

О. КИРРЕТ, Айли КОГЕРМАН, Марет КРУЛЛЬ,
Эха УРБАС, И. БРЕУСОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ШЕРСТИ С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ И ПОЛИСТИРОЛОМ

O. KIRRET, Aili KOGERMAN, Maret KRULL, Eha URBAS, I. BREUSSOVA. POLÜAKROÜLNITRIILI
VOI POLÜSTÜROOLI JA VILLA KOPOLÜMEERIDE PÜROLÜÜSI PRODUKTIDE ANALÜÜS

O. KIRRET, Aili KOGERMAN, Maret KRULL, Eha URBAS, I. BREUSSOVA. ANALYSIS OF PYRO-
LYSIS PRODUCTS OF CO-POLYMERS OF WOOL WITH POLYACRYLONITRILE OR POLY-
STYROLE

Одним из перспективных методов анализа полимеров является пироли-
тическая газовая хроматография (ПГХ): полимерное соединение подвер-
гается термической деструкции в специальном устройстве (пиролиза-
торе), образующиеся летучие продукты анализируются хроматографи-
чески. ПГХ, при которой исследуемую полимерную систему характери-
зует спектр летучих продуктов пиролиза, используется в основном для
быстрой идентификации полимеров [1], количественного анализа сополи-
меров [2] и характеристики действия ингибиторов горения и термической
деструкции [3].

В данной работе с помощью ПГХ исследовались привитые сополи-
меры шерсти, содержащие цепи полиакрилонитрила (ПАН) и полисти-
рола (ПСТ).

Методика. Пиролиз образцов шерсти (0,5—2,0 мг) проводился в спе-
циальном реакторе печного типа [4] в течение 12 сек в токе инертного
газа гелия. Продукты анализировались на хроматографе УХ-1 в колон-
ках с активированным углем (СО и СО₂) и полиэтиленгликолем 1500
на хромосорбе Р.

Синильная кислота в продуктах пиролиза определялась в колонке
инертон АШ с 5%-ным диметилсульфоланом хроматографа Перкин-
Эльмер 900.

Обсуждение результатов. На рис. 1 приведены пирограммы образцов
исходной шерсти, ПАН, ПСТ и привитых сополимеров шерсти с ПАН и
ПСТ. Все они имеют характерный для данного материала контур, следо-
вательно, методику ПГХ, применяемую для идентификации различных
полимеров и статистических сополимеров, можно использовать и для
идентификации привитых сополимеров.

В реальных условиях материалы в ходе эксплуатации подвергаются
разовым термическим перегрузкам, поэтому их создателей всегда инте-
ресует состав летучих продуктов термической деструкции и особенно
содержание вредных для человека летучих веществ.

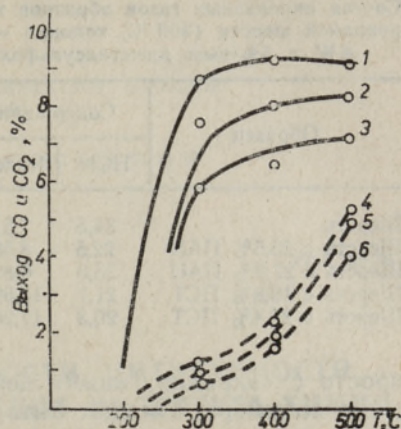
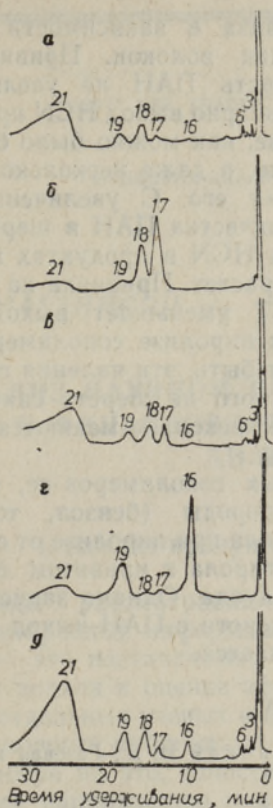


Рис. 2. Зависимость выхода CO (—) и CO₂ (---) от температуры пиролиза и химического состава волокна: 1 — исходная шерсть, 2 — привитый сополимер шерсти с ПАН, 3 — привитый сополимер шерсти с ПСТ, 4 — исходная шерсть, 5 — привитый сополимер шерсти с ПАН, 6 — привитый сополимер шерсти с ПСТ.

Рис. 1. Пирограммы продуктов пиролиза (при 500 °C в колонке с полиэтиленгликолем 1500/хромсорб Р): 1 — шерсть, 2 — ПАН, 3 — шерсть + ПАН, 4 — ПАН, 5 — шерсть + ПСТ, 6 — ПСТ.

В работе прежде всего определялся выход CO и CO₂ в зависимости от температуры пиролиза и состава волокна (рис. 2). Пиролиз исходной шерсти начинается при температуре ниже 200 °C с выделением CO₂, немного выше 200° в продуктах пиролиза появляется и CO. С повышением температуры выход CO и CO₂ увеличивается, но образование CO и CO₂ имеет, вероятно, разные механизмы. Прививка на шерсть синтетических полимеров (ПАН и ПСТ) несколько повышает температуру начала выделения газовых продуктов термической деструкции и несколько уменьшает выход их.

В продуктах термического разложения азотсодержащих полимеров и волокон всегда появляется синильная кислота. На рис. 3 дано содержание HCN в продуктах пи-

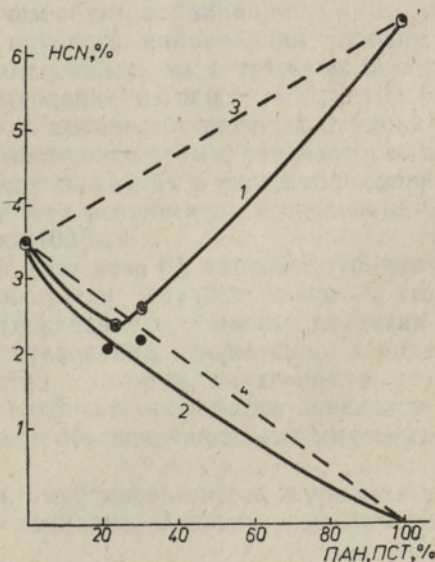


Рис. 3. Зависимость выхода HCN от состава привитого сополимера. 1 — в случае привитого сополимера шерсти с ПАН, 2 — в случае привитого сополимера шерсти с ПСТ, 3 — теоретический при пиролизе шерсти с ПАН, 4 — теоретический при пиролизе шерсти с ПСТ.

Состав пиролизных газов образцов модифицированной шерсти (900 °С, колонка — инертон АW с 5%-ным диметилсульфоланом)

Образец	Содержание, мг/г		
	HCN	бензол	толуол
Шерсть	34,5	7,51	12,70
Шерсть с 23,6% ПАН	22,5	8,58	8,58
Шерсть с 27,8% ПАН	28,0	6,89	8,49
Шерсть с 19,8% ПСТ	21,7	13,59	18,12
Шерсть с 29,4% ПСТ	20,3	17,26	18,44

ролиза в зависимости от состава волокон. Прививка на шерсть ПАН не увеличивает линейно выход HCN при пиролизе, как можно было бы ожидать, а даже несколько уменьшает его. С увеличением же количества ПАН в шерсти выход HCN в продуктах пиролиза растет. Прививка на шерсть ПСТ уменьшает выход HCN при пиролизе сополимера. Может быть, эти явления связаны

просто с «экранирующим» действием привитого на шерсть синтетического полимера, а может быть, при прививке несколько меняются химическая структура и химические группы шерсти.

В продуктах пиролиза шерсти и привитых сополимеров ее, естественно, содержатся ароматические углеводороды (бензол, толуол). В таблице показана зависимость выхода бензола при пиролизе от состава сополимера. Чем больше количество полистирола в привитом сополимере, тем значительнее выход бензола и толуола. Однако зависимость эта не линейна; в привитых сополимерах шерсти с ПАН выход ароматических углеводородов при пиролизе уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березкин В. Г., Алишоев В. Ар., Немировская И. Б., Газовая хроматография в химии полимеров. М., 1972.
2. Voight, J., Kunststoffe, 54, 2 (1963).
3. Hoffmann, P., Vortrag des SVCC-Symposium «Hochveredlung 1970» von 18.—20. 03. 1970. Zürich.
4. Киррет О. Г., Кюллик Э. А., Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат. и техн. н., 13, № 1, 15 (1964).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
15/IX 1977