre reakcie tvorby jednotlivých plynných produktov deštrukcie polypropylénu a polyetylénu, s experimentálnymi hodnotami bolo by zaiste zaujímavé. V tejto práci navrhujeme spôsob, ako určiť kinetické parametre pre ľubovoľné plynné produkty deštrukcie, v našom prípade pre styren. Postup je nasledujúci: Zistili sme závislosť množstva vznikajúceho styrénu od doby pyrolýzy (obr. 5, krivky 1 až 3). Časový priebeh teploty pyrolýzy pre jednotlivé krivky je znázornený na obr. 6. Úbytok váhy polystyrénovej vzorky vyjadruje



Obr. 5. Závislosť množstva (v % váh. pôvodnej vzorky) styrénu od doby pyrolýzy. Krivky 1, 2, 3 zodpovedajú rôznym časovým priebehom teploty pyrolýzy (obr. 6, krivky 1, 2, 3).

Obr. 6. Časový priebeh teploty pyrolýzy. Krivky 1, 2, 3 zodpovedajú rôznym priebehom teploty pyrolýzy.

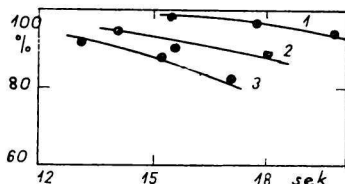


obr. 7. Tento úbytok sa stanovil metodikou rozpracovanou v [14]. Pre nízke stupne konverzie môžeme rýchlostnú konštantu reakcie tvorby styrénu z polystyrénu vyjadriť vzťahom

$$k = \frac{1}{m} \cdot \frac{dM}{dt} \quad (1)$$

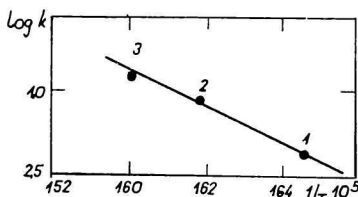
kde m = váha polymérnej vzorky,

$\frac{dM}{dt}$ = rýchlosť tvorby styrénu.



Obr. 7. Závislosť úbytku váhy (v % váh. pôvodnej vzorky) polystyrénovej vzorky od doby pyrolýzy.

Krivky 1, 2, 3 zodpovedajú príslušným krivkám na obr. 6.

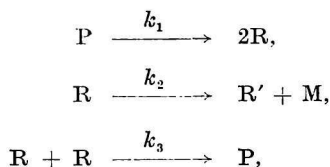


Obr. 8. Závislosť logaritmu rýchlostnej konštanty od recipročnej hodnoty absolútnej teploty.

Krivky 1, 2, 3 zodpovedajú určitým hodnotám teploty na príslušných krivkách na obr. 6.

Hodnoty m a $\frac{dM}{dt}$ možno určiť z obr. 7 a z obr. 5. Z obr. 8, ktorý znázorňuje závislosť logaritmu rýchlostnej konštanty od recipročnej hodnoty absolútnej teploty, sme stanovili hodnotu aktivačnej energie $E = 52$ kcal/mol a predexponenciálny faktor $A = 2,5 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$. V literatúre [15] sa pre celkovú reakciu tvorby plynných produktov uvádzajú tieto hodnoty kinetických parametrov: $E = 55$ kcal/mol, $A = 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

Hodnotu aktivačnej energie môžeme vypočítať, ak uvažujeme termickú deštrukciu a vznik styrénu podľa schémy



kde P = polymérna molekula,

R, R' = makroradikály,

M = monomér (styrén).

Aktivačná energia reakcie tvorby styrénu z polystyrénu sa rovná:

$$E = 1/2 E_1 + E_2 - 1/2 E_3. \quad (2)$$

Aktivačná energia depolymerizačnej reakcie (reakcie „the zip“) sa môže vypočítať podľa vzťahu

$$E_2 = \Delta H + E_{-2}, \quad (3)$$

kde ΔH = polymerizačné teplo,

E_{-2} = aktivačná energia pre reakciu rastu makroradikálu.

Hodnota $\Delta H = 16,4$ kcal/mol a $E_{-2} = 6,5$ kcal/mol [16],

takže $E_2 = 16,4 + 6,5 = 22,9$ kcal/mol,

E_3 = aktivačná energia terminačnej reakcie.

Disociačná energia potrebná na vznik dvoch radikálov z polyméru pre uvedenú schému sa rovná:

$$D_{(R-R)} = E_1 - E_3. \quad (4)$$

Ak namiesto $D_{(R-R)}$ dosadíme hodnotu 62 kcal/mol (obvykle udávanú disociačnú energiu pre väzbu C=C) a namiesto E_3 hodnotu 17 kcal/mol (hodnota E_3 je vhodná pre rozličné polyméry v rozmedzí 15–20 kcal/mol [17, 1], získame aktivačnú energiu pre termickú iniciáciu:

$$E_1 = D_{(R-R)} + E_3 = 62 + 17,0 = 79 \text{ kcal/mol.}$$

Z takto vypočítaných jednotlivých hodnôt odvodíme veličinu E :

$$E = 1/2 E_1 + E_2 - 1/2 E_3 = \frac{D_{(R-R)}}{2} + E_2 = \frac{62}{2} + 22,9 = 53,9 \text{ kcal/mol.}$$

Vzhľadom na presnosť stanovenia (± 1 kcal/mol) jednotlivých členov vchádzajúcich do výrazu pre výpočet aktivačnej energie reakcie tvorby styrénu z polystyrénu je súhlas medzi teoretickou a experimentálnou hodnotou veľmi dobrý.

О ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСТИРОЛА

О. Кысель

Лаборатория полимеров Словацкой академии наук,
Братислава

Изучался механизм термической деструкции полистирола. Для качественного объяснения главных продуктов термической деструкции предлагается относительно простая реакционная схема, причем предполагается присутствие реакций изомеризации макрорадикалов полистирола.

Был также разработан метод определения энергий активации и предэкспоненциальных множителей для реакций образования продуктов термической деструкции полимеров. Этим методом определялась константа скорости реакции образования стирола из полистирола, причем экспериментальная величина энергии активации хорошо согласуется с теоретической величиной. Аналитическое выражение для этой константы скорости следующее:

$$k = 2,5 \cdot 10^{16} \exp\left(\frac{52\,000}{RT}\right) \cdot \text{s}^{-1}$$

Preložil O. Kysel

ÜBER DIE THERMISCHE DESTRUKTION VON POLYSTYROL

O. Kyseľ

Laboratorium für Polymere der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Es wurde der Mechanismus der thermischen Destruktion von Polystyrol einem Studium unterzogen. Der Autor schlägt ein relativ einfaches Reaktionsschema vor, das die Entstehung der Hauptprodukte der thermischen Destruktion erklärt, wobei er über die Isomerisationsreaktionen des Polystyrolmakroradikals Überlegungen anstellt.

Es wurde eine Methodik für die Ermittlung der Aktivierungsenergie und der vorexponentialen Faktoren für die Reaktionen der Entstehung von Produkten der thermischen Destruktion von Polymeren ausgearbeitet. Nach dieser Methodik wurde die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von Styrol aus Polystyrol ermittelt, wobei der experimentelle Wert der Aktivierungsenergie sehr gut mit dem theoretischen Wert übereinstimmt. Der analytische Ausdruck für diese Konstante lautet wie folgt:

$$k = 2,5 \cdot 10^{16} \exp \left(\frac{52\,000}{RT} \right) \cdot \text{s}^{-1}.$$

Preložil K. Ulrich

LITERATÚRA

1. Wall L. A., Flynn J. H., *Rubber Chem. Technol.* **5**, 1157 (1962).
2. Grassie N., Kerr W. W., *Trans. Faraday Soc.* **53**, 234 (1957).
3. Gordon M., *J. Phys. Chem.* **64**, 19 (1959).
4. Simha R., Wall L. A., Blatz P. J., *J. Polymer Sci.* **6**, 39 (1951).
5. Simha R., Wall L. A., *J. Phys. Chem.* **56**, 707 (1952).
6. Wall L. A., Florin R. E., *J. Research Natl. Bur. Standards* **60**, 451 (1958).
7. Jellinek H. H. G., *Polymer Degradation Mechanisms, Natl. Bur. Standards, Circular No. 525*, 1953, str. 1.
8. Cameron G. G., Crassie N., *Polymer* **2**, 367 (1961).
9. Jellinek H. H. G., Turner K. J., *J. Polymer Sci.* **11**, 353 (1953).
10. Drienovský P., Kyseľ O., *Chem zvesti* **17**, 912 (1963).
11. Mojsejev V. D., *Plast. massy* **12**, 3 (1963).
12. Joshio Shibasaki, Hirotaro Kanbe, *Chemistry High Polymers* **21**, 71 (1964).
13. Semjonov N. N., *O nekotorych problemach chymičeskoj kinetiki i reakcionnoj sposobnosti*, 89. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1958.
14. Kyseľ O., Ďurdovič V., *Chem. zvesti* (v tlači).
15. Madorsky S. L., *J. Research Natl. Bur. Standards* **62**, 219 (1959).
16. Veselý K., *Polyreakce*, 22. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1955.
17. Madorsky S. L., Hart V. E., Straus S., Sedlak V. A., *J. Research Natl. Bur. Standards* **51**, 327 (1953).

Do redakcie došlo 16. 9. 1964

Adresa autora:

Inž. Ondrej Kyseľ, Laboratórium polymérov SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.