
EXPERIMENTÁLNA TECHNIKA

Pyrolytická nádobka pre chromatografický výskum polymérov

P. DRIENOVSKÝ, O. KYSEL

ČSAV, Laboratórium polymérov Slovenskej akadémie vied, Bratislava

Metóda plynovej chromatografie našla pomerne rýchlo široké uplatnenie vo výskume a technike výroby polymérnych materiálov. Pri jej aplikácii na analýzu polymérov najdôležitejšia je pyrolytická časť, pretože od experimentálnych podmienok pyrolýzy polyméru značne závisí charakter chromatografického spektra, tzv. pyrogramu [1—5].

Vo väčšine prípadov spôsoby uskutočnenia pyrolýzy opísané v literatúre [5—9] spočívajú v nanášaní polyméru na drôtik, ktorý sa žeraví elektrickým prúdom. Obvykle sa používa taký odporový drôt, ktorého závislosť odporu od teploty je známa. Za takýchto podmienok zvolená teplota pyrolýzy sa dosahuje prakticky okamžite (asi 0,1 sekundy), čo je z hľadiska rýchlosti privádzania vzorky do chromatografickej kolónky obzvlášť výhodné, avšak z hľadiska reprodukovateľnosti výsledkov tento spôsob je už menej vhodný. Za týchto drastických podmienok pyrolýzy určité množstvo polymérneho filmu sa „odlúpe“ od drôtika, v dôsledku čoho nie celá vzorka podľahne pyrolýze. Lepšie a dostatočne kvantitatívne presné výsledky sa dosahujú pyrolytickou nádobkou, ktorá pozostáva z miniatúrnej kremennej skúmavky, okolo ktorej je navinutý odporový drôt [3].

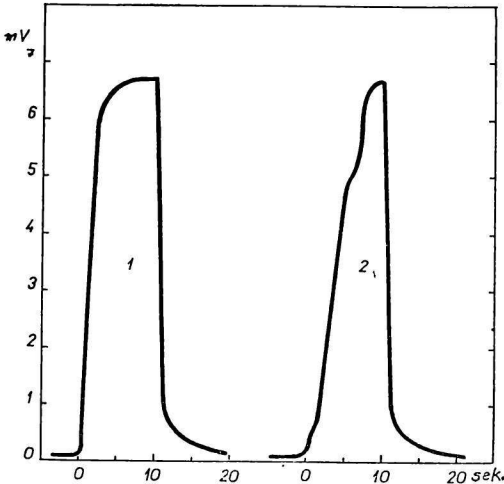
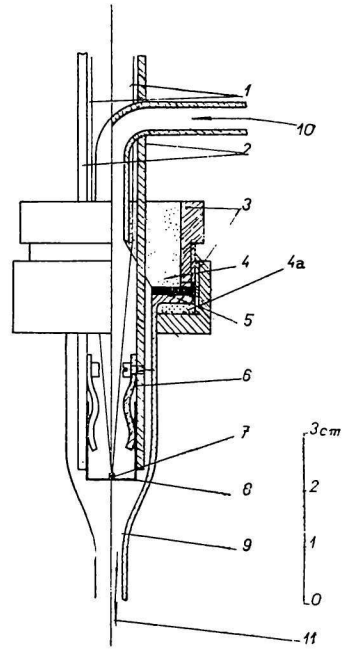
Experimentálna časť

V našom laboratóriu sa pri štúdiu pyrolýzy polymérov osvedčila pyrolytická nádobka (obr. 1). Vlastná spaľovacia mištička 8, zhotovená z platinovej fólie o hrúbke 0,1 mm a šírke 6 mm, je pripevnená pružinami 6 k medeným kontaktom 2 (prierez 10,8 mm²), ktoré sú spojené so sekundárom transformátora na 24 V. Primárne vinutie tohto transformátora je k sieti pripojené cez regulačný autotransformátor. Medené kontakty 2 s platinovou mištičkou 8 sú umiestené do teflónového uzáveru 4, ktorý je v strede matice 3. Platinová mištička je v sklenej nádobke 9, ktorej spodná zúžená časť sa gumovou hadicou pripája ku sklenej chromatografickej kolónke, zatiaľ čo horná časť je rozšírená a zabrušená a pritláča sa maticami 3 cez prechodovú gumovú fóliu 5 zaskrutkovaním k spodnej časti opracovanej mosadznej matice. V strede teflónového uzáveru 4 je sklenená trubica, ktorou vstupuje nosný plyn do pyrolytickej nádobky. Teflónovým uzáverom prechádzajú aj kontakty Pt-PtRh termočlánku 1, ktorého indikačný kontakt 7 je umiestený v prostriedku nad mištičkou.

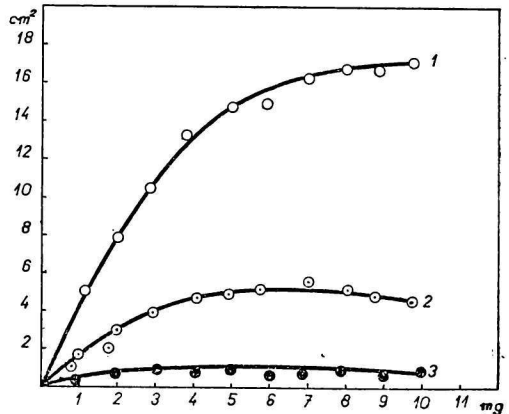
Vzorka polyméru vo forme fólie v prostriedku s otvorom pre umiestenie kontaktu termočlánku sa nanáša na mištičku. Takéto podmienky pyrolýzy umožňovali pomerne

Obr. 1. Nádobka pre pyrolýzu polymérov.

1. termočlánok Pt-PtRh; 2. medené kontakty; 3. matice; 4. teflonový uzáver; 4a. teflonová vložka; 5. gumová tesniaca fólia; 6. pružiny; 7. indikačný koniec termočlánku; 8. platinová misička; 9. sklená nádobka; 10. vstup nosného plynu; 11. vstup nosného plynu do kolónky.



Obr. 2. Časový priebeh teploty pri pyrolýze. 1. bez vzorky polyméru; 2. so vzorkou 3 mg ataktického polypropylénu. Maximum zodpovedá 680 °C.



Obr. 3. Narastanie koncentrácie vodíka, vznikajúceho pyrolýzou polystyrénu, so zväčšujúcim sa návažkom. 1. 900 °C; 2. 750 °C; 3. 440 °C. Dĺžka chromatografickej kolónky 6 m; alusil; izbová teplota; tepelnovodivostná detekcia; nosný plyn dusík; prietoková rýchlosť 60 ml/min.

presne umiestovať vzorky na jednom a tom istom mieste platinovej mištičky, čo je dôležité vzhľadom na určitú nerovnomernosť rozloženia teploty na mištičke, ktorá sa vo všeobecnosti prejavuje pri prechode elektrického prúdu odporovým drôtom o konečnej dĺžke.

Časový priebeh teploty od začiatku prechodu prúdu mištičkou sa zapisoval na zapisovači o rozsahu 10 mV. Záznam 1 na obr. 2 sa vzťahuje na časový priebeh teploty bez vzorky polyméru. Ako vidieť, zvolená teplota pyrolýzy sa dosahuje v priebehu 5 sekúnd. Záznam 2 sa vzťahuje na časový priebeh teploty so vzorkou ataktického polypropylénu o váhe 3 mg. Pozorovať na ňom jednak určitý zvlnený vzostup teploty, ktorý môže charakterizovať endotermické, resp. exotermické reakcie, uplatňujúce sa v procese pyrolýzy, jednak to, že zvolená teplota sa dosahuje až po 8 sekundách.

Umiestenie indikačného konca termočlánku v strede vrchnej strany mištičky je obzvlášť výhodné preto, lebo termočlánok lokalizuje vzorku polyméru na jednom mieste mištičky i v priebehu prvých sekúnd pyrolýzy. Je zrejmé, že prechod tepla z mištičky na vzorku polyméru je v prvých fázach pyrolýzy dobrý. Avšak v tomto počiatočnom štádiu pyrolyzovaná fólia polyméru sa roztaví a vytvorí guľôčku, čo už pri ďalšom štádiu pyrolýzy z hľadiska prechodu tepla je usporiadanie menej výhodné. Jednako možno i takýmto spôsobom dosiahnuť dobrú reprodukovateľnosť; termočlánok aj v tomto prípade lokalizuje guľôčku na jednom mieste.

Pri štúdiu kinetiky deštruktívnych procesov dôležitú úlohu má návažok vzorky. Množstvo produktov vznikajúcich pri pyrolýze nemusí lineárne narastať so zväčšujúcim sa návažkom polyméru. Na obr. 3 vidieť zmenu koncentrácie vodíka vznikajúceho pyrolýzou polystyrénu v závislosti od návažku pri rôznych teplotách. (Na osi poradnic je nanosená plocha zaznamenaného maxima v cm^2 , pričom $1 \text{ cm}^2 = 5,4 \cdot 10^{-6}$ mólov H_2 .) Z týchto kriviek vyplýva, že nielenže lineárnosť medzi návažkom a koncentráciou vodíka sa nezachováva, ale v oblasti vyšších návažkov a nižších teplôt koncentrácia vodíka dokonca prejavuje klesajúcu tendenciu. Táto nelineárnosť sa obvykle pripisuje difúznym procesom, ktoré môžu obzvlášť výrazne ovplyvňovať mechanizmus pyrolýzy pri vyšších návažkoch. Na druhej strane takýto priebeh kriviek možno využiť pri štúdiu sekundárnych procesov, prebiehajúcich pri pyrolýze, ako aj pri štúdiu difúzných procesov.

Šúhrn

Navrhuje sa pyrolytická nádobka, ktorú možno v spojení s plynovou chromatografiou použiť pri štúdiu procesov pyrolýzy a analýzy polymérnych materiálov.

ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

П. Дриеновски, О. Кисель

ЧСАН, Лаборатория полимеров Словацкой академии наук, Братислава

Предлагается пиролитическая ячейка, которую можно применить в связи с газовой хроматографией при изучении процессов пиролиза и анализа полимерных материалов.

PYROLYTISCHES GEFÄSS FÜR DIE CHROMATOGRAPHISCHE FORSCHUNG
VON POLYMEREN

P. Drienovský, O. Kyseľ

ČSAV, Laboratorium für Polymere der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Es wurde ein pyrolytisches Gefäß vorgeschlagen, das man in Verbindung mit der Gaschromatographie beim Studium von Prozessen der Pyrolyse und Analyse von polymeren Materialien benutzen kann.

LITERATÚRA

1. Ettre K., Váradi P. F., *Anal. Chem.* **35**, 69 (1963).
2. Ettre K., Váradi P. F., *Anal. Chem.* **34**, 752 (1962).
3. Lehmann F. A., Brauer G. M., Holland P. D., *Anal. Chem.* **33**, 673 (1961).
4. Voigt J., *Kunststoffe* **51**, 18 (1961).
5. Voigt J., *Kunststoffe* **51**, 314 (1961).
6. Mlejnek O., *Chem. průmysl* **36**, 604 (1961).
7. Janák J., *Nature* **185**, 684 (1960).
8. Vassallo D. A., *Anal. Chem.* **33**, 1823 (1961).
9. Lehrle R. S., Robb J. C., *Nature* **183**, 1671 (1959).

Do redakcie došlo 20. 6. 1963

*Adresa autorov:**Inž. Peter Drienovský, C. Sc., inž. Ondrej Kyseľ, ČSAV, Laboratorium polymérov
SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.*